

Tesis Doctoral

Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol

Franceschini, Esteban Andrés

2012

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Franceschini, Esteban Andrés. (2012). Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Franceschini, Esteban Andrés. "Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Esteban Andrés Franceschini

Director de tesis:

Horacio R. Corti

Consejero de estudios:

Ernesto J. Marceca

Lugar de trabajo:

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Departamento de Física de la Materia Condensada

Buenos Aires, 2012

Ningún hombre es en sí
Equiparable a una isla;
Todo hombre es un pedazo del continente,
Una parte de tierra firme;
Si el mar llevara lejos un terrón,
Europa perdería
Como si fuera un promontorio.
Como si se llevara una casa solariega
De tus amigos o la tuya propia.
La muerte de cualquier hombre me disminuye,
Porque soy una parte de la humanidad.
Por eso no preguntes nunca
Por quién doblan las campanas,
Están doblando por ti.
J.D.

Agradecimientos

Quiero dejar mi sincero agradecimiento a todas aquellos que hicieron posible este trabajo de tesis:

Al CONICET y MINCyT, por las becas de doctorado.

CNEA, por brindarme el espacio para realizar el trabajo de tesis.

A mi director, el Dr. Horacio Corti, por la autonomía que me dio en el trabajo, y por haber sabido orientarme.

Al Dr. Gabriel Planes por la orientación, por el tiempo que me dedicó.

A mi consejero de estudios el Dr. Ernesto Marceca.

A los doctores Ernesto Gonzalez, Gabriel Gordillo y Adriana Serquis por haber aceptado ser jurado de mi tesis.

A mis compañeros de laboratorio y oficina de la CNEA Fede, Lili, Graciela, Fogo Mariano y Marily

A mis compañeros de docencia en el DQIAQF, por cubrirme cuando hizo falta y por la buena onda.

A Paula, Julian, Jose, Melisa, y todo el resto de la gente del DQIAQF-INQUIMAE (investigadores, docentes y no docentes) por haber estado siempre dispuestos a dar una mano.

Galo, Andy Zelcer, Cecilia Fuertes, Élide Hermida, Gabriela Leyva, Lucila Mendez de Leo, Patricia Bozzano, Pablo Levy Federico Williams, Matias Jobbago, Pedro Aramendia, Lelia dicelio, y a la gente del CMA: Lía Pietrasanta, Silvio Ludueña y Claudia Marchi por su excelente trabajo

Eliseo por su dedicación y paciencia.

A mi familia.

Vanesa, Anabel, Jimena, Yamile, VickyB, VickyA, Carla.

Flor, Agus, Laucha, Nahuel, Toty y la 13Ranchos. Clara y flia. Por el apoyo y los buenos momentos

Laura Japas, Alberto Regazzoni, Daniel Laria, Dolores Elola, Javier Rodriguez, Martin Mirenda por las charlas de pasillo y el aliento que me dieron siempre.

A los que se fueron pero siempre van a estar

Índice

Publicaciones	6
Presentaciones a Congresos	7
Resumen	11
Abstract	12
Índice de Figuras	13
Índice de tablas	20
Nomenclatura	21
Acrónimos	21
Símbolos	23

Capítulo 1. Introducción y antecedentes

1. Introducción General	26
1.1. Generalidades	26
1.2. Principio de funcionamiento	28
1.3. Componentes de una DMFC	29
1.4. Oxidación de metanol. Proceso anódico	32
Desarrollo histórico de los catalizadores para la electro-oxidación de metanol	33
1.5. Catalizadores de Pt/Ru	37
1.6. Reacción de reducción de oxígeno. Proceso catódico	38
Catalizadores para la electro-reducción de oxígeno	38
1.7. Conjunto membrana electrodo	40
1.8. Zona de tres fases	42
2. Antecedentes en catálisis y síntesis de catalizadores	43
2.1. Físico-química de catalizadores	43
Relación estructura / actividad	43
Efecto del tamaño de partícula	44
Efecto del plano cristalino	45
Vías para la obtención de catalizadores de alta área	47
2.2. Métodos de síntesis de catalizadores	48
Métodos de síntesis de catalizadores convencionales soportados en carbón	48
Síntesis electroquímica	50
2.3. Métodos de síntesis de nano-estructuras no soportadas de platino	51
Síntesis basada en plantillas	52
Plantillas duras	52
Plantillas blandas	53

Surfactantes	53
Copolímeros bloque	55
Control de tamaño de poro	58
Motivación	61
Referencias	62

Capítulo 2. Parte experimental

1. Caracterización estructural de catalizadores	71
Difracción de rayos X	71
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	72
Microscopía electrónica de barrido	74
Espectroscopía de análisis dispersivo de rayos X	76
Microscopías por barrido de sondas	76
Difracción de rayos X a bajos ángulos e incidencia rasante	79
Reflectometría de rayos X	84
2. Caracterización electroquímica de catalizadores	86
2.1. Celdas y equipamiento electroquímico	86
2.2. Síntesis de catalizadores mesoporosos de platino	90
Moldeado por Brij 56 [®]	90
Moldeado por Pluronic F127 [®]	90
Síntesis de carbón con estructura jerárquica de poro	91
Electrodeposición sobre soportes carbonosos	92
3. Caracterización electroquímica de catalizadores	92
3.1. Análisis de oxidación de metanol	92
Cronoamperometría de oxidación de metanol	92
3.2. Voltametría cíclica	92
3.2.1. Área electroquímica, Adsorción/desorción de H ₂	92
3.2.2. Área electroquímica, Stripping de CO	93
4. Oxidación de metanol	93
Energía de activación	93
Espectrometría electroquímica diferencial de masas	94
5. Análisis de reducción de oxígeno	95
5.1. Análisis de electrodo de disco rotante	95
Análisis de Tafel para la reducción de oxígeno	99
Análisis por electrodo de anillo/disco rotante	100
5.2. Construcción de conjunto membrana electrodo	103
5.3. Prueba en celda de conjuntos membrana electrodo	103
Referencias	105

Capítulo 3. Catalizadores mesoporosos vía Brij 56[®]

1. Objetivos	108
2. Introducción	108
3. Experimental	108
3.1. Síntesis de catalizadores mesoporosos vía Brij 56 [®]	108
3.2. Caracterización de catalizadores mesoporosos vía Brij 56 [®]	109
Caracterización estructural	109
Caracterización electroquímica	114
4. Conclusiones de la sección	118
Construcción del electrodo mesoporoso difusor de gases	119
5. Introducción	119
6. Experimental	119
Síntesis del catalizador mesoporoso/carbón jerárquico	119
7. Caracterización	120
7.1. Carbón con estructura jerárquica de poros	120
7.2. Catalizador mesoporoso/carbón jerárquico	121
Caracterización estructural	121
Caracterización electroquímica	125
8. Conclusiones de la sección	126
9. Conclusiones generales del capítulo	127
Referencias	128

Capítulo 4. Catalizadores mesoporosos vía Pluronic F127[®]

1. Objetivos	130
2. Introducción	130
3. Experimental	131
3.1. Síntesis de catalizadores mesoporosos vía Pluronic F127 [®]	131
3.2. Caracterización de catalizadores mesoporosos vía Pluronic F127 [®]	133
3.2.1. Caracterización estructural	133
Espectroscopía dispersiva de rayos X	133
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	134
Microscopía de barrido electrónico	137
Microscopía de barrido electrónico de alta resolución	138
Scattering de rayos X de bajo ángulo	140
Microscopía de efecto túnel	142
Difracción de rayos X	143
4. Conclusiones de la caracterización estructural	145
Referencias	145

Capítulo 5. Caracterización electroquímica de platino mesoporoso

1. Objetivos	149
2. Introducción	149
3. Resultados	150
3.1. Caracterización electroquímica de catalizadores mesoporosos vía F127 [®]	150
Área electroquímica, adsorción/desorción de H ₂	151
Análisis de reacción de reducción de oxígeno por electrodo de disco rotante	152
Análisis de reacción de reducción de oxígeno por electrodo de anillo/disco rotante	154
Análisis de la reacción de oxidación de metanol por DEMS	158
Energía de activación	160
4. Comparación de catalizadores de platino mesoporoso obtenidos vía Brij 56 [®] y vía Pluronic F127 [®]	162
5. Conclusiones	165
Referencias	166

Capítulo 6. Caracterización electroquímica de aleaciones de platino/rutenio mesoporoso

1. Objetivos	169
2. Introducción	169
3. Resultados	170
3.1. Caracterización electroquímica	170
Área superficial electroquímica	170
Análisis de la oxidación de metanol	170
Área electroquímica. Comparación entre métodos	171
Análisis cronoamperométrico	173
Análisis de Tafel	176
Energía de activación	177
Espectroscopía electroquímica diferencial de masas	178
4. Conclusiones	180
Referencias	180

Capítulo 7. Construcción y caracterización de conjuntos membrana electrodo

1. Objetivos	183
2. Introducción	183
3. Resultados	184
Caracterización de los soportes de electrodeposición	184
4. Síntesis de catalizadores	185
5. Caracterización de los electrodos difusores de gases	186
5.1. Caracterización estructural	186
5.2. Caracterización electroquímica	190
Construcción de conjuntos membrana electrodo	190

5.3. Catalizador mesoporoso de platino_____	190
Pruebas preliminares en condiciones de celda de combustible H ₂ /O ₂ _____	190
5.4. Catalizador mesoporoso de platino/rutenio_____	192
Pruebas preliminares en condiciones de celda de combustible de metanol_____	192
6. Conclusiones_____	194
Referencias_____	194
Conclusiones Generales_____	196
Perspectivas_____	199

Los trabajos de esta tesis dieron lugar a presentaciones en distintos congresos locales y regionales y publicaciones en revistas indexadas.

Publicaciones

1)

ELASTIC PROPERTIES OF NAFION, PBI AND POLY [2,5-BENZIMIDAZOLE] (ABPBI) MEMBRANES DETERMINED BY AFM TIP NANO-INDENTATION

Esteban A. Franceschini, Horacio R. Corti

J. Power Sources. 2009. 188, 379-386

2)

ELECTRODEPOSITED PLATINUM CATALYSTS OVER HIERARCHICAL CARBON MONOLITHIC SUPPORT

Mariano M. Bruno, Esteban A. Franceschini, Gabriel A. Planes, Horacio R. Corti.

J. Appl. Electrochem. 2010. 40. 257 - 263

3)

CHARACTERIZATION OF AN ANIONIC EXCHANGE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL ALKALINE FUEL CELLS

Graciela Abuin, Patrick Nonjola, Esteban A. Franceschini, Mkhulu Mathe, Horacio R. Corti.

Int. J. Hydrogen Energy. 2010. 35 . 5849 - 5854

4)

MESOPOROUS PT AND PT/RU ALLOY FOR METANOL OXIDATION IN FUEL CELLS.

Esteban A. Franceschini, Gabriel A. Planes, Galo J. A. A. Soler Illia, Horacio R. Corti.

J. Power Sources. 2011. 196, 1723-1729

5)

ELECTRODEPOSITED MESOPOROUS PLATINUM CATALYSTS OVER HIERARCHICAL CARBON MONOLITHIC SUPPORT AS ANODE IN SMALL PEM FUEL CELLS

Mariano M. Bruno, Esteban A. Franceschini, Federico A. Viva, Yohann R.J. Thomas, Horacio R. Corti.

Int. J. Hydrogen Energy. 2012. 37, 14911-14919

6)

MESOPOROUS PT ELECTROCATALYST FOR METHANOL TOLERANT CATHODES OF DMFC

Esteban A. Franceschini, Mariano M. Bruno, Federico A. Viva, Federico J. Williams, Matías Jobbágy, Horacio R. Corti.

Electrochim. Acta 2012, 71, 173-180.

7)

HIGH ACTIVITY MESOPOROUS Pt/RU CATALYSTS FOR METHANOL OXIDATION

Esteban A. Franceschini, Mariano M. Bruno, Federico J. Williams, Federico A. Viva and Horacio R. Corti.

J. Power sources.

Estado: Enviado.

8)

CHARACTERIZATION OF QUATERNIZED POLYSULFONE MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL ALKALINE FUEL CELLS

Graciela C. Abuin, Esteban A. Franceschini, Patrick Nonjola, Mkhulu K. Mathe, Horacio R. Corti

Estado: En preparación.

Asistencia y Presentaciones a Congresos

1)

Asistencia al congreso 10° SMALL FUEL CELLS –For Portable and Military Utilizations-.

Lugar: Atlanta – Georgia – EE.UU.

Fecha: Mayo 01 – Mayo 2 – 2008.

2)

Participación en la 8° Conferencia NanoCNEA presentando el poster titulado “CATALIZADORES MESO-ESTRUCTURADOS PARA LA OXIDACIÓN DE METANOL EN CELDAS DE COMBUSTIBLES DE METANOL DIRECTO”.

Esteban A. Franceschini, Horacio R. Corti.

Lugar: Bariloche – Rio Negro – Argentina.

Fecha: Mayo 15 – Mayo 17 – 2008.

3)

Asistencia al LAWEM08 (1° Latin American Workshop on Electron Microscopy)

Lugar: Buenos Aires – Argentina

Fecha: Junio 30 – Julio 1 – 2008

4, 5)

Participación en la 5° Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell (IWHFC) presentando los posters titulados:

“THICKNESS EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES AND WATER / ALCOHOL UPTAKE IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS MEMBRANES”.

Esteban A. Franceschini, Liliana Diaz, Graciela Abuin, Federico Izraelevitch, Horacio R. Corti.

“APLICACIÓN DE MATERIALES ESTRUCTURADOS COMO CATALIZADORES, SOPORTES Y CAPA DE DIFUSIÓN DE GASES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM”.

Esteban A. Franceschini, Yohann Thomas, Mariano Bruno, Horacio R. Corti.

Lugar: Ubatuba – San Pablo – Brasil.

Fecha: Diciembre 7 – Diciembre 10 – 2008.

6)

Participación en la 1º “US – Argentina Workshop on Nanomaterials” presentando el poster titulado “INTEGRATION OF MESOSTRUCTURED CATALYSTS TO C-MEMS FOR APPLICATIONS IN PEM FUEL CELLS”.

Esteban A. Franceschini, Yohann Thomas, Mariano Bruno, Gabriel Planes, Horacio R. Corti.

Lugar: San Carlos de Bariloche – Rio Negro – Argentina.

Fecha: Marzo 15 – Marzo 17 – 2009.

7, 8)

Participación en el 16º Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica presentando los posters titulados:

INTEGRACION CAPA DIFUSORA-CATALIZADOR PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM ALIMENTADAS CON METANOL

Mariano M. Bruno, Esteban A. Franceschini, Gabriel A. Planes, Horacio R Corti.

PROPIEDADES ELÁSTICAS DE MEMBRANAS DE NAFION, PBI Y POLI [2,5-BENZIMIDAZOL] (ABPBI) DETERMINADAS POR NANOINDENTACIÓN CON PUNTAS DE AFM

Franceschini, Esteban A. y Corti, Horacio R.

Lugar: Salta – Argentina.

Fecha: Mayo 18 – Mayo 21 – 2009.

9, 10)

Participación en el HYFUSEN presentando los posters titulados:

CHARACTERIZATION OF ANIONIC-EXCHANGE MEMBRANES FOR DIRECT ALCOHOL ALKALINE FUEL CELLS.

Graciela C. Abuin, Patrick Nonjola, Esteban A. Franceschini, Federico H. Izraelevitch, Mkhulu K. Mathe y Horacio R. Corti

SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS INTEGRADOS PARA SU APLICACIÓN COMO ANODOS EN MICROCELAS DE COMBUSTIBLE PEM

Bruno M. M. , Franceschini E. A., Planes G. A., Corti H. R.

Lugar: San Juan – Argentina

Fecha: junio 8 – junio 12 – 2009

11, 12)

Participación en las IV Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno presentando los posters titulados:

INTEGRACIÓN DE CATALIZADORES MESOESTRUCTURADOS A C-MEMs PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM.

Yohann Thomas, Esteban Franceschini, Mariano Bruno, Federico Viva, Matias Lozano, Gabriel Planes, Horacio Corti

PROPIEDADES DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE ÁCIDAS Y ALCALINAS DE ALCOHOL DIRECTO.

Graciela C. Abuin, Liliana A. Díaz, Patrick Nonjola, Esteban A. Franceschini, Federico H. Izraelevitch, Mauricio Günther, Mkhulu K. Mathe y Horacio R. Corti

Lugar: Santiago de Chile - Chile

Fecha: Octubre 7 – Octubre 9 - 2009

13)

Participación en la 10° Conferencia NanoCNEA presentando el poster titulado “INTEGRACION DE CATALIZADORES A SOPORTES CARBONOSOS MESOESTRUCTURADOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM”.

Esteban A. Franceschini, Yohann Thomas, Federico Viva, Mariano Bruno, Gabriel Planes, Horacio R. Corti.

Lugar: Bariloche – Rio Negro – Argentina.

Fecha: Mayo 11 – Mayo 14 – 2010.

14)

Participación en el 17° Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica presentando el poster titulado “CATALIZADORES MESOPOROSOS DE ALEACIONES PLATINO RUTENIO PARA LA ELECTROOXIDACION DE METANOL”

Franceschini, Esteban A., Bruno, M. Mariano, Viva, Federico A., Corti, Horacio.

Lugar: Córdoba – Argentina.

Fecha: Mayo 3 – Mayo 6 – 2011.

15, 16)

Participación en el cuarto Congreso Nacional tercer Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía presentando el poster titulado:

CATALIZADORES MESOPOROSOS DE PLATINO PARA LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Esteban A. Franceschini, Mariano A. Bruno, Federico A. Viva, Federico J. Williams, Matías Jobbágy, Horacio R. Corti

Participando también con la presentación oral:

CATALIZADORES MESOPOROSOS DE PLATINO PARA LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Esteban A. Franceschini, Mariano A. Bruno, Federico A. Viva, Federico J. Williams, Matías Jobbágy, Horacio R. Corti

Disertante: Esteban A. Franceschini

Lugar: Mar del Plata, Argentina

Fecha: Junio 6 – Junio 9 – 2011

17)

Participación en el 2° Congreso Argentino de Microscopía SAMIC 2012 presentando el poster titulado: PROPIEDADES ELÁSTICAS DE MEMBRANAS DE NAFION, PBI Y POLI [2,5-BENZIMIDAZOL] (ABPBI) DETERMINADAS POR NANOINDENTACIÓN CON PUNTAS DE AFM

Esteban A. Franceschini, y Horacio R. Corti

Lugar: San Martin, Buenos Aires, Argentina

Fecha: Abril 18 – Abril 20 – 2012

18)

Participación en el 6° International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells presentando el poster titulado: MESOPOROUS MATERIALS FOR DIRECT METHANOL PEM MICRO FUEL CELLS.

H. Corti, E.A. Franceschini, F.A. Viva, M.M. Bruno, Y.R.J. THOMAS

Lugar: Campinas, San Pablo, Brasil

Fecha: Octubre 3 – octubre 5 – 2012

Resumen

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) alimentadas con metanol directo (DMPEM) utilizan en la actualidad como catalizadores catódico y anódico, platino y aleaciones platino/rutenio, respectivamente. Los catalizadores comerciales utilizados, están compuestos por nanopartículas de estos metales soportadas sobre partículas de carbón Vulcan XC72[®]. Estos catalizadores soportados presentan un bajo aprovechamiento del platino debido a que, para obtener una alta área electroquímicamente activa, se requiere la utilización de una gran cantidad de catalizador. La electrodeposición de platino y sus aleaciones con rutenio puede ser utilizada como método para obtener capas catalíticas de bajo espesor, mejorando el aprovechamiento del platino, mientras que la utilización de nanomoldes permite obtener una alta área electroquímicamente activa.

En una primera etapa se consiguió sintetizar catalizadores mesoporosos utilizando como nanomolde un cristal líquido formado por un surfactante comercial, Brij 56[®] y un copolímero bloque comercial, Pluronic F127[®]. Estas síntesis mostraron ser reproducibles en diferentes soportes de electrodeposición. El diámetro de poro obtenido con la utilización del Brij 56[®] (entre 2,5 – 3 nm) podría dificultar el flujo del combustible y los productos de reacción dentro de los poros. Por esta razón, se sintetizaron luego catalizadores de Pt puro y cuatro aleaciones de Pt/Ru con concentración creciente de Ru utilizando como nanomolde el copolímero bloque comercial Pluronic F127[®] (tamaño de poro 8-10 nm). Los catalizadores obtenidos muestran una estructura estable y reproducible. Estos catalizadores mesoporosos de Pt exhiben un alto grado de conversión de oxígeno hacia la formación de H₂O, es decir, una baja producción de H₂O₂, un producto secundario no deseado en el cátodo de pilas de combustible PEM. La caracterización electroquímica de las aleaciones de Pt/Ru demuestra que estos catalizadores tienen una alta actividad para la reacción de oxidación de metanol, que podría atribuirse a una distribución de tamaño de poro, la cual mejoraría el transporte de masa desde / hacia el área electroactiva.

Una vez caracterizados, los catalizadores se ensayaron en lo que respecta a su integración en un prototipo de DMFC. Para ello primero se prepararon capas de catalizadores mesoporosos de Pt/Ru sobre carbón con estructura jerárquica de poros y tela de carbón comercial utilizando el copolímero de bloque, Pluronic F127[®], como plantilla. La integración de materiales estructurados muestra un mejor rendimiento en experimentos de celdas de combustible de metanol/O₂, alcanzando una potencia máxima de 8,9 mW·mg Pt⁻¹cm⁻² a 25 °C (~5 % mayor en comparación con materiales comerciales).

En resumen, todos estos resultados indican claramente que el catalizador mesoporoso soportado sobre carbón con estructura jerárquica de poros es un sistema integrado capa difusora de gases / soporte de catalizador prometedor que podría contribuir a la miniaturización de celdas de combustibles para aplicaciones portátiles.

Palabras clave: DMFC, Catalizador Mesoporoso, Electrodeposición, Oxidación de Metanol, Reducción de Oxígeno.

Physical-chemistry of materials for PEM fuel cells feeded with methanol

Abstract

The proton exchange membrane (PEM) fuel cells fed with direct methanol (DMPEM) currently uses as cathode and anode catalysts, platinum and platinum / ruthenium alloys, respectively. The commercial catalysts used consist of metal nanoparticles supported on Vulcan XC72[®] carbon particles. These supported catalysts have low platinum utilization because, large amount of catalyst is required for obtaining high electrochemically active area. The electrodeposition of platinum and platinum / ruthenium alloys can be used as a method to obtain low thickness catalytic layers, improving the utilization of platinum, while the use of nano-templates allows high electrochemically active area.

In a first stage, the synthesis of mesoporous catalysts using a liquid crystal consisting of a commercial surfactant, Brij 56[®] and a commercial block copolymer Pluronic F127[®] as nano-template was accomplished. These syntheses were shown to be reproducible in different electrodeposition supports. The pore diameter obtained with the use of Brij 56[®] (from 2.5 to 3 nm) could restrict the flow of fuel and reaction products within the pores. For this reason, pure Pt catalysts and four alloys of Pt / Ru with increasing Ru concentration nano-template using as the commercial block copolymer Pluronic F127[®] were synthesized (pore size 8-10 nm). The catalysts obtained show a reproducible and stable structure. These mesoporous Pt catalysts exhibit a high oxygen to H₂O conversion degree, that is low H₂O₂ production, an undesired secondary product in the cathode of PEM fuel cells. The electrochemical characterization shows that these mesoporous catalysts have a high activity for methanol oxidation reaction, which could be attributed to a distribution of pore size which could improve the mass transport from/to the electroactive area.

Once characterized, the catalysts were tested for integration into a DMFC prototype. Catalytic layers of mesoporous Pt/Ru were prepared on mesoporous carbon with hierarchical pore structure and commercial carbon cloth using the commercial block copolymer, Pluronic F127[®] as nanotemplate. The integration of structured materials results in a better performance in methanol/O₂ fuel cells, reaching a maximum power of 8.9 mW·mg Pt⁻¹cm⁻² at 25 °C (~ 5% higher compared with commercial materials). In summary, these results clearly indicate that the mesoporous catalyst supported on carbon with hierarchical pore structure is a promising integrated gas diffusion layer/catalyst support which could contribute to miniaturization of fuel cells for portable applications.

Keywords: DMFC, mesoporous catalyst, Electrodeposition, methanol oxidation, oxygen reduction.

Índice de Figuras

Figura 1.1: Batería de Gas de Grove	26
Figura 1.2: Densidad de energía volumétrica y gravimétrica para diferentes tecnologías de almacenamiento/generación de energía	28
Figura 1.3: Detalle de los componentes de una DMFC	29
Figura 1.4: a. Estructura química del Nafion [®] , b. esquema de la estructura micelar de la membrana de Nafion [®]	30
Figura 1.5: Estructuras de diferentes polímeros de base polibenzoimidazol	31
Figura 1.6:a. Esquema de la interfaz membrana/capa catalítica donde se muestra la conducción mixta iónica/electrónica. b. Micrografía SEM de corte transversal de conjunto membrana electrodo	31
Figura 1.7: Micrografías SEM de: a. Tela de carbón comercial. b. Papel Toray [®] comercial	32
Figura 1.8: Actividad de electro-oxidación de metanol vs el radio atómico de diferentes metales usados para formar aleaciones con Platino	36
Figura 1.9: a. Esquema del flujo de agua y O ₂ en una GDL comercial sin y con canales transversales. b. micrografía SEM de un canal obtenido por micro maquinado FIB	41
Figura 1.10: Imagen SEM de carbón con estructura jerárquica de poro. a. vista de corte transversal. b. Imagen de la superficie del carbón mesoporoso	41
Figura 1.11: a. Adsorción de anión sulfato en superficies de Pt(111) y Pt(100). b. Oxidación de capas saturadas de CO _{ads} en capas de Pt(553)	45
Figura 1.12: Formas convencionales de metales (fcc), cuya superficie está delimitada por planos (100) y/o (111). Los colores negros y grises representan los planos (100) y (111), respectivamente	46
Figura 1.13: Esquema de las estrategias utilizadas para el diseño de electro-catalizadores basados en platino	47
Figura 1.14: Imágenes SEM (Backscattering) del corte transversal de una MEA formada por un electrodo electrodepositado, y un electrodo comercial convencional	51
Figura 1.15: Estrategia de síntesis de materiales mesoporosos por proceso de nano-moldeo por cristal líquido	53

Figura 1.16: Fórmula molecular de surfactantes catiónicos usados frecuentemente	54
Figura 1.17: Surfactantes aniónicos comunes	55
Figura 1.18: Surfactantes no iónicos comerciales clásicos	56
Figura 1.19: Ecuaciones de síntesis de copolímeros de PEO-PPO-PEO	57
Figura 1.20: Copolímeros Pluronic PEO-PPO-PEO ordenados según la relación en la composición de PPO/PEO	58
Figura 2.1: Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000	72
Figura 2.2: Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X, SPECS UHV	74
Figura 2.3:a. SEM Quanta 200 (FEI Company). b. FESEM Supra 40 (Zeiss Company)	75
Figura 2.4: Microscopio de Fuerza Atómica Multimode Nanoscope IIIa	77
Figura 2.5: Línea SAXS1 del LNLS acondicionada para realizar medidas de 2D-SAXS	80
Figura 2.6: Esquema de un film mesoestructurado y de los resultados obtenidos mediante 2D-SAXS en función del ángulo de incidencia de los RXs	80
Figura 2.7: Esquema de una estructura cúbica $Im3m$ orientada con el plano [110] paralelo al sustrato monoorientada (a) y polioorientada (c) en la dirección xy. b) y d) Red recíproca de las estructuras a y c, respectivamente	81
Figura 2.8: Esquema de la intersección entre la EE (línea punteada) y la red recíproca de una estructura cúbica $Im3m$ con los rayos X incidiendo: a) a bajo ángulo o rasante y b) a 90°	82
Figura 2.9: Estructuras porosas encontradas a lo largo de este trabajo y esquema de sus correspondientes diagramas de difracción indexados a) hexagonal bidimensional $p6mm$ b) cúbica $Im3m$	82
Figura 2.10: Efecto de la contracción uniaxial sobre: el film, la estructura tridimensional de los poros y el diagrama de 2D-SAXS	83
Figura 2.11: Ejemplo de difractograma en modo reflectometría	85
Figura 2.12: Celda electroquímica para síntesis de catalizadores vía Brij 56 [®]	86
Figura 2.13: Celda electroquímica para síntesis de catalizadores vía Pluronic F127 [®]	87
Figura 2.14: Celda electroquímica utilizada en DEMS	88
Figura 2.15: Espectrómetro electroquímico diferencial de masas	89

Figure 2.16: Líneas de corriente para el flujo y representación vectorial de velocidades del fluido cerca de un electrodo de disco rotatorio	96
Figura 2.17: Perfil de concentraciones en estado estacionario en un RDE	97
Figura 2.18: Electrodo de anillo/disco rotatorio. Sección transversal y vista superior	98
Figura 2.19:a. Rotor Pine Research Inst.; Raleigh, NC. b. Electrodo de Anillo/Disco rotatorio	99
Figura 2.20: Esquema de corriente vs. potencial para un experimento de reducción de oxígeno	100
Figura 2.21: Gráficos de I_D/I_R vs $\omega^{-1/2}$	103
Figura 2.22: Esquema de curva de polarización para celda de combustible	104
Figura 3.1: a. Imagen STM para el catalizador de platino mesoporoso obtenido utilizando Brij 56 [®] . (250x250x25nm) b. Vista de corte transversal	109
Figura 3.2: Difractograma 2D rasante de platino mesoporoso sobre soporte de Sílice/Au. Estructura: hexagonal 2D. Grupo: p6mm. Distancias interporo: 6 nm	110
Figura 3.3: Difractogramas en modo reflectometría para el film de oro evaporado sobre el placa de sílice (izquierda) y para el catalizador de platino mesoporoso	110
Figura 3.4: Medida del espesor del film de platino por AFM	112
Figura 3.5: Espesor del electrodeposito medida por AFM a diferentes tiempos de electrodeposición	113
Figura 3.6: Espectro EDX de platino mesoporoso electrodepositado utilizando un nanomolde de Brij 56 [®] con un tiempo de electrodeposición de 600 s	113
Figura 3.7: Voltamperometría cíclica correspondiente a platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56 [®] . Solución: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidad de barrido: 100 mV s ⁻¹	115
Figura 3.8: Voltamperometría cíclica correspondiente a platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56 [®] . Solución: CH ₃ OH 1 M / H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidad de barrido: 100 mV·s ⁻¹	116
Figura 3.9: Perfil cronoamperométrico correspondiente a platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56 [®]	117
Figura 3.10: Cronoamperometrías en solución de CH ₃ OH 1 M/H ₂ SO ₄ 0,5 M (25 °C) para los diferentes catalizadores sintetizados con diferentes espesores	118

Figura 3.11: Voltamperograma de carbón con estructura jerárquica de poros en solución de H_2SO_4 . Velocidad de barrido: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ _____ 120

Figura 3.12: Mapeo EDX de la banda M_α de platino de un área de $450 \times 500 \mu\text{m}$ _____ 122

Figura 3.13: a. Micrografía SEM de platino (zona blanca) electrodepositado sobre carbón. b. Imagen de corte transversal de capilar de $\sim 17 \mu\text{m}$ de diámetro luego de la electrodeposición del catalizador mesoporoso _____ 122

Figura 3.14: Mapeo EDX de platino tomado en el corte transversal del CMCJ. $450 \times 500 \mu\text{m}$ _____ 123

Figura 3.15: a. Imagen AFM de carbón mesoporoso ($5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}$). b. Imagen AFM de CMCJ ($5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}$) c. Esquema de la estructura mesoporosa del carbón monolítico mostrando el catalizador de platino mesoporoso anclado entre las esferas porosas que forman el carbón. Zoom. Aglomeración de pequeñas esferas de carbón para formar partículas de mayor tamaño ($\sim 60 \text{ nm}$) _____ 124

Figura 3.16: a. Voltamperograma del CMCJ en H_2SO_4 1 M (círculos) y CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M (cuadrados). Velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} . b. Perfiles cronoamperométricos de CMCJ en H_2SO_4 1 M (círculos), y en CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M (cuadrados) _____ 126

Figura 4.1: Voltamperometría cíclica de HCPA 0,1 M (línea roja) y RuCl_3 0,1 M (línea negra) por separado en Pluronic F127[®] a dos velocidades de barrido (Izquierda: 1 mVs^{-1} , derecha: 100 mVs^{-1}) _____ 131

Figura 4.2: Cronoamperometría de formación de Pt a -100 mV (línea continua), -200 mV (línea cortada) y -300 mV (línea de puntos). El pico de crecimiento se encuentra señalado con una flecha _____ 132

Figura 4.3: Espectro EDX de: a. Catalizador mesoporoso de Pt. b. Catalizador mesoporoso de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ _____ 134

Figure 4.4: a. Espectro Pt4f XP de un film delgado de Pt, b. Espectro Pt4f XP de $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ mesoporoso. c. Espectro Ru $3p^{3/2}$ de $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ mesoporoso junto con la correspondiente deconvolución de óxidos. (---) Ru Metálico, (····) RuO_2 y (----) RuO_xH_y _____ 136

Figura 4.5: Micrografías SEM de Pt y aleaciones Pt/Ru obtenidas a diferentes potenciales. (a) Pt obtenido a -100 mV ; (b) Pt obtenido a -200 mV ; (c) aleación Pt/Ru obtenida a -200 mV ; (d) aleación Pt/Ru obtenida a -225 mV . La magnificación de todas las micrografías es de $40.000\times$. Todos los potenciales son referidos a RHE _____ 138

Figura 4.6: Micrografía FESEM de catalizador mesoporoso de Pt. Magnificación: 400.000 x	139
Figura 4.7: Micrografías SEM obtenidas de las diferentes aleaciones de Pt/Ru. a. Pt ₉₇ Ru ₀₃ , b. Pt ₈₅ Ru ₁₅ , c. Pt ₆₅ Ru ₃₅ , d. Pt ₅₀ Ru ₅₀ . Magnificación: 400,000 x	140
Figura 4.8: Patrones SAXS obtenidos en transmisión a 3° de films delgados de (a) Pt mesoporoso y (b) Pt ₆₅ /Ru ₃₅ mesoporoso depositados sobre láminas de vidrio recubiertas de oro. Las flechas en (a) indican las señales correspondientes a las reflexiones en el plano [1 1 0] de una mesofase cubica Im3m	141
Figura 4.9: Imagen STM (50x50x10) nm de: a) catalizador mesoporoso de Pt electrodepositado. b) Catalizador mesoporoso de aleación Pt ₆₅ Ru ₃₅ . Ambas imágenes presentadas junto a un corte transversal donde se muestra su estructura de esferas	142
Figura 4.10: Vista esquemática del corte transversal de la capa de catalizador, mostrando el arreglo hexagonal de poros (línea roja) y las paredes interporo formadas por nanoesferas como las mostradas en la Figura 4.9	143
Figura 4.11: Patrones XRD de Pt mesoporoso depositado sobre sustratos de oro (línea llena) y oro sin catalizador (línea punteada)	144
Figura 5.1: Voltamperometría cíclica de platino mesoporoso en H ₂ SO ₄ 0,5 M a 25 °C	151
Figura 5.2: Curvas corriente potencial obtenidas en H ₂ SO ₄ 0,5 M para RRO en platino mesoporoso a diferentes velocidades de rotación	152
Figura 5.3: Curvas de Tafel para platino mesoporoso medidas a diferentes temperaturas; 20 °C (—), 25 °C (---), 30 °C (---), 35 °C (···) y 40 °C (---)	153
Figura 5.4: Curvas de polarización medidas a diferentes velocidades de rotación para RRO en disco de platino mesoporoso. Anillo de platino a un potencial de 1,4 V (vs. RHE). Velocidad de barrido: 5 mV·s ⁻¹	155
Figura 5.5: Gráfico de I _D /I _R vs ω ^{-1/2}	156
Figura 5.6: Porcentaje de H ₂ O ₂ producido en función del potencial de disco a diferentes velocidades de rotación. (25 °C)	156
Figura 5.7: Porcentaje de H ₂ O ₂ producido a 0,4 V (vs. RHE) medido en función de la temperatura. Velocidad de rotación: 200 rpm	157

- Figura 5.8: Voltamperometría cíclica anódica para la oxidación de CO_{ads} en platino mesoporoso _____ 159
- Figura 5.9: CVs y MSCVs para CO_2 ($m/z = 44$) y HCO_2H ($m/z = 60$) formado durante la electrooxidación de CH_3OH 1 M / H_2SO_4 0,5 M en $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ a 25 °C. Velocidad de barrido: 5 mVs^{-1} _____ 159
- Figura 5.10: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para platino mesoporoso a diferentes temperaturas _____ 161
- Figura 5.11: Gráfico de Arrhenius obtenido a un potencial de 800 mV (vs. RHE) durante el barrido anódico _____ 161
- Figura 5.12: Energías de activación dependientes de potencial correspondientes a los barridos anódicos (-■-) y catódicos (-□-) para Pt mesoporoso junto con una voltamperometría cíclica de ejemplo (Línea llena) _____ 162
- Figura 5.13: Comparación de las cronoamperometrías para un catalizador mesoporoso de platino obtenido vía nanomolde Brij 56[®] (---), y el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía nanomolde Pluronic F127[®] (---) _____ 163
- Figura 5.14: Comparación de las voltamperometrías cíclicas para un catalizador mesoporoso de platino obtenido vía nanomolde Brij 56[®] (---), y el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía nanomolde Pluronic F127[®] (---) _____ 164
- Figura 6.1: a. Voltamperometría cíclica de aleación de $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ mesoporoso en H_2SO_4 0,5 M a 25 °C. b. Voltamperometría cíclica anódica para la oxidación de CO_{ads} en $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ mesoporoso _____ 172
- Figura 6.2: Curvas cronoamperométricas para la oxidación de metanol en CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M obtenidos a 600 mV vs. RHE; $\text{Pt}_{97}\text{Ru}_{03}$ (-·-); $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ (-); $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ (···); y $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ (—) _____ 173
- Figura 6.3: Actividad másica para la oxidación de metanol en solución de ácido sulfúrico obtenidos de experimentos cronoamperométricos luego de 1800 s _____ 175
- Figura 6.4: Energías de activación vs. Potencial aplicado para diferentes catalizadores. En triángulos se presentan los barridos anódicos y en cuadrados los catódicos. (-▲-) $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ barrido anódico, (-■-) $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ barrido catódico, (-Δ-) $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ barrido anódico, (-□-) $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ barrido catódico. Se presenta también una voltametría cíclica obtenida para $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ a modo comparativo _____ 177
- Figura 6.5: CVs y MSCVs para CO_2 ($m/z = 44$) y HCO_2H ($m/z = 60$) formados durante la electrooxidación de metanol de CH_3OH 1 M / H_2SO_4 0,5 M en $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ a 25 °C. Velocidad

de barrido = 5 mV·s⁻¹
179

Figura 7.1: Micrografías SEM de GDL antes y después de la electrodeposición de catalizador mesoporoso. Carbón jerárquico antes (a) y después (b) de la electrodeposición. Tela de carbón antes (c) y después (d) de la electrodeposición_____185

Figura 7.2: Micrografía FESEM de platino (área blanca) electrodepositado sobre (a, b) carbón jerárquico (área negra) y (c, d) tela de carbón_____186

Figura 7.3: Micrografía SEM de macroporo después de la electrodeposición_____187

Figura 7.4: (a) Micrografía SEM y (b) Mapeo EDX de carbón jerárquico con el depósito de platino mesoporoso. (c) Micrografía SEM y (d) Mapeo EDX de tela de carbón con el depósito de carbón mesoporoso_____188

Figura 7.5: (a) Micrografía SEM y (b) Mapeo EDX de tela de carbón con el depósito de Platino(amarillo)/Rutenio(rojo) mesoporoso. (c) Micrografía SEM y (d) Mapeo EDX de carbón jerárquico con el depósito de Platino(amarillo)/Rutenio(rojo) mesoporoso_____190

Figura 7.6: Curvas de I vs V y densidad de potencia normalizadas por la masa de platino, de diferentes monoceldas de combustibles con diferentes MEAs a 60 °C. Velocidad de flujo de H₂ y O₂: 50 mL min⁻¹_____191

Figura 7.7: Curvas de I vs V y densidad de potencia normalizadas por la masa de platino de diferentes monoceldas de combustibles con diferentes MEAs a 25 °C. Velocidad de flujo de O₂: 20 mL min⁻¹. Solución de Metanol 1 M a 0,5 mL min⁻¹_____193

Esquema 1.1: Esquema detallado del PA que ocurre en una DMFC en medio ácido sobre un catalizador de Pt/Ru_____33

Esquema 1.2: Mecanismo de dos vías para la reducción de O₂_____38

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Densidad de energía volumétrica y gravimétrica para diferentes combustibles	27
Tabla 1.2: Tamaños de poros de mesoestructuras ordenadas obtenidas por diferentes métodos	59
Tabla 3.1: Comparación de densidad obtenida por XRR con la densidad tabulada del material masivo	111
Tabla 4.1: Composición de los catalizadores sintetizados obtenidas por EDX y XPS, comparado con la composición nominal de la mezcla de electrodeposición	134
Tabla 4.2: Composición de óxidos de Ru obtenidas por XPS para los diferentes catalizadores sintetizados	137
Tabla 4.3: Parámetros de red, tamaño de partícula obtenidos mediante la ecuación de Scherrer y grado de aleación calculado para las aleaciones de Pt/Ru	144
Tabla 5.1: Parámetros cinéticos calculados de las pendientes de Tafel de la RRO sobre platino mesoporoso en solución de H ₂ SO ₄ 0,5 M	154
Tabla 5.2: Comparación de las eficiencias de conversión de H ₂ O ₂ (RRDE) y CO ₂ (DEMS) de diferentes catalizadores	158
Tabla 6.1: Valores de H-ECSA y CO-ECSA medidos para los diferentes catalizadores sintetizados y las correspondientes masas electrodepositadas	173
Tabla 6.2: Velocidad de envenenamiento y j obtenidos por cronoamperometría	174
Tabla 6.3: Parámetros cinéticos calculados de la pendiente de Tafel para la oxidación de metanol. Rendimiento de CO ₂ obtenido de las medidas DEMS. P.E.: Potencial de Equilibrio	176
Tabla 7.1: Principales características de las celdas de combustible de alimentadas con hidrógeno presentadas en literatura, con P _{max} en mW·cm ⁻²	192

Nomenclatura

Acrónimos

ABPBI: Poli(2,5-benzoimidazol)

AFM: Atomic Force Microscopy

BET: Brunauer-Emmett-Teller

CGDE: Commercial Gas Diffusion electrode.

CJ: Carbon con estructura jerárquica de poros.

CM: Catalizador Mesoporoso

CMTC: Catalizador Mesoporoso – Tela de Carbón.

CMCJ: Catalizador Mesoporoso – Carbón Jerárquico.

CV: Cyclic Voltametry

CVD: Chemical Vapor Deposition.

CVMS: Cyclic voltametry – Mass Spectroscopy

DEMS: Differential electrochemical Mass Spectroscopy

DMFC: Direct metanol Fuel Cell

DMPEM: sacar esta y cambiar por DMFC

ECSA: Electrochemical Surface Area

EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

EF: Eficiencia Faradaica

EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure

FCC: Face Cubic Center

FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy

GDE: Gas Diffusion Electrode.

GDL: Gas Diffusion Layer
GISAXS: Grazing Incidence Small Angle X ray Spectroscopy
HCPA: Hexa Chloroplatinic Acid
KL: Koutecky-Levich
LNLS: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón
MEA: Membrane Electrode Assembly
MPC: Mesoporous Carbon
NTC: Nano-Tubos de Carbono
OCV: Open circuit voltage
PBI: Poli Benzo Imidazol
PDV: Paso Determinante de la Velocidad
PE: Potencial de equilibrio
PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell.
PEO: Poly Etylene Oxide
PPO: Poly Propilene Oxide
PTFE: Politetrafluoroetileno(Teflon[®])
RDE: Rotating Disk Electrode
RHE: Reference Hydrogen Electrode
RMS: Root Mean Square
ROM: Reacción de oxidación de metanol.
RRDE: Rorating Ring Disk Electrode
RRO: Reacción de reducción de Oxígeno
SAXS: Small Angle X ray Spectroscopy
SEM: Scanning Electron Microscopy
SPM: Scanning Probe Microscopy

STM: Scanning Tunneling Microscopy

XPS: X Ray Photoelectron Spectroscopy

XRD: X Ray Diffraction.

XRR: X Ray Reflectometry

Símbolos

α : Coeficiente de transferencia de electrones.

a: Parámetro de red del catalizador.

a_0 : Parámetro de red de Pt nanoparticulado.

B: Pendiente de KL.

b: Pendiente de Tafel.

$B_{2\theta}$: Ancho del pico en radianes a la mitad del máximo.

C: Constante de efecto túnel.

C_0 : Concentración de O_2 disuelto.

d: Tamaño medio de cristalita.

δ : Velocidad de envenenamiento.

δ_0 : Espesor de la capa de Nernst.

δ_m : Densidad de material mesoporoso.

δ_{mnp} : Densidad de material no poroso.

D_0 : Coeficiente de difusión.

E_a : Energía de Activación.

E_r : Potencial de electrodo reversible de oxígeno.

F: Constante de Faraday.

I_D : Corriente de de Disco.

i_k : Corriente cinética.

i_l : Corriente límite.

I_R : Corriente de Anillo.

I_t : Corriente Túnel.

j : Densidad de corriente.

j_0 : Densidad de corriente de intercambio.

j_d : Densidad de corriente difusional.

j_k : Densidad de corriente cinética.

$K(44)$: Constante de calibración para la colección de CO_2 .

K : Constante de velocidad intrínseca.

K_0 : Constante de velocidad intrínseca para el proceso de reducción de O_2 .

k_1 : Constante de velocidad para la transferencia de 4 electrones durante la reducción de O_2 .

k_2 : Constante de velocidad para la transferencia de 2 electrones durante la reducción de O_2 a H_2O_2 . (k_{-2} : Constante de velocidad para el proceso inverso.)

k_3 : Constante de velocidad para la transferencia de 2 electrones durante la reducción de H_2O_2 a H_2O .

k_{ads} : Constante de velocidad para la adsorción de H_2O_2 sobre la superficie del catalizador.

k_{des} : Constante de velocidad para la desorción de H_2O_2 de la superficie del catalizador.

N : Coeficiente de Eficiencia de colección.

n : Número de electrones transferidos.

n_Q : Eficiencia de formación de CO_2 .

P_{max} : Potencia máxima obtenida.

$Q_H s$: Carga asociada a una correspondencia M-H 1:1 por unidad de área superficial.

Q_H : Carga asociada a la adsorción (desorción) de hidrogeno.

$Q_{MS}(44)$: Corriente de masa integrada de espectrometría de CO_2 .

Q_{MS} : Carga integrada desde la corriente de masa.

Q_F^* : Carga Farádica correspondiente a la formación de CO_2 .

$Q_F^{CH_3OH}$: Carga farádica total correspondiente a la oxidación de metanol.

Q_F^{CO} : Carga Farádica correspondiente a la oxidación de CO.

ΔE : Diferencia de potencial generada por la celda.

χ_{Ru} : Fracción de rutenio atómico en la aleación.

$\lambda_{k\alpha l}$: Longitud de onda de rayos X.

ν : Viscosidad cinemática del agua.

θ_{max} : Angulo correspondiente a la posición del máximo del pico.

ω : Velocidad de rotación en rpm.

Capítulo 1

Introducción y antecedentes

1. Introducción.

1.1. Generalidades.

En el año 1839, Sir William Robert Grove, abogado londinense y físico de vocación desarrolló los primeros prototipos de laboratorio de lo que él llamaba "batería de gas" y hoy conocemos como "celda de combustible". Su experimento original consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito. Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica la cual se usaba para descomponer agua en H_2 y O_2 nuevamente (en la celda superior, más pequeña), tal como se muestra en la Figura 1.1. En el año 1842 Grove presentó su prototipo final en el que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno [1].

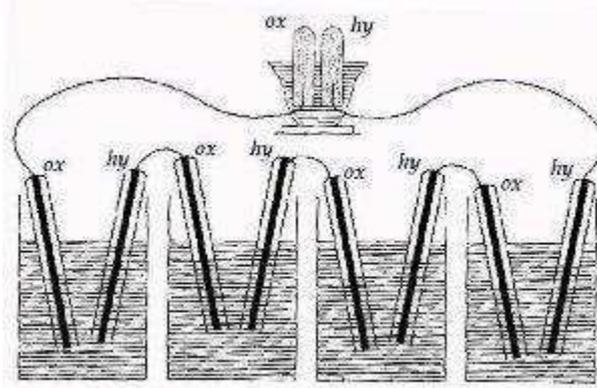


Figura 1.1: Batería de Gas de Grove

Los principios básicos de funcionamiento fueron descubiertos en 1839 por Christian Friedrich Schoenbein, y publicados en el "Philosophical Magazine", poco tiempo antes de los primeros experimentos en celdas de combustibles realizados por Grove.

El término "celda de combustible" fue acuñado en 1889 por Ludwig Mond y Carl Langer, quienes construyeron una celda empleando aire y gas de hulla (también conocido como "Gas de Mond"). Si bien, durante los siguientes años, se realizaron numerosos avances en diferentes campos relacionados a la producción, purificación y utilización de hidrógeno, fue recién en 1959 cuando, basados en los trabajos de Francis Thomas Bacon [2] (quien llegó a construir celdas de combustible de hasta 5 kW), la NASA seleccionó las celdas de combustible para su programa espacial. Fueron celdas de combustible de electrolito alcalino las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini (1963) y Apolo (1969) de la NASA.

Actualmente las celdas de combustible reciben una gran atención en diferentes áreas, y para diferentes fines, ya sean estacionarios, móviles e incluso portátiles, donde numerosos fabricantes presentan cada año prototipos de dispositivos electrónicos alimentados por celdas de combustibles utilizando como combustibles, además de

hidrógeno, alcoholes de bajo peso molecular (como metanol y etanol). Existe también un creciente interés en el desarrollo de microceldas de combustibles utilizando biocombustibles, como glucosa, para alimentar pequeños dispositivos que pueden ser implantados en personas para llevar a cabo diferentes funciones, como sensores, válvulas, etc. [3, 4].

En las últimas décadas se han llevado a cabo significativos esfuerzos en el estudio de la oxidación electroquímica de alcoholes y otros hidrocarburos. Los combustibles líquidos orgánicos se caracterizan por una alta densidad de energía, mientras que la fuerza electromotriz asociada a su oxidación electroquímica a CO₂ es comparable a la de la combustión de hidrógeno para producir agua [5-7]. En la Tabla 1.1 se muestran las Densidades de Energía Volumétrica (DEV, kWhl⁻¹) y Gravimétrica (DEG, kWhkg⁻¹) para diferentes combustibles utilizados en celdas de combustibles [8]. Puede verse como todos estos combustibles orgánicos presentan densidades de energía volumétrica mayores a la del hidrogeno (150 Bar, 25 °C).

Tabla 1.1: Densidad de energía volumétrica y gravimétrica para diferentes combustibles.

Combustible	Densidad de energía Volumétrica (KWhL⁻¹)	Densidad de energía Gravimétrica (KWhkg⁻¹)
Hidrógeno (l, 20 K)	2,35	33,33
Hidrógeno	0,449 (150 bar, 25 °C)	33,3
Metanol	4,82	6,1
Etanol	6,28	8
Acido Fórmico	1,75 (88/ p/p)	-----
Dimetil eter	5,61	8,4
Etilen glicol	5,87	5,3

Entre los combustibles líquidos orgánicos, el metanol presenta características prometedoras en términos de su aplicabilidad a bajas temperaturas, manipulación y almacenamiento, aunque presenta los inconvenientes de ser inflamable y tóxico.

Desarrollos tecnológicos en sistemas electroquímicos, como celdas de combustibles que utilicen metanol, presentan grandes perspectivas en aplicaciones portátiles [9,10] en reemplazo de sistemas de almacenamiento de energía como las baterías de Ni-MH y Li-ion. En la Figura 1.2 se muestra la relación DEV/DEG para diferentes sistemas de almacenamiento y producción de energía.

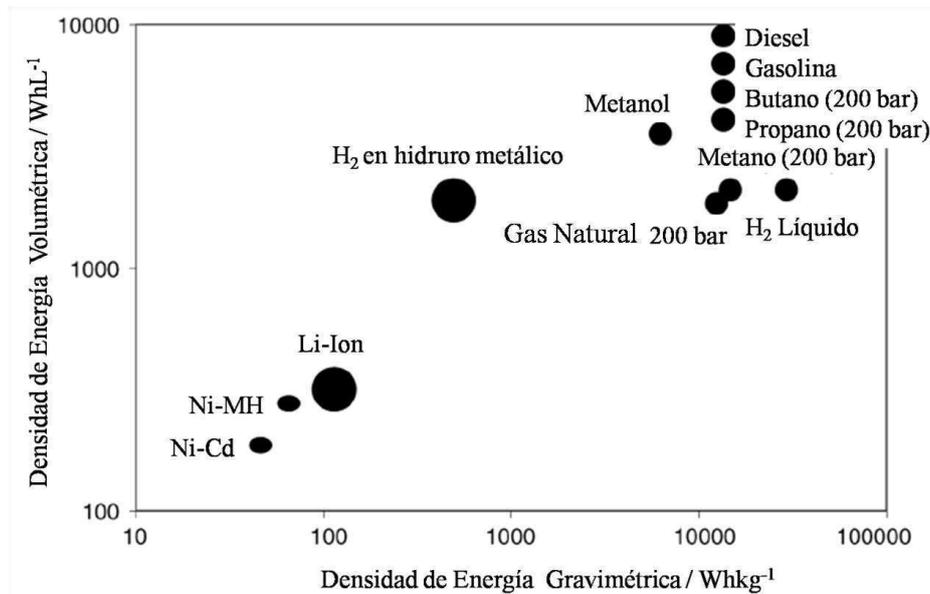


Figura 1.2: Densidad de energía volumétrica y gravimétrica para diferentes tecnologías de almacenamiento/generación de energía.

El metanol, además de presentar una relación DEV/DEG muy superior a la de los sistemas usados actualmente en baterías (Li-ion, Ni-Cd y Ni-MH) es barato y puede ser distribuido usando la infraestructura existente para combustibles líquidos, sin requerir grandes costos en la adaptación de estos sistemas, como lo sería en el caso de tener que transportar hidrógeno gaseoso o líquido. Puede ser obtenido desde fuentes fósiles, tales como gas natural o carbón, así como también desde fuentes sustentables como la fermentación de productos agrícolas y desde biomasa. Comparado con el etanol, el metanol tiene la ventaja de una gran selectividad hacia la formación de CO₂ en el proceso de oxidación electroquímico [5-7]. Sin embargo, más allá de estos beneficios, las Celdas de Combustibles de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) presentan en la actualidad baja densidad de potencia, y aún menor eficiencia que las celdas de combustibles de hidrógeno, debido principalmente a la baja cinética de oxidación de metanol, y la difusión de metanol a través de la membrana de intercambio protónico (electrolito) desde el ánodo hacia el cátodo [5-7], fenómeno también conocido como crossover de metanol.

1.2. Principio de funcionamiento.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica en forma de corriente continua [11,12]. Una celda de combustible está constituida básicamente por dos electrodos separados por un electrolito (membrana polimérica en el caso de una celda de combustible PEM), como se muestra en la Figura 1.3.

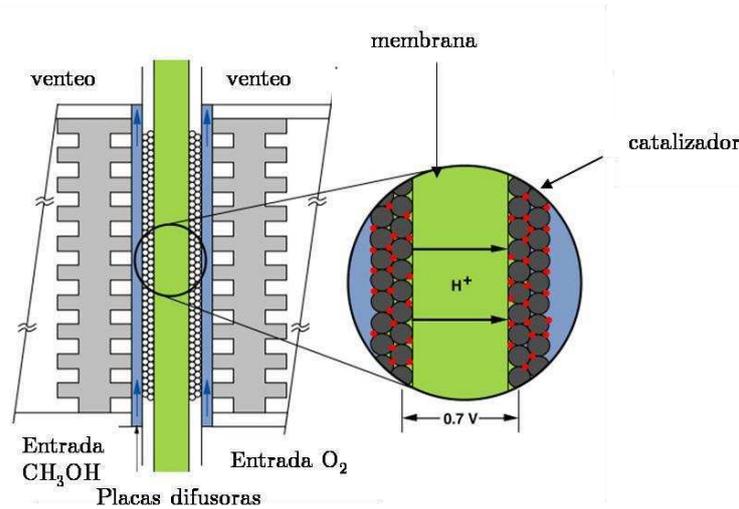


Figura 1.3: Detalle de los componentes de una DMFC.

Tanto el combustible (metanol, H₂, etc.) como el comburente (oxígeno o aire) se hacen circular continuamente por el ánodo (electrodo negativo) y cátodo (electrodo positivo), respectivamente. En la reacción se producen calor y trabajo eléctrico. El trabajo eléctrico está asociado a la fuerza electromotriz o diferencia de potencial generada por la celda, ΔE , que depende principalmente del combustible utilizado, de la presión y/o concentración del mismo, de la temperatura de operación, humedad, etc.

Si bien los componentes son semejantes a los que forman una batería (ánodo, cátodo y electrolito), ésta difiere de una celda de combustible en que es solo 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 celdas de combustible son capaces de producir energía durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación a los electrodos, pudiendo esta ser continua durante decenas de horas, mientras que, a diferencia de las baterías, requieren un tiempo de recarga mínimo (rellenado o cambio del cartucho de combustible).

1.3. Componentes de una DMFC.

El corazón de una DMFC es una membrana de intercambio de protones la cual cumple la función de electrolito. Los electrodos (ánodo y cátodo) están en íntimo contacto con las caras de ésta membrana.

La membrana está constituida por un polímero que posee funciones iónicas, las cuales tienen la función de transportar protones del ánodo al cátodo (en el caso de las membranas de transporte de protones). Estos polímeros son llamados generalmente “ionómeros”.

De todos los ionómeros existentes, el que ha sido hasta ahora más estudiado es el Nafion[®] [13], un ionómero perfluorosulfonado producido y comercializado por la compañía francesa Du Pont[®]. Las membranas de Nafion[®] son en la actualidad las más comúnmente empleadas en las celdas de combustible. Esta membrana se caracteriza por un esqueleto tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfónicos que le confieren carga negativa fija obtenida por ionización/disociación del grupo (-SO₂OH), tal como se muestra en la Figura 1.4a.

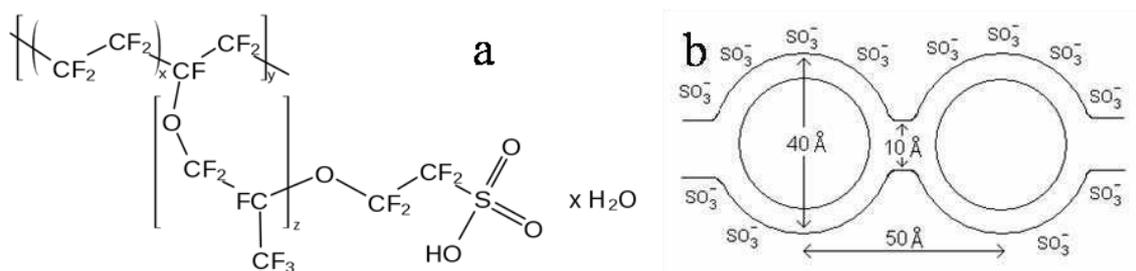


Figura 1.4: a. Estructura química del Nafion[®], b. esquema de la estructura micelar de la membrana de Nafion[®].

La presencia de grupos iónicos en el polímero favorece la separación de fases entre los dominios iónicos hidrofílicos y la matriz polimérica mayormente hidrofóbica. Ésta separación de fases, según el modelo desarrollado por Gierke [14,15], resulta en una estructura formada por dominios hidrofílicos en forma de micela inversa, con un diámetro de aproximadamente 4 nm, llenos de agua e interconectados por canales cortos más pequeños, rodeadas por una matriz hidrofóbica en una estructura similar a la mostrada en la Figura 1.4b. Estudios más recientes realizados por Friedrich y colaboradores plantean una estructura de micelas inversas formando canales cilíndricos llenos de agua con un diámetro de aproximadamente 2,5 nm [16].

La conductividad protónica, depende de la densidad y distribución de los grupos iónicos, así como de su acidez y el grado de hidratación, entre otros. 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 celdas de combustible con membranas de intercambio protónico. La membrana debe poseer buenas propiedades mecánicas y ser impermeable a los reactivos (metanol y oxígeno) evitando así el crossover de los mismos. En las DMFC con membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane, PEM) la membrana de Nafion no es recomendable por su alta permeabilidad al metanol. Por esta razón se han desarrollado membranas de poliamida y polibenzoimidazol menos permeables y capaces de trabajar a mayores temperaturas para que la oxidación de metanol ocurra a velocidades mayores. Los polibenzoimidazoles (PBI) pertenecen a la familia de los polímeros aromáticos heterocíclicos, dentro de la cual se encuentran por ejemplo las polimididas (PI). En general, estos polímeros son reconocidos por su gran estabilidad térmica.

El PBI posee en su unidad repetitiva una estructura cíclica de cinco átomos de los cuales dos son nitrógenos. En la Figura 1.5 se muestran diferentes alternativas de polímeros basados en polibenzimidazoles, entre los cuales se encuentra un PBI modificado llamado poli[2,5-benzimidazol] (ABPBI).

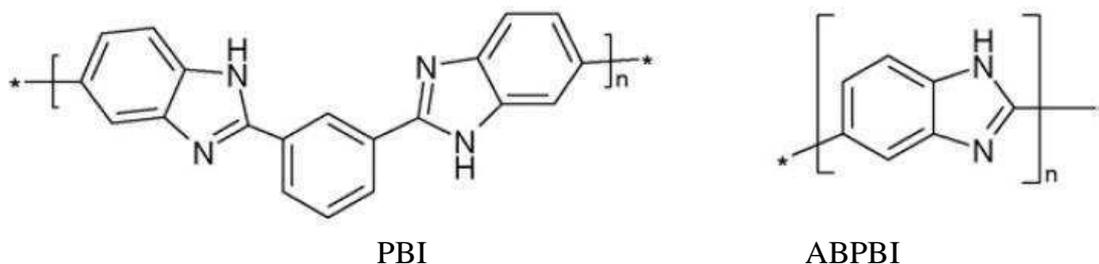


Figura 1.5: Estructuras de diferentes polímeros de base polibenzimidazol.

La estructura de los PBI es neutra, es decir no tienen grupos iónicos fijos como en el caso del Nafion[®], y para poder conducir protones el PBI debe estar dopado, generalmente, con ácido fosfórico.

Los electrodos, consisten de tres capas: una capa catalítica, una capa difusora, y una capa de soporte.

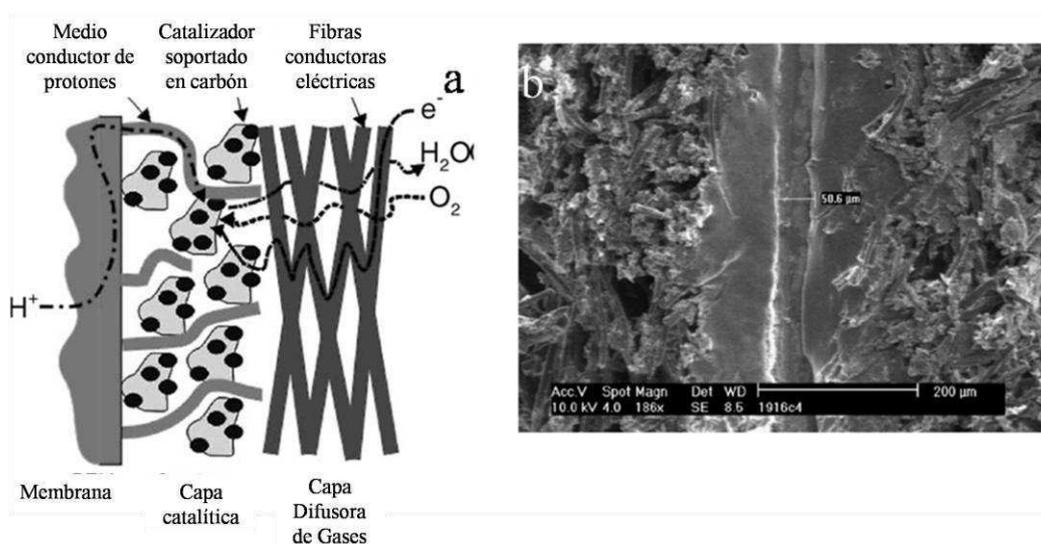


Figura 1.6:a. Esquema de la interfaz membrana/capa catalítica donde se muestra la conducción mixta iónica/electrónica. b. Micrografía SEM de corte transversal de conjunto membrana electrodo [8].

La capa catalítica consiste en una mezcla de catalizador e ionómero y está caracterizada por una conducción mixta, iónica y electrónica (Figura 1.6). Los catalizadores comúnmente son nanopartículas de platino o de aleaciones de platino y rutenio soportadas sobre partículas de carbón Vulcan XC72[®] en el cátodo y ánodo respectivamente. La capa difusora es usualmente una mezcla de carbón (tela de carbón comercial) con polytetrafluoroetileno (Teflon[®]) con las propiedades hidrofóbicas

necesarias para transportar moléculas de oxígeno a los sitios catalíticos en el cátodo, o para favorecer el escape de CO_2 desde el ánodo y el exceso de agua del cátodo.

Existen dos tipos comunes de capas difusoras de gases (Gas Diffusion Layer, GDL), ellas son tela de carbón y papel Toray[®]. En la Figura 1.7 se muestran micrografías SEM de ambos tipos de GDL comerciales.

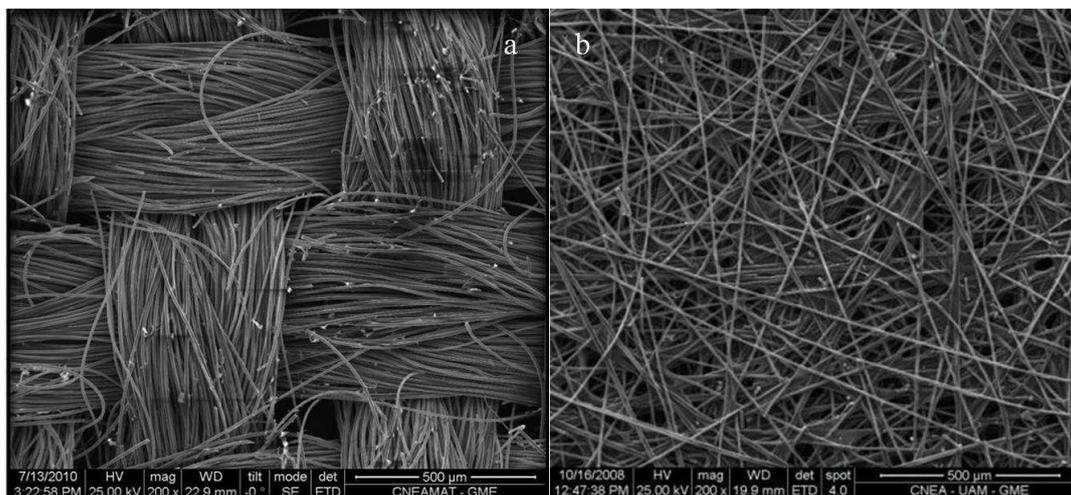


Figura 1.7: Micrografías SEM de: a. Tela de carbón comercial. b. Papel Toray[®] comercial.

El espesor promedio de un Conjunto Membrana Electrodo (Membrane Electrode Assembly, MEA) es de aproximadamente 500 μm incluyendo las correspondientes GDL.

1.4. Oxidación de metanol. Proceso Anódico.

Las DMFC basadas en membranas de intercambio protónico son alimentadas directamente por una mezcla de metanol/agua en el ánodo. El metanol es oxidado directamente a CO_2 , y subproductos como formaldehído, ácido fórmico, y monóxido de carbono. La formación de estos productos secundarios disminuye la eficiencia en el uso del combustible, y por ende la eficiencia de la celda [17].

Un esquema detallado del PA que ocurre en una DMFC en medio ácido sobre un catalizador de Pt/Ru es presentado a continuación:

El proceso de electrooxidación de metanol fue explorado por primera vez por E. Muller en 1922 [22]. De cualquier manera, el concepto de celdas de combustible de metanol directo se comenzó a investigar al principio de los 1950 por Kordesh y Marko [23], así también como por Pavela [24]. En consecuencia, fueron iniciadas extensas investigaciones sobre electrocatalizadores anódicos y catódicos para tales aplicaciones [5,25]. Investigaciones paralelas sobre catalizadores anódicos llevadas a cabo en celdas electroquímicas de tres electrodos utilizando electrolitos ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido perclórico, y ácido fosfórico [7,22,26] observaron que la cinética de electro oxidación de metanol es más lenta en un medio ácido que en medio alcalino.

De cualquier manera, se han previsto mejores perspectivas para las DMFC basadas en electrolitos ácidos que en básicos. El principal problema de un electrolito líquido alcalino, tal como el KOH, se origina en la interacción química con el producto de reacción de la oxidación de metanol, que es el CO₂, dando lugar a la formación de carbonatos, los cuales son poco solubles en agua y se acumulan en el ánodo bloqueando al catalizador.

Se realizaron estudios de la oxidación de metanol en medio ácido sobre catalizadores bimetalicos obtenidos por screening sistemático [27-30]. Las aleaciones de Pt-Sn y Pt/Ru se ha encontrado que son las formulaciones más prometedoras para ánodos en DMFC [28]. En efecto, aleaciones Pt-Sn fueron inicialmente un mejor sistema catalítico que el Pt/Ru [28]; esto fue esencialmente debido al uso de catalizadores de platino decorados con nanopartículas de menor tamaño para ambas formulaciones. Estudios de Watanabe y Motoo [31] en los años 60 mostraron las grandes potencialidades de los sistemas de Pt/Ru especialmente cuando el platino y el rutenio son combinados en una aleación (cúbicas entradas en las caras, fcc), y no se encuentran segregados como en los sistemas de catalizadores decorados.

La investigación en DMFC inicialmente se enfocó hacia formulaciones de ánodos. Los estudios realizados en hemiceldas probaron que el proceso de oxidación de metanol es más lento que el de reducción de oxígeno; así, la reacción anódica atrajo más interés como el paso determinante de la velocidad (PDV) del proceso global de una DMFC [56]. Durante las primeras décadas la investigación se centró en elucidar el mecanismo de oxidación de metanol y la síntesis y desarrollo de nuevos catalizadores. Uno de los primeros intentos para racionalizar el proceso de oxidación de metanol fue realizado por Bagotzky y Vassiliev [32]. Su trabajo fue esencialmente llevado a cabo en platino puro; ellos propusieron algunas ecuaciones cinéticas relevantes para la velocidad de electro-oxidación de metanol como una función del grado de cubrimiento de los residuos de metanol semi-oxidados (formaldehído, CO, y ácido fórmico) y las especies oxigenadas absorbidas sobre los electrodos (-CO, -OH, etc.). Estos estudios sirvieron como una base para las sucesivas formulaciones de una teoría para catálisis heterogénea [31] para catalizadores bimetalicos llamada Teoría Bifuncional. Así mismo vale la pena mencionar el trabajo de Shibata y Motoo sobre el efecto de ad-átomos [33] que logró individualizar la influencia de los efectos estéricos en la cinética de oxidación. También

fueron de interés los trabajos de McNicol [34], Parsons y Van der Noot [35] y Aramata [36] quienes avanzaron en el estudio del mecanismo de oxidación de metanol por vías electroquímicas. De cualquier manera, un análisis más profundo del proceso de oxidación de metanol, inicialmente en superficies de electrodos pulidos, fue posible por el uso de métodos espectroelectroquímicos. Este trabajo fue llevado cabo por muchos grupos incluyendo los de Lamy [37], Bockris [38] y Christensen [39]. Estos estudios esencialmente investigaban los residuos de metanol semi-oxidados adsorbidos por espectroscopía infrarroja, mientras que para las especies de oxígeno adsorbido, la elipsometría entregó resultados más apropiados [40].

Fue establecido en los 70's y 80's que la actividad de un catalizador hacia la oxidación de metanol depende de muchos factores, incluyendo la formulación del catalizador, el soporte utilizado, la estructura del electrodo y las condiciones de operación (temperatura, humidificación, etcétera). La mayor parte de los trabajos se concentraron en examinar el efecto del cambio en la formulación de catalizador como un medio para aumentar la actividad catalítica. Aleaciones de varias composiciones fueron usadas como materiales para el electrodo (la mayoría de éstas basadas en platino). Fue evidente que la velocidad de reacción es mayor para electro-catalizadores con la capacidad de adsorber agua y/o especies oxigenadas a potenciales similares al reversible para la reacción de oxidación de metanol y/o capaces de minimizar el envenenamiento por residuos de metanol [41,42].

Se llegó a la conclusión de que la presencia de un metal extra en la aleación o ad-átomo:

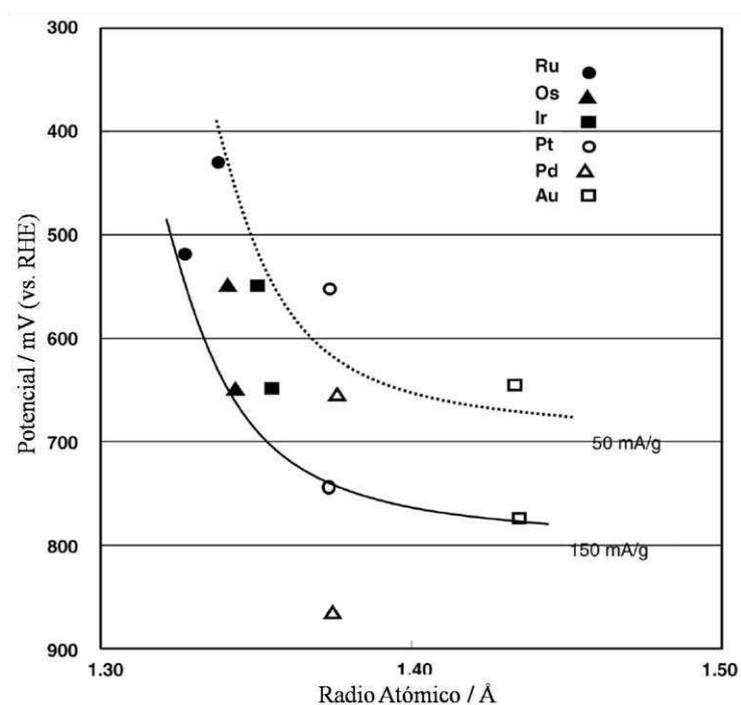
- i) Modifica la naturaleza electrónica de la superficie,
- ii) Modifica la estructura física,
- iii) Bloquea a las reacciones de formación de venenos (especies de metanol semi-oxidadas),
- iv) Adsorbe oxígeno y/o especies hidroxiladas las cuales toman parte en la reacción de oxidación principal.

Estudios adicionales del proceso de oxidación de metanol fueron obtenidos mediante el uso de espectrometría de masas in situ, como Espectroscopía Electroquímica Diferencial de Masas (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy, DEMS)[43,44]. Este método permitió la detección de los potenciales anódicos en los cuales se forma dióxido de carbono y subproductos semi-oxidados. Al final de la década del '80 y principios de los 90's, una cantidad relevante de trabajos se enfocaron en el mejoramiento de las formulaciones de catalizadores e investigación de la estructura superficial y propiedades electrónicas de las formulaciones más prometedoras, especialmente aleaciones Pt/Ru. El trabajo llevado a cabo por Goodenough, Hamnett y Shukla en los 80's y 90's [45,46] fue de gran interés en este campo. Ellos enfocaron su atención no sólo en el catalizador sino también en la estructura del electrodo (incluyendo las capas de difusión y soporte). Mc Breen y Mukerjee [47], y Ross y

colaboradores [48] usaron herramientas fisicoquímicas avanzadas tales como EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), espectroscopía de dispersión de iones de baja energía (Low Energy Ion Spectroscopy, LEIS), espectroscopía AUGER y de fotoelectrones de rayos X (X ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) para caracterizar y simular modelos para catalizadores anódicos y catódicos.

En cuanto a la participación de diferentes venenos en el mecanismo de oxidación, métodos espectro electroquímicos establecieron en los 80's que dos de las especies absorbidas más probables son el $-(CHO)$ y CO con evidencia para confirmar ambas posibilidades [35].

La evidencia de que el CO es el veneno predominante surge de varias técnicas espectroscópicas in situ. En consecuencia, fueron detectadas especies CO unidas en forma lineal y puente sobre la superficie del electrodo. De acuerdo a la teoría de ad-átomos, dos efectos diferentes fueron identificados desde un punto de vista catalítico como aumentando la electro-oxidación de moléculas orgánicas; el primero fue relacionado a la modificación del entorno electrónico del sitio de adsorción, el otro está relacionado al factor estérico, el cual también está influenciada por la extensión y la fuerza del proceso de adsorción. Por último, se previó una correlación entre el sobrepotencial al cual se obtiene una corriente para la electro oxidación de metanol (también llamado sobrepotencial de onset) y el radio atómico del metal aliado con platino(Figura 1.8) [8].



Respecto a la influencia de ad-átomos en la modificación del entorno electrónico del platino, la literatura prevé que los efectos catalíticos positivos del Pt/Ru y el Pt/Sn son debidos a la adsorción, por estos elementos, de especies activas de oxígeno sobre la superficie del catalizador a bajos potenciales. Estas especies fueron identificadas al final de la década del 80 como especies (OH⁻) adsorbidas.

En los años 90's se abrió una nueva era para las DMFC; la investigación de formulaciones para catalizadores en mono-celdas con electrolitos poliméricos, reemplazó progresivamente los estudios de hemiceldas en electrolitos líquidos. El número de formulaciones anódicas investigadas se redujo considerablemente.

Este nuevo tipo de análisis llevó a novedosas observaciones principalmente relacionadas con la estabilidad a largo plazo de los catalizadores. Se observó que la operación a altos potenciales anódicos a menudo causa la disolución del rutenio y la posterior migración de éste a través de la membrana hacia el cátodo [49].

1.5. Catalizadores de Pt/Ru.

El electro-catalizador de aleación de platino-rutenio binario aparece como la formulación más prometedora. Se encontró que la composición superficial de Ru óptima es del 50% (en proporción atómica), ya que así se maximiza el cubrimiento y la constante de velocidad intrínseca (K), asumiendo la reacción superficial entre CO_{ads} y OH_{ads} como paso determinante de la velocidad de reacción. A pesar de que diversos estudios muestran al Pt₅₀Ru₅₀ como el mejor catalizador para MOR [50], Gasteiger y colaboradores [51] observaron que la oxidación de metanol a temperatura ambiente ocurre más rápidamente en aleaciones de Pt/Ru que tienen bajo contenido de rutenio (10 %) mientras a temperaturas intermedias (60 °C) la reacción es más rápida en aleaciones con un mayor contenido de rutenio (33 %). Tanto en temperaturas intermedias y altas, la remoción de CO fuertemente adsorbido por especies OH es usualmente considerada en el PDV. Acorde a esto, se produce un incremento de las vacancias en la banda d del platino al alearlo con rutenio; posiblemente, esto modifique la energía de adsorción de residuos metanólicos en los núcleos de platino.

Tal evidencia sugiere que la velocidad de reacción no es sólo dictada por el mecanismo bifuncional sino que también es influenciada por efectos electrónicos relacionados con la interacción entre el platino y el rutenio [47,52].

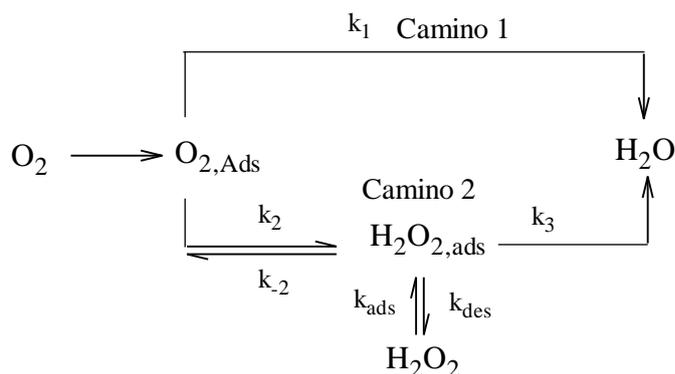
El efecto promotor de las especies RuOx sobre la reacción de oxidación de metanol ha sido extensivamente investigado [53,54]. Se obtuvo un alto rendimiento en celda de combustible de metanol directo con electro catalizadores de Pt/Ru no soportados [55]. Se sugirió entonces que la fácil transferencia de especies oxigenadas adsorbidas sobre átomos de rutenio hacia las regiones ricas en platino donde ocurre la adsorción de especies del tipo CO podría facilitar la oxidación catalítica de metanol

[54,56]. Las propiedades electrónicas de la fase activa así como la facilidad de formación de óxidos de platino y rutenio son también influenciadas por la interacción del soporte, por lo que diferentes soportes han de conferir diferentes propiedades electrónicas al catalizador.

1.6. Reacción de Reducción de oxígeno. Proceso Catódico.

Han sido reportados en literatura diferentes mecanismos para la electro-reducción de oxígeno sobre catalizadores de platino, la mayoría de ellos, mostrando la producción paralela de H_2O y H_2O_2 [57-59].

A pesar de que la RRO es un proceso de transferencia de carga multi-eletrónico que podría proceder por diversos mecanismos, puede ser analizado sobre la base de un modelo simple como el propuesto por Damjanovic y colaboradores [57]. Este modelo establece que la RRO en solución acuosa puede ocurrir por un mecanismo de dos vías indicados en el Esquema 1.2: (i) reducción directa de O_2 a H_2O vía transferencia de 4 electrones (Camino 1), y (ii) reacciones en serie que forman H_2O_2 como intermediario (Camino 2).



Esquema 1.2: Mecanismo de dos vías para la reducción de O_2 .

En el mecanismo propuesto, k_1 es la constante de velocidad de la reacción de reducción directa de oxígeno (a través de 4 electrones), k_2 y k_3 son las constantes de velocidad de la reacción de oxígeno (a través de la reducción en serie de 2 pasos de transferencia de 2 electrones), y, k_{ads} y k_{des} son las constantes cinéticas de adsorción y desorción de H_2O_2 sobre la superficie del catalizador, las cuales tienen una relación directa con el rendimiento H_2O_2 .

Catalizadores para la electro-reducción de oxígeno.

Aunque los electro-catalizadores de Pt/C son, en el presente, los materiales más ampliamente utilizados como cátodos en celda de combustible de metanol directo de

baja temperatura, debido a su alta actividad catalítica y estabilidad en soluciones ácidas, existe un gran interés en desarrollar electro catalizadores para la reducción de oxígeno más selectivos y baratos. Sin embargo, solo hay unas pocas direcciones que pueden ser investigadas para reducir los costos y mejorar la actividad electro-catalítica de platino, especialmente en presencia del crossover de metanol. La utilización de aleaciones de platino con metales como Ni, Co, Fe, etc. [60-63], ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, estos catalizadores se oxidan fácilmente en el ambiente altamente corrosivo de los cátodos de celdas de combustibles. Una posibilidad es aumentar la eficiencia en el uso de platino; esto puede ser logrado incrementando la dispersión sobre el soporte y/o la región interfacial con el electrolito. Otra vía posible para optimizar la catálisis de reducción de oxígeno es alear al platino con metales de transición. Esta optimización de la actividad electro-catalítica ha sido interpretada de maneras diferentes, e innumerables estudios se llevaron a cabo para analizar las propiedades superficiales de las aleaciones propuestas [64-66]. Aunque es imposible llegar a un completo entendimiento de los numerosos trabajos, los efectos electrocatalíticos observados han sido atribuidos a numerosos factores (espaciamiento interatómico, orientación preferencial de planos cristalográficos, interacciones electrónicas, etcétera) los cuales juegan, bajo condiciones de celda de combustible, diferentes roles en el aumento de la velocidad de la RRO [67-75]. También existe un creciente interés en el desarrollo de catalizadores alternativos tolerantes al metanol; teniendo en cuenta que este permea a través de la membrana y no puede ser completamente oxidado en la superficie del cátodo a CO_2 , envenenando al electrodo. La oxidación de metanol y la reducción de oxígeno en el compartimiento del cátodo compiten por los mismos sitios de platino, produciendo un potencial mixto el cual reduce el potencial de circuito abierto de la celda.

Varios estudios mostraron que la actividad másica para la reducción de oxígeno alcanza un máximo para nanopartículas de platino con un tamaño de 3 nm, correspondiente con el tamaño de partícula al cual existe un máximo en los planos (111) y (100) [76]. Los átomos de platino ubicados en las esquinas y bordes son considerados menos activos que los átomos dentro de las caras cristalinas. En consecuencia, tanto la actividad másica, debería disminuir significativamente cuando la fracción de átomos en las esquinas y bordes se acerca la unidad [76]. Esta situación ocurre con partículas de platino muy pequeñas en diámetro (1-2 nm).

Cuando el tamaño de partícula de electro-catalizador es muy pequeño o el platino es amorfo, la energía de quimisorción de metanol puede ser menor, y por ende el cátodo es menos susceptible al envenenamiento. Esto genera una situación de compromiso en la cual se modula la estructura y el tamaño de la partícula entre amorfa y cristalina con el objetivo de disminuir el envenenamiento por metanol y aumentar la reducción de oxígeno. Una segunda posibilidad es usar un elemento que promueva la reducción de oxígeno y, simultáneamente, inhiba la quimisorción de metanol manteniendo la estructura apropiada y el tamaño de partícula.

1.7. Conjunto membrana electrodo.

La performance de la celda es fuertemente afectada por el procedimiento de fabricación del Conjunto Membrana Electrodo (MEA). La tecnología convencional que es usada desde hace más de dos décadas consiste en la preparación de electrodos difusores de gases (Gas Diffusion Electrode, GDE). Mezclas de ionómeros de Nafion[®] y catalizador son distribuidas en la capa electro catalítica, para luego formar el conjunto membrana electrodo presionando los electrodos difusores de gases con la membrana a alta temperatura [77]. Una desventaja de este procedimiento es la poca área electroquímica activa entre las partículas de electro catalizador y el ionómero, el cual disminuye el uso del catalizador [78]. Una de las aproximaciones más recientes a este problema, es el método de deposición directa del catalizador sobre la membrana para formar una membrana recubierta de catalizador [79]. Las capas de soporte y difusión son adicionadas secuencialmente durante el ensamble de la celda. En ésta configuración, existe un mejor contacto entre la capa catalítica y la membrana, mientras que las capas difusoras sólo están en contacto con la capa catalítica.

Respecto a la operación del cátodo, mientras el oxígeno reacciona para producir agua, el nitrógeno contenido en el aire puede ser atrapado en los poros del electrodo; conformando una barrera difusional para el oxígeno entrante, resultando en un sobrepotencial de transporte de masa, lo que genera pérdidas de performance aún en densidades de corriente intermedia. Además, aunque es sabido que la permeabilidad del oxígeno a través del ionómero a alta densidad de corriente es alta, el transporte de éste gas a los sitios de reacción es retardado por inundaciones de la capa catalítica [6]. Debido a ésta inundación de la capa catalítica, el ionómero se hincha hasta quedar saturado de agua, aumentando así la hidrofiliidad de la capa. Este inconveniente ha sido reducido en celdas alimentadas con aire usando electrodos delgados, y agregando a los electrodos canales que permiten un rápido transporte del gas de reacción y la fácil eliminación de productos [79,80].

Existen varias aproximaciones modernas para intentar facilitar la eliminación de los productos de reacción. La primera de ellas consiste en la perforación de las capas difusoras de gases utilizando métodos de micro maquinado por haz de iones (Focussed Ion Beam, FIB), haciendo los orificios uno a uno [81], y obteniendo una capa difusora de gases como la que se muestra en la Figura 1.9.

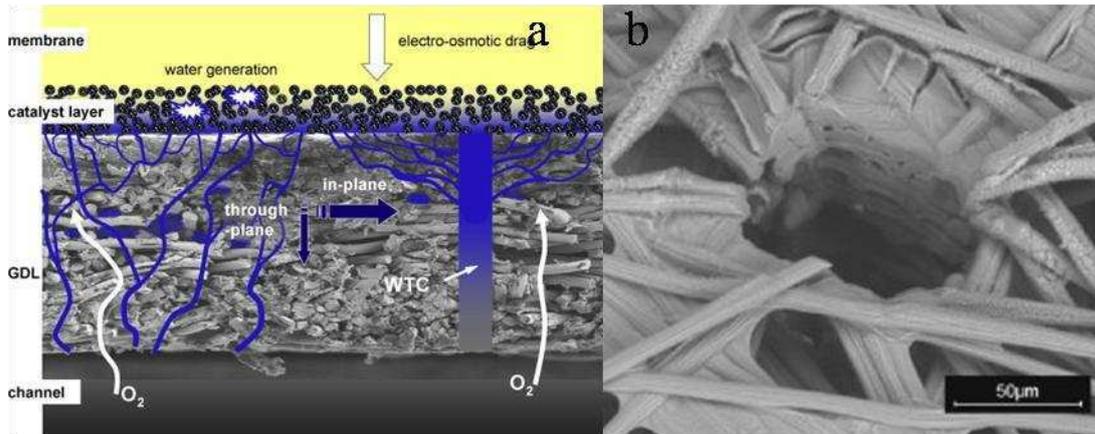


Figura 1.9: a. Esquema del flujo de agua y O₂ en una GDL comercial sin y con canales transversales. b. micrografía SEM de un canal obtenido por micro maquinado FIB.[81]

Esto permitiría la rápida eliminación de agua desde la capa catalítica evitando que la celda se ahogue. Si bien éstos sistemas microperforados parecen funcionar mejor en condiciones de celdas de combustibles, la formación de este tipo de capas difusoras de gases es cara y engorrosa.

Existen alternativas a este tipo de sistemas donde los microcanales son sintetizados directamente durante la formación de la capa difusora de gases.

Recientemente, hemos propuesto el uso de carbón monolítico con una distribución jerárquica de tamaño de poro como capa difusora de gas en celdas de combustible PEM. El carbón monolítico jerárquico está formado por esferas porosas de tamaño nanométrico (cuyo embalaje genera mesoporos), y capilares rectos atravesando de lado a lado el material masivo (Figura 1.10). Se espera que el transporte de gas a través de los capilares sea más eficiente que a través de los mesoporos, Sin embargo, una vez que los gases reactivos llegan a la capa de catalizador se podría redistribuir el flujo en la dirección lateral por los mesoporos que rodean los capilares.

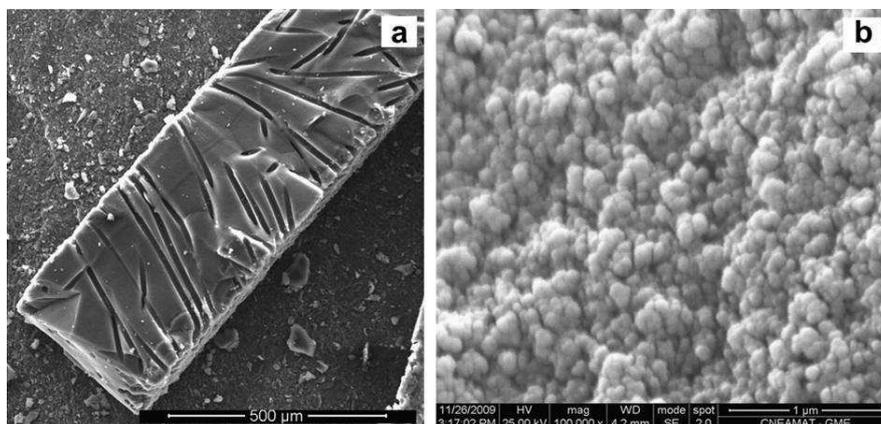


Figura 1.10: Imagen SEM de carbón con estructura jerárquica de poro. a. vista de corte transversal. b. Imagen de la superficie del carbón mesoporoso.

La estructura del carbón jerárquico (CJ) está formado por capilares y nanoporos. Se utilizaron dos plantillas en los medios de polimerización para obtener poros de diferentes tamaños según se describe en literatura [82]. En la Figura 1.10 se muestran imágenes SEM del carbón con estructura jerárquica de poro. Se pueden observar capilares de un diámetro de alrededor de 15 μm , que conecta ambos lados del soporte (Figura 1.10a). La Figura 1.10b muestra la superficie monolítica formada por partículas esféricas más pequeñas que 100 nm. El empaquetamiento de éstas partículas forma la estructura porosa (Figura 1.10b) [83,84].

Sin embargo, el alta área superficial BET de este material ($690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) no puede explicarse sólo a partir de la superficie de las partículas esféricas [82], lo que sugiere que el área superficial total alcanzada es el resultado de la agrupación de nanopartículas de carbono más pequeñas, cuyo empaquetamiento produce microporos ($< 2 \text{ nm}$).

1.8. Zona de tres fases.

Una parte crítica de celdas de combustible es la llamada zona de tres fases. Estas regiones, principalmente microscópicas, en la que las reacciones electroquímicas tienen lugar real, se hallan donde los electrodos se encuentran con el electrolito, y a su vez con los gases reaccionantes. Para que un sitio o un área sea verdaderamente activa, ésta debe estar expuesto a las sustancias reaccionantes (combustible/ O_2), debe estar en contacto eléctrico con el electrodo (GDE), estar en contacto con el electrolito iónico (Membrana), y por último contener suficiente electro-catalizador para que la reacción proceda a la velocidad deseada. La cantidad de estas regiones y la naturaleza de estas interfaces desempeñan un papel fundamental en el comportamiento electroquímico de las celdas de combustible.

En celdas de combustible PEM, (y tal como se muestra en la Figura 1.6a) los gases reaccionantes difunden a través de una película delgada de electrolito que se encuentra en contacto con el electrodo poroso y reaccionan electroquímicamente sobre la superficie del electrodo. Si el electrodo poroso contiene en cantidad excesiva de electrolito, puede restringir el transporte de especies gaseosas a los sitios de reacción. La consecuencia es una reducción en el rendimiento electroquímico del electrodo. Así, debe mantenerse un delicado equilibrio entre la estructura del electrodo poroso, el electrolito, y las fases gaseosas.

Durante los últimos veinte años, el rendimiento de algunas de las tecnologías de celdas de combustible ha mejorado considerablemente. Estos desarrollos han sido, generalmente, resultado de mejoras en la zona de tres fases, aumentando el aprovechamiento del catalizador.

Además de facilitar las reacciones electroquímicas, cada uno de los componentes de la celda tiene otras funciones críticas. El electrolito no sólo transporta protones, cerrando el circuito eléctrico de la celda como se ilustra en la Figura 1.6a; sino que proporciona también una barrera física para los flujos de combustible y oxidante.

Las funciones de electrodos en las celdas de combustible, además de proporcionar una superficie para las reacciones electroquímicas que tienen lugar, son las siguientes:

- 1) Proporciona colección de corriente y conexión eléctrica al catalizador que se encuentra en la zona de tres fases.
- 2) Asegurar la correcta distribución de los gases reactivos en la celda.
- 3) Asegurar que los productos de reacción sean eficientemente eliminados de la zona de tres fases.

2. Antecedentes en catálisis y síntesis de catalizadores.

2.1. Físico-química de catalizadores.

Relación estructura / actividad.

La reacción de oxidación de metanol catalizada por aleaciones de Pt/Ru, se presume, ocurre a través de dos mecanismos, llamados: mecanismo bifuncional y mecanismo de efecto ligando. El mecanismo bifuncional envuelve la deshidrogenación de metanol adsorbido para formar un intermediario de CO, mientras que los átomos de rutenio proveen de sitios para la adsorción y disociación de agua [85,86].

El efecto ligando asume que el cambio de las propiedades electrónicas del platino inducida por la presencia del rutenio hace a los átomos de platino más susceptibles a la adsorción de oxhidrilos (OH) ó incluso para la adsorción disociativa de metanol [87-89]. Se observa que el umbral de potencial, donde la descomposición de metanol procede con formación de productos diferentes del CO adsorbido, depende de la superficie del catalizador y de la estructura electrónica. Por lo tanto, un entendimiento fundamental de los efectos de los parámetros estructurales en la actividad catalítica es necesario para diseñar catalizadores para celdas de combustible con alta performance.

Se encontró que la capacidad catalítica es afectada por cambios dependientes del tamaño de partícula y de la estructura electrónica local de la superficie (efectos electrónicos) y la disponibilidad de sitios que presenten arreglos geométricos especiales (efectos geométricos). Por ejemplo, la interacción entre la superficie y el adsorbato es afectada por el cambio en la configuración espacial de los átomos en la superficie en pequeños clusters metálicos, la cual permite geometrías de quimisorción que no son típicamente accesibles en superficies metálicas.

Efecto del tamaño de partícula.

La catálisis requiere el uso de metales nobles que posean altas áreas superficiales electroactivas que deben ser controladas para maximizar su actividad. Estudios relacionados con la variación del tamaño de partícula en la eficiencia de la electro-oxidación de metanol muestran que nanopartículas de platino con diámetros en el intervalo de 3 a 10 nm presentan la máxima actividad másica específica [90,91]. Se encontró también que partículas con tamaños por encima y por debajo de este intervalo muestran pérdida de actividad. Para partículas más pequeñas ésta pérdida puede ser atribuida a consideraciones morfológicas, partículas con diámetros menores a los 3 nm no presentan planos cristalinos definidos mostrando estructuras amorfas, mientras que para partículas de mayor tamaño, puede explicarse por la cinética de desorción del combustible. Estos resultados muestran que éste tipo de catálisis necesita del empleo de partículas con una apropiada distribución de tamaños para obtener propiedades catalíticas adecuadas. La velocidad de difusión de CO sobre la superficie y la interacción entre CO_{ads} y $(\text{OH})_{\text{ads}}$ son altamente dependientes del tamaño de la partícula [92,93]. La fuerte adsorción de CO y (OH^-) durante la oxidación de metanol es capaz de inducir reconstrucciones y cambios morfológicos en las partículas pequeñas. El efecto observado del tamaño de partícula en la electro-oxidación de metanol es reflejado en términos de un incremento en la fuerza de los enlaces Pt-CO y Pt-OH con el decrecimiento en el tamaño de partícula. Se observó una fuerte dependencia de la eficiencia de la electro-oxidación de metanol con la distribución de tamaño de partícula [94], lo cual puede lograrse considerando múltiples parámetros tales como la morfología superficial del catalizador y las interacciones entre los productos de oxidación con los diferentes tamaños de partículas. La actividad catalítica promedio del catalizador puede ser así determinada por la conjunción de efectos electrónicos y geométricos de la superficie.

Recientemente ha sido observado un colapso espontáneo en la estructura cristalina de nanopartículas de platino con tamaños menores a 1 nm [95] el cual resulta en una reducción de la actividad catalítica hacia la oxidación debido a efectos cuánticos inducidos por el tamaño. Cálculos de teoría de densidad funcional también sugieren que un desplazamiento hacia arriba del centro de la banda respecto a la Energía Fermi (EF) y un incremento en la densidad de estados en el nivel de Fermí, a causa del estrechamiento de la banda de Fermi que es causado por la reducción del tamaño. Tal modificación en la estructura electrónica lleva a un aumento en la interacción entre la superficie y las moléculas absorbidas, tal como CO, durante la oxidación de metanol, disminuyendo la eficiencia catalítica con la reducción de tamaño. Estudios computacionales de las propiedades catalíticas dependiente del tamaño de nanopartículas de platino por dinámica molecular proveen visiones importantes sobre la relación estructura/propiedad con el tamaño [95].

Efecto del plano cristalino.

Estudios recientes han demostrado que la actividad catalítica es muy dependiente, además del tamaño, de la forma de las partículas [96]. La sensibilidad estructural de la oxidación del metanol en platino pulido monocristalino es bien conocida [97]. Se observó que el platino (111) tiene la menor actividad y potencial de onset para la oxidación de metanol, pero la mayor tolerancia a CO en comparación con los planos (100) y (110). La actividad a la electro-reducción de oxígeno del platino (100) es mayor que la del platino (111) debido a las diferentes velocidades de adsorción de aniones sulfatos en los planos como se demuestra en la Figura 1.11, ya que el sulfato se adsorbe sobre la superficie del catalizador bloqueando la adsorción de O_2 y aumentando el sobrepotencial necesario para la reacción. Cuando el anión utilizado es PO_4^{3-} , o ClO_4^- la adsorción específica es mucho menor, y la adsorción de O_2 se ve facilitada disminuyendo los sobrepotenciales necesarios [98].

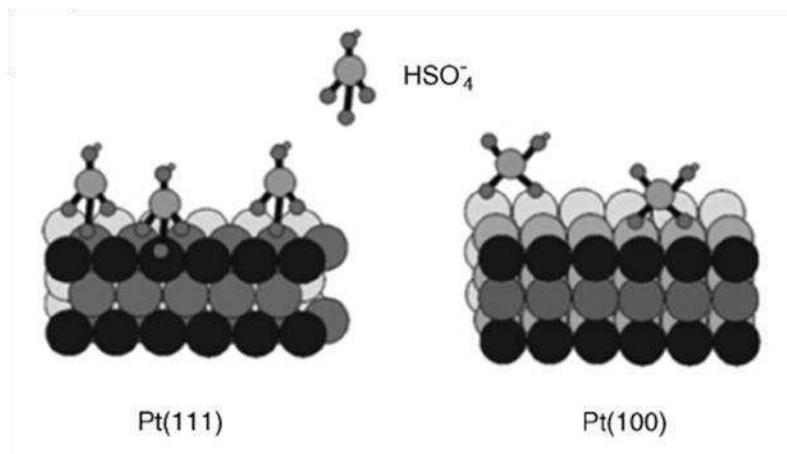


Figura 1.11: a. Adsorción de anión sulfato en superficies de Pt(111) y Pt(100)[98].

El aumento en la cantidad de planos (111) está relacionado con un aumento en la actividad catalítica intrínseca de hasta tres veces, y un aumento de hasta diez veces en la tolerancia al CO comparado con el platino policristalino. Generalmente la densidad de escalones y defectos aumenta la selectividad y la velocidad global en la oxidación de metanol, ya que los sitios de defectos son de alta energía, aunque no tienen el ordenamiento definido de los planos cristalograficos. La formación de especies que contienen oxígeno necesarias para la oxidación de CO es fomentada en la superficie que tenga una mayor densidad de escalones resultando en un menor potencial de onset para mayores densidades de escalones.

Todos estos estudios sugieren una fuerte dependencia de la performance del catalizador con la forma de las partículas, más que con el tamaño. La actividad catalítica puede ser promovida sintetizando estructuras catalíticas con caras cristalinas de alto índice. Los estudios citados anteriormente son de mucha ayuda para conseguir diseñar y desarrollar estructuras catalíticas novedosas apuntando a maximizar las superficies con altos índices de Miller y abundantes sitios de esquina y borde durante el crecimiento del

crystal. Es muy importante entender los fundamentos del crecimiento de cristales para poder desarrollar nanoestructuras con planos cristalinos definidos y reproducibles. La esencia del control de la forma se encuentra en entender el proceso de cristalización, el cual depende ampliamente de los pasos de nucleación y crecimiento. El control simultáneo sobre los factores que afectan la cinética de nucleación y crecimiento, puede llevar a la generación de nanomateriales uniformes y monodispersos con las formas deseadas. De cualquier manera, es complicado controlar el proceso de cristalización para obtener el cristal perfecto. La nucleación resulta de la aglomeración de átomos o moléculas para formar núcleos los cuales pueden crecer para dar las nanoestructuras deseadas. La Figura 1.12 representa las formas convencionales de estructuras fcc, las cuales están encerradas por caras (111) y (100), con una baja proporción de sitios esquinas y bordes [99]. Las formas de metales fcc son decididas por las energías superficiales de las diferentes caras cristalográficas bajo consideraciones termodinámicas. Los cálculos de energía superficial de metales fcc revelan que las energías superficiales aumentan en el orden $g(111) < g(100) < g(110) < g(hkl)$, donde (hkl) representan caras de alto índice, con $h, k, l \geq 2$ [100]. Esta alteración en las energías superficiales de las caras cristalinas durante el crecimiento de nanocristales decide la forma final del nanocristal. Los planos con alta energía superficial son usualmente eliminados de la superficie del cristal ya que ellos crecen mucho más rápido que otros durante el crecimiento del cristal. Como resultado, caras con bajos índices crecen a expensas de las caras con altos índices y los cristales toman las formas mostradas en la Figura 1.12.

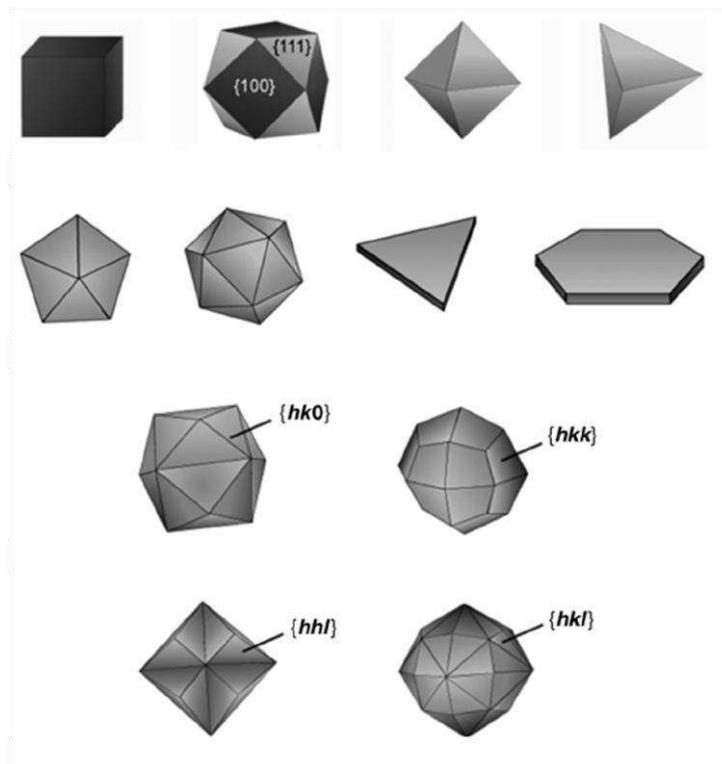


Figura 1.12: Formas convencionales de metales (fcc), cuya superficie está delimitada por planos (100) y/o (111) [99].

Es claro que el control de la forma de las nanopartículas de platino juega un rol fundamental en la determinación de su performance catalítica. Para lograr un apropiado control en la forma de las nanopartículas es necesario el desarrollo de estrategias de síntesis novedosas.

Vías para la obtención de catalizadores de alta área.

El desarrollo actual de electro-catalizadores está enfocado en nuevas vías para sintetizar catalizadores de bajo costo y altamente eficientes. Existe un gran interés en el desarrollo de nanoestructuras novedosas de Pt con alta área superficial exhibiendo una mayor performance catalítica y eficiencia de uso de platino. Un electro-catalizador ideal debería ser multifuncional, es decir, poseer reactividad superficial, conductividad electrónica y capaz de proveer un buen transporte de masa para aumentar la reactividad. La Figura 1.13 muestra las estrategias usadas para la reducción del costo y obtención mayores eficiencias de uso de catalizador.

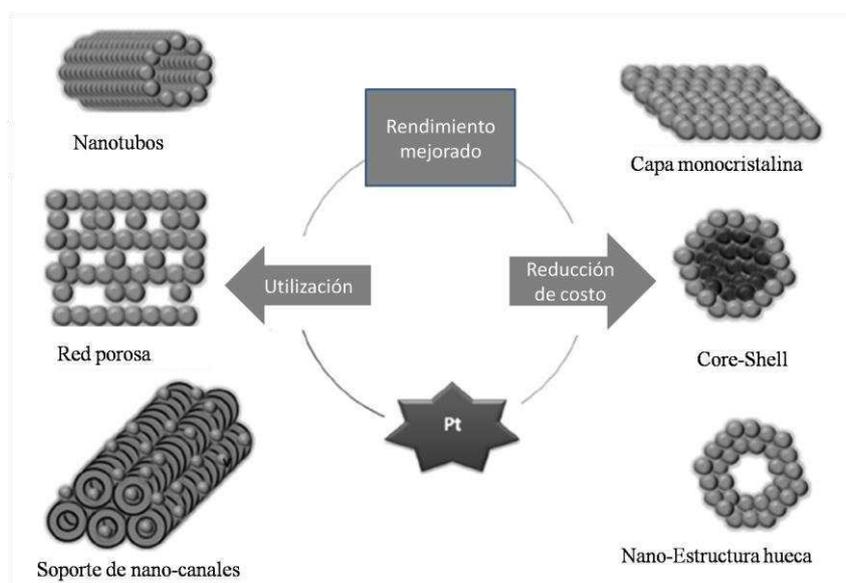


Figura 1.13: Esquema de las estrategias utilizadas para el diseño de electro-catalizadores basados en platino[8].

Un electro-catalizador de bajo costo debe ser obtenido reduciendo la carga de platino sin comprometer la actividad catalítica, lo cual puede ser realizado usando morfologías nanotubulares, entramados mesoporosos y soportes nanoestructurados novedosos con nanocanales, etc.

Se han utilizado varias estrategias para la fabricación de catalizadores tanto soportados como no soportados. En un trabajo reciente, Wee y colaboradores [101]

hicieron una revisión de métodos de síntesis de electro-catalizadores con baja carga de Pt para celdas de combustible PEM. Mencionan el método de electrodeposición, sputtering (pulverizado), IBAD (Ion-beam assisted deposition), deposición química (electroless), electro-spray y soles de Pt (preparados a partir de mezclas de soluciones de ácido hexacloroplatínico y citrato de sodio). Del análisis de los distintos métodos concluyen que aunque con el método de electrodeposición se consigue un buen control del tamaño de la nanopartícula de catalizador y una alta utilización de Pt, la aplicación de este método a gran escala es dudosa debido a aspectos relacionados a la complejidad del sistema (celda electroquímica, etc.). En la electrodeposición las nanopartículas se forman aplicando una corriente determinada durante un corto tiempo y si se repite el proceso, pueden generarse nuevas partículas metálicas en cada ciclo. De esta manera, controlando la magnitud de la corriente o el potencial, se puede alterar el tamaño y estructura de la nanopartícula [102,103]. Por otra parte, la ventaja del método de sputtering es su capacidad de depositar Pt directamente sobre diferentes componentes del conjunto membrana electrodo con cargas de Pt extremadamente bajas. Sin embargo, la baja utilización y la pobre adherencia del Pt al sustrato permanecen como desafíos a resolver. Otros métodos, tales como el IBAD, electro-spray y soles de Pt, exhiben carga de Pt relativamente más bajas y mayores utilizaciones de Pt, pero requieren mayor investigación para mejorar su reproducibilidad.

2.2. Método de síntesis de catalizadores.

Método de síntesis de catalizadores convencionales soportados en carbón.

Algunos de los métodos químicos de reducción del precursor de Pt (usualmente ácido hexacloroplatínico, HCPA) descritos en la literatura, que difieren entre sí en el agente reductor empleado, incluyen: el método del ácido fórmico [104,105], el método de impregnación seguido por reducción en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura [106] y el método asistido por microondas en etilenglicol [107]. El dimetil(1,5-ciclo-octadieno) platino(II) fue también utilizado como precursor en el método de impregnación utilizando dióxido de carbono supercrítico [108]. Otros métodos de impregnación alternativos [109] utilizan como precursores: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ o $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, seguido de reducción con hidrógeno a alta temperatura. Las aleaciones soportadas sobre carbón se preparan normalmente sintetizando primero el platino sobre el soporte (Pt/C) seguido luego de la deposición de un segundo metal sobre el Pt/C y realizando finalmente un proceso de aleación a alta temperatura. Antolini [110] hizo una revisión de las aleaciones Pt/M soportadas sobre carbón preparadas por este método. Sin embargo, los tratamientos térmicos a temperaturas por encima de 700 °C en atmósfera inerte o hidrógeno, provocan un crecimiento no deseado de la partícula metálica, por coalescencia y sinterizado de las mismas, que pueden resultar en una disminución de la actividad másica para la RRO, teniendo en cuenta que la actividad másica de catalizadores de platino altamente disperso comienza a disminuir para tamaños de partícula mayores a 5,5 nm aproximadamente. En general, el principal

problema asociado a la preparación de aleaciones de Pt/M soportadas sobre carbono es el bajo contenido del metal no precioso en la aleación, en otras palabras la verdadera composición de la aleación tiene menos de este metal que la composición nominal del catalizador. Por esta razón, los parámetros clave a tener en cuenta en la preparación de catalizadores de aleaciones de Pt soportados sobre carbón son:

- 1) La relación atómica real de Pt/M, que puede ser diferente a la esperada a partir de las concentraciones de los precursores utilizados en la síntesis.
- 2) La cantidad de M verdaderamente aleado, que puede ser menor que el contenido total de M en el catalizador.
- 3) El tamaño de partícula del catalizador, ya que la actividad electrocatalítica depende del área superficial del metal.

En vista del crecimiento del tamaño de partícula de platino cuando se realiza un tratamiento térmico a temperaturas mayores a 600 °C, existe una manera alternativa de preparar aleaciones de base platino soportadas sobre carbón con tamaño de partícula pequeño, que es la impregnación simultánea sobre el soporte de carbón de los precursores de Pt y M, seguido por reducción a temperaturas bajas (< 100 °C) o intermedias (200 - 500 °C). En un trabajo reciente Antolini y colaboradores [111] hicieron una revisión de métodos de síntesis químicos a temperaturas bajas o moderadas para la fabricación de electro-catalizadores de aleaciones binarias de Pt/M, donde se evita este crecimiento no deseado de la nano-partícula asociado a los métodos de aleación de alta temperatura. Los métodos de síntesis de catalizadores Pt/M presentadas incluyen, impregnación del soporte de carbón con una solución de los precursores de Pt y M, o por adsorción del Pt y M en forma coloidal sobre la superficie del carbón; seguida por la reducción del Pt y el metal base por diferentes métodos: calentamiento en atmósfera de hidrógeno en un rango de temperatura de 300 a 500 °C, y por la reducción química con borohidruro de sodio, formiato de sodio, hidracina y ácido fórmico a temperaturas menores a 100 °C. De todos los métodos de reducción química reportados, se postula que los más prometedores son el de micro-emulsión, el de precursores órgano-metálicos (metal-carbonilo) y el de impregnación seguida por reducción con NaBH₄. Utilizando el método de reducción con borohidruro de sodio se puede obtener un catalizador PtCo/C con un buen grado de aleación, pero sólo para bajos contenidos de Co, hasta 25 % atómico de Co.

En la búsqueda de menores cargas de platino en pilas PEM, se analizaron diferentes tipos de soporte carbonosos como alternativa al Vulcan, incluyendo negro de carbono pre-grafitizado [112], nanotubos de carbono (NTC) [113,114], nanofibras de grafito [114,115], y carbones mesoporosos (MPC) [116,117], aunque en la actualidad el Vulcan sigue siendo el soporte más extensamente utilizado para el catalizador de Pt en pilas de combustible PEM.

Una de las formas de regular el tamaño de nanopartícula final es mediante la concentración de las sales precursoras, donde concentraciones mayores favorecen tamaños de nanopartículas más grandes. En todos los casos pueden identificarse 4

pasos: (1) mezclado de la solución de los precursores (o reductor) con el soporte, (2) proceso de impregnación de los precursores (o reductor) sobre el soporte de carbón, (3) proceso de reducción y formación de nanopartículas de catalizador sobre el carbón, por agregado del reductor (o precursores), y (4) filtrado, enjuague y secado del catalizador resultante.

Síntesis electroquímica.

La vía electroquímica para la síntesis de nanocristales inorgánicos ha sido explorada en detalle. La ruta de reducción electroquímica se presenta como simple rápida y económica para la preparación de electro-catalizadores nanoestructurados. Cambiando los parámetros de síntesis, tales como la concentración de los precursores metálicos, densidades de corriente, y el tiempo de deposición, se pueden controlar los tamaños de las nanopartículas y las morfologías superficiales de los electro-depósitos. La principal ventaja de este método es que permite controlar la estructura y generar planos cristalinos controlados en las nanoestructuras. Otras ventajas incluyen la reproducibilidad, simplicidad y monodispersidad de las partículas obtenidas.

Existen muchos reportes demostrando la generación de nanoestructuras facetadas de platino usando síntesis electroquímica [118-124].

La utilización del proceso de electrodeposición como método de síntesis permite que el electrocatalizador se forme directamente sobre la superficie de la capa difusora de gases. Por lo tanto, éste método tiene como ventaja la mejor utilización de platino debido a la baja carga requerida, reduciendo así el costo de fabricación de MEA. La formación de electrocatalizadores incluye principalmente los métodos de impregnación y los métodos de “deposición”. Los métodos de “deposición” incluyen deposición física de vapor, deposición química de vapor, deposición catódica, y electrodeposición. [125-127]

Entre estas técnicas de deposición, la electrodeposición se ha usado ampliamente debido a su facilidad de operación, facilidad de control sobre las condiciones experimentales, el bajo costo y la posibilidad de utilizar agentes estabilizantes y estructurantes durante la síntesis. Choi y colaboradores [128] estudiaron el efecto de los parámetros del pulso de electrodeposición en el rendimiento de las celdas de combustible usando métodos de corriente continua y pulsos de electrodeposición. Taylor y colaboradores [129] desarrollaron una técnica de síntesis de catalizadores por vía electroquímica en la que los iones de platino se difunden a través de una capa delgada de Nafion y se electrodepositan sólo en las regiones donde existe conductividad iónica y eléctrica. Antoine y Durand [130] realizaron la deposición directa sobre una capa de Nafion[®] activo, asociando tanto los pasos de impregnación y de reducción electroquímica in situ. Wei y colaboradores [131] realizaron la deposición directa de platino sobre un electrodo de carbono con Nafion[®] como binder en una solución acuosa que consiste en ácido clorhídrico y ácido hexacloroplatínico. En la Figura 1.14 se muestra el corte transversal de una MEA formada por un electrodo electrodepositado, y

un electrodo comercial convencional donde se observa claramente la diferencia de espesores de las capas catalíticas obtenidas por los diferentes métodos.

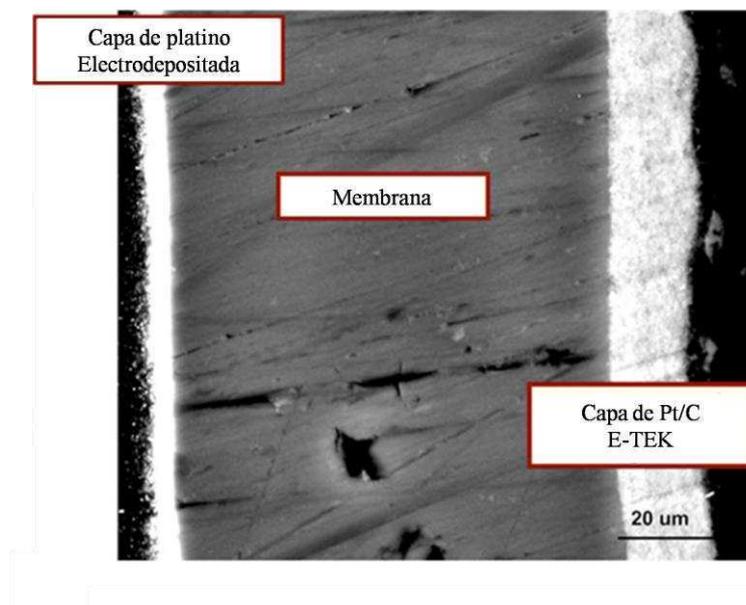


Figura 1.14: Imágenes SEM (Backscattering) del corte transversal de un MEA formado por un electrodo electrodepositado, y un electrodo comercial convencional.

Una característica particular de la preparación de electrodos PEMFC por electrodeposición es el uso de un sustrato de carbón micro-poroso, que constituye la zona de la capa catalítica de la capa difusora de gas. La porosidad da lugar a electrodos tridimensionales donde las reacciones electroquímicas tienen lugar bajo condiciones diferentes en comparación con electrodos planos. Parámetros como la conductividad de la fase sólida y electrolitos, la difusividad de las especies dentro de la estructura porosa, y la superficie interna [132,133], influyen en la distribución de potencial dentro de la fase del electrodo [134-136].

Otro factor es que las reacciones electroquímicas sólo se producen en las regiones penetradas por el electrolito, que puede ser limitada cuando se trata con electrolitos acuosos y electrodos hidrófobos, como es el caso del negro de carbono utilizado para electrodo PEMFC. Todas estas características deben ser tenidas en cuenta para los procesos de electrodeposición sobre sustratos porosos. Existen numerosos trabajos presentando métodos para mejorar la mojabilidad de las superficies de carbono como las utilizadas en las capas difusoras de gases [137].

2.3. Métodos de síntesis de nanoestructuras no soportadas de platino.

El control morfológico de electro-catalizadores en la nanoescala es un desafío y no puede ser logrado por los métodos de síntesis convencionales. Han sido desarrollados métodos novedosos para lograr un control sobre el tamaño y la forma de

electro-catalizadores, obteniendo diferentes morfologías de Pt con grandes áreas superficiales, bajas cargas de metal y propiedades químicas/catalíticas interesantes en la nanoescala, mejorando la performance global del material del catalizador con un costo reducido. En ésta sección se enumeran las más novedosas técnicas desarrolladas para la obtención de nano-estructuras de Pt, encontradas en literatura.

Síntesis basada en plantillas.

La síntesis basada en plantillas de nanocristales inorgánicos es una vía popular para generar nanoestructuras donde una plantilla sirve como un andamio para la síntesis de nanoestructuras con una forma y tamaño deseadas [138]. La síntesis comprende la fabricación del material deseado dentro de los poros o canales de una plantilla nanoporosa. Depositiones químicas y electroquímicas, deposición sol-gel, y Chemical Vapor Deposition (CVD) han sido presentadas como posibles estrategias de síntesis. A la fecha una gran variedad de plantillas han sido probadas satisfactoriamente para la formación de nanomateriales incluyendo surfactantes orgánicos auto-ensamblados, copolímeros bloque, canales en materiales porosos, bordes de los escalones en sustratos sólidos, y nanoestructuras ya existentes [139-148]. Generalmente, estas plantillas son clasificadas en dos tipos llamados, platillas duras y platillas blandas, donde las plantillas duras están involucradas físicamente y necesitan ser removidas selectivamente luego de la síntesis de las nanoestructuras deseadas, mientras que cuando se utilizan plantillas blandas la eliminación del nano-molde puede lograrse simplemente por lavado con solventes [149].

Las plantillas blandas incluyen micelas surfactantes, micelas inversas, vesículas multilamelares, liposomas unilamelares, agregados liposomales y microemulsiones. [150-156].

Estas plantillas, también llamadas nanoreactores son normalmente usados para sintetizar nanocristales inorgánicos debido a su propiedad de formación de autoensamblados ordenados cuando la concentración alcanza un cierto valor, la Concentración Micelar Crítica (CMC), para disminuir la energía del sistema. Estas plantillas blandas proveen espacios confinados para el crecimiento de nanopartículas actuando como un andamio. La síntesis de nanopartículas usando plantillas blandas depende fuertemente de la estabilidad de la estructura patrón la cual es dinámica en solución y generalmente cambia con el cambio en la composición durante la reacción.

Plantillas duras.

La síntesis de nanopartículas usando plantillas duras involucra un molde duro como estructura central dentro de la cual existe una red de túneles rígidos en la cual se forman nanoestructuras de formas y tamaños deseados relacionados con la estructura de

la plantilla. Ejemplos de plantillas duras comúnmente usadas para la síntesis de nanoestructuras metálicas incluyen, sílica mesoporosa, alúmina porosa, nanotubos de carbono, etc. [154-157]. Las nanoestructuras son generalmente sintetizadas dentro de los poros de estos patrones duros y la morfología de las nanoestructuras es dependiente de la plantilla, por ejemplo, si la plantilla consiste de poros cilíndricos con diámetro uniforme, entonces pueden ser sintetizados nano-cilindros monodispersos de los materiales deseados. El uso de plantillas duras permite generar nanoestructuras monodispersas con control sobre la forma y el tamaño de una manera reproducible. Sin embargo, la principal desventaja de este método yace en la remoción de la plantillas luego de la síntesis de las nanoestructuras.

Plantillas blandas.

Se han llevado a cabo un gran número de estudios para investigar la formación y ensamblaje de mesoestructuras sobre la base de agentes tensioactivos autoensamblados. El primer mecanismo de moldeado por cristal líquido fue propuesto por científicos de Mobil (Figura 1.15). [158-163]

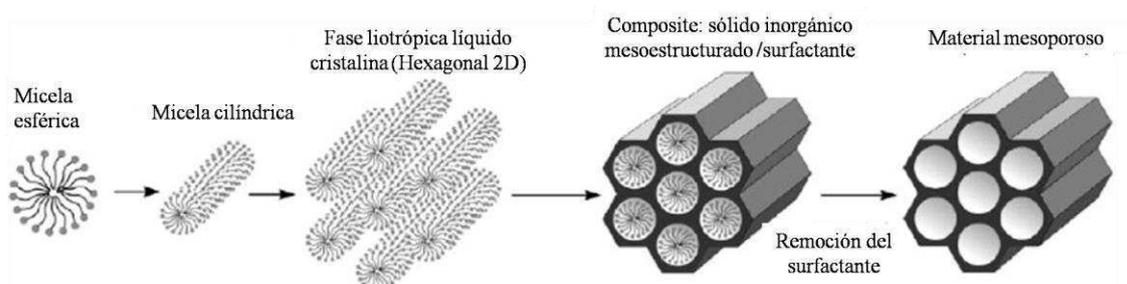


Figura 1.15: Estrategia de síntesis de materiales mesoporosos por proceso de nano-moldeo por cristal líquido.

Existen diferentes tipos de plantillas blandas que fueron utilizadas para obtener metales mesoporosos como son los surfactantes, y los copolímeros bloque.

Surfactantes.

En general, se requiere una solución clara y homogénea de los tensioactivos en agua para obtener mesoestructuras ordenadas. Los tensioactivos usados frecuentemente se pueden clasificar en tensioactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos. Hasta ahora, se utilizaron en la síntesis pocos tensioactivos anfóteros. Los tensioactivos catiónicos cuaternarios [164,165], $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br_{(n = 8-22)}$, generalmente son eficientes para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados.

Tensioactivos CTAB (disponible comercialmente), tensioactivos Gemini y Bolaform, agentes tensioactivos con múltiples grupo cabeza, tensioactivos catiónicos fluorados y otros reportados recientemente se pueden utilizar como plantillas para

preparar diferentes mesoestructuras, incluyendo metales mesoporosos como Pt, Pd, etc. [166-169]. Los tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario usados frecuentemente se muestran en la Figura 1.16.

<p>Surfactantes de amonio cuaternario</p>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_3}{\text{N}^+}}-\text{R}_2[\text{Br}^-] \quad \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ $n = 8 - 22$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CH}_3[\text{Br}^-]$ $n = 8 - 22; m = 2 - 22$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_m-\text{R}[\text{Br}^-] \quad \text{R} = \text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}, \text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}, \text{---OH, etc}$ $n = 8 - 22; m = 0 - 3$
<p>Surfactantes Gemini (C_{n-s-m})</p> <p>(C_{n-s-1})</p> <p>(18B₄₋₃₋₁)</p>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_s-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CH}_3[2\text{Br}^-]$ $n = 8 - 22; s = 2 - 6; m = 1 - 22$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_s-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3[2\text{Br}^-]$ $n = 8 - 22; s = 2 - 6$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3[2\text{Br}^-]$
<p>Surfactantes Bolaform (R_n)</p>	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3[2\text{Br}^-]$ $n = 4, 6, 8, 10, 12$
<p>Surfactantes catiónicos con tres grupos cabeza</p>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_s-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_p-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3[3\text{Br}^-]$ $m = 14, 16, 18; s = 2; p = 3$
<p>Surfactante Bolaform rígida con cuatro grupos cabeza</p>	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}^+}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3[4\text{Br}^-]$ $n = 2, 3, 4; m = 8, 10, 12$

Figura 1.16: Formula molecular de surfactantes cationicos usados frecuentemente.

En los primeros informes de materiales mesoporosos de la Compañía Mobil, se utilizaron tensioactivos catiónicos como agentes estructurantes. Los tensioactivos catiónicos tienen una excelente solubilidad en agua, tienen alta temperatura micelar crítica (TMC), y pueden ser ampliamente utilizado en medios ácidos y básicos, pero son tóxicos y costosos.

Los tensioactivos de sales aniónicas incluyen carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, etc. Recientemente, una especie de tensioactivo con ácidos carboxílicos aniónicos terminales (sales) (Figura 1.17) se utilizó como plantilla para la síntesis de materiales mesoporosos.

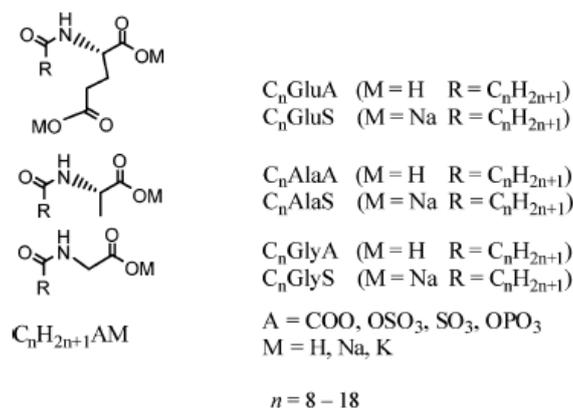


Figura 1.17: Surfactantes aniónicos comunes [170].

Los tensioactivos no iónicos están disponibles en una amplia variedad de estructuras químicas diferentes. Estos son ampliamente usados en la industria debido a características atractivas como bajo precio, no toxicidad, y biodegradabilidad. Además, el autoensamblaje de los surfactantes no iónicos produce mesofases con diferentes geometrías y arreglos. Attard y colaboradores sintetizaron estructuras mesoporosas ordenadas de diferentes metales y aleaciones en sistemas ácidos $C_{12}H_{25}EO_8$ y $C_{16}H_{33}EO_8$ (Brij 56[®]) [171]. Los tamaños de poro se limitan a 3 nm.

Copolímeros Bloque.

Otras clases de materiales mesoporosos altamente ordenados con tamaños de poros uniformes mayores que 5 nm pueden ser sintetizados mediante el empleo de copolímeros de tres bloques de poli (óxido de etileno), poli (óxido de propileno) poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) como plantillas en medio ácido acuoso [172,173].

La Figura 1.18 muestra los surfactantes no iónicos comerciales clásicos. Los miembros principales incluyen tensioactivos PEO oligoméricos de alquilo, copolímeros de bloque anfífilicos (por ejemplo, PEO-PPO-PEO), ésteres de sorbitán, etc.

Los copolímeros di-bloque siempre conducen a tamaños de poro grandes en comparación con los copolímeros tri-bloque con pesos moleculares similares porque estos últimos tienden a la agregación por flexión. Los copolímeros bloque de alto peso molecular son de gran interés debido a que generan mesoporos relativamente grandes, que se demostró por primera vez por Wiesner y colaboradores. [174] Estos copolímeros incluyen poli (isopreno)-bloque-poli (óxido de etileno) (PI-b-PEO), PS-b-PEO, y poli (isobutileno)-blockpoli (óxido de etileno) (BIP-b-PEO) y permiten obtener mesoporos con tamaños mayores que 20 nm [175-179]. Sin embargo, no se obtienen mesoporos de los tamaños esperados. Las medidas de adsorción de N_2 muestran que las áreas superficiales BET están cerca de cero. Esto es probablemente debido al modelo de empaquetado de esfera aislada, lo que resulta en paredes de los poros gruesas sin conexión entre mesoporos [180]. La inserción de cadenas de PEO largas puede facilitar la formación de túneles que conectan mesoporos. Se puede suponer que el uso de

copolímeros de bloque con altos pesos moleculares y cadenas largas de PEO ofrece una vía fácil para dar mesoestructuras ordenadas con poros accesibles.

Los copolímeros bloque se sintetizan mediante la polimerización simultánea de más de un tipo de monómero. El resultado de esta síntesis se llama copolímero de bloque si los monómeros individuales se producen como bloques de diferentes longitudes en la molécula de copolímero. Los diferentes tipos de bloques dentro del copolímero son generalmente incompatibles entre sí y, como consecuencia, el copolímero bloque se auto ensambla en solución. En el caso de copolímeros anfifílicos en soluciones acuosas, los copolímeros pueden formar microestructuras que se asemejan a las micelas formadas por tensioactivos de bajo peso molecular.

Copolímero bloque de poli óxidos alquílicos	Co-polímero tribloque	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Pluronic PEO-PPO-PEO
		$\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{H}$	Pluronic R PPO-PEO-PPO
		$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	PEO-PBO-PEO
	Co-polímero dibloque	$\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	PPO-PEO
		$\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	PBO-PEO
	Copolímero dibloque estrella	$\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_m\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Tetronic
Poli oxido de etileno alquílico oligomérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$		Brij
	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$		Tergitol
Poli oxido de etileno alquílic fenólico	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$		Triton
Ester Sorbitan	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_w(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$		Tween
	$\text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{C}-\text{R}$		Span

Figura 1.18: Surfactantes no iónicos comerciales clásicos.

Copolímeros tribloque solubles en agua de poli (óxido de etileno) (PEO) y poli (óxido de propileno) (PPO), a menudo denotado PEO-PPO-PEO o $(\text{EO})_l(\text{PO})_m(\text{EO})_2$, son especies macromoleculares no iónicas comercialmente disponibles. La variación de la composición de copolímero (proporción de PPO/PEO) y peso molecular (y la longitud de los bloques PEO y PPO) durante la síntesis conduce a la producción de moléculas con propiedades ajustables que cumplen los requisitos específicos en varias áreas de importancia tecnológica. Como resultado, los copolímeros bloque, PEO-PPO-

Pluronic comienza con las letras L (para líquidos), P (para pasta), o F (por copos). Los primeros uno o dos números son indicativos de que el peso molecular del bloque de PPO, y el último número significa la fracción en peso del bloque de PEO. Por ejemplo, Pluronic P104 y F108 tienen el mismo peso molecular de PPO (del orden de 3000), pero P104 tiene un 40 % en peso de PEO y el F108 un 80 % en peso de PEO.

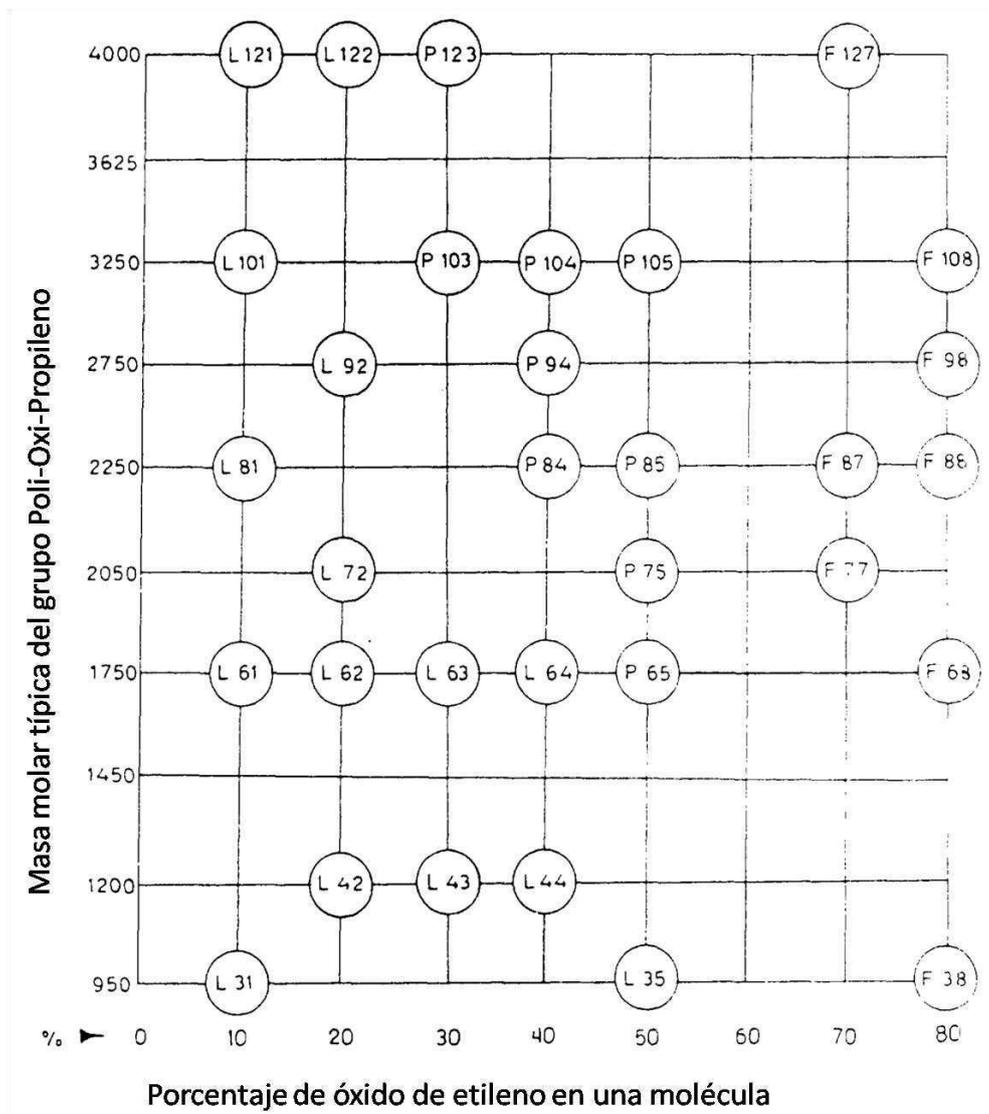


Figura 1.20: Copolímeros Pluronic PEO-PPO-PEO ordenados según la relación en la composición de PPO/PEO [199].

Control de Tamaño de poro.

Varios métodos pueden ser utilizados para ajustar los tamaños de poro de materiales moleculares mesoporosos. En la Tabla 1.2 se presentan los tamaños de poros obtenidos por diversos métodos.

Tabla 1.2: Tamaños de poros de mesoestructuras ordenadas obtenidas por diferentes métodos.

Tamaño de poro / nm	Método
2-5	Surfactantes con diferentes largos de cadena incluyendo cadenas largas Sales catiónicas cuaternarias y órgano-aminas neutras
4-7	Sales catiónicas cuaternarias de cadena larga Tratamiento hidrotérmico a alta temperatura
5-8	Surfactantes cargados con la adición de agentes de hinchado tal como tri-metil-benceno y aminas de cadena corta
2-8	Surfactantes no iónicos
4-20	Copolímeros tribloque
10-27	Copolímeros bloque de alto peso molecular, copolímeros tribloque con la adición de agentes de hinchado tal como TMB y sales inorgánicas.

Los tamaños de poro de materiales mesoporosos dependen principalmente de los grupos hidrófobos en los tensioactivos. Los tensioactivos catiónicos cuaternarios con cadenas de alcanos más largas pueden producir materiales mesoporosos con grandes tamaños de poros. Cuando aumenta la longitud de la cadena de surfactante de C₈ a C₂₂, el diámetro de poro BJH de MCM-41 se incrementa de 1,6 a 4,2 nm [200]. El ajuste de la longitud de cadena de carbono en un agente tensioactivo catiónico Gemini C_{n-12-n} puede ajustar el tamaño de poro de MCM-48 mesoestructura obtenido por el método hidrotérmico en el intervalo de 1,6 a 3,8 nm [201]. En cuanto a los copolímeros de tribloque convencionales PEO-PPO-PEO, los tamaños de poros se agrandan con el aumento de pesos moleculares de los bloques hidrófobos [202].

En general, las micelas de copolímeros de bloque (en la mayoría de los casos, esféricas) son de mayores tamaños que los agregados por tensioactivos de bajo peso molecular. Por ejemplo, las micelas esféricas de copolímeros de bloque PEO-PPO-PEO contienen varias decenas de moléculas (15-60) por agregado, varias veces más que los tensioactivos de bajo peso molecular, con una gama de radios hidrodinámicos de 6 a 10 nm. Por lo tanto, los tamaños de poro de materiales mesoporosos obtenidos con plantilla de copolímeros bloque son mayores que las de los sistemas tensioactivos de bajo peso molecular.

La adición orgánicos agentes de hinchamiento es una manera para expandir tamaños de poros. Las especies orgánicas hidrófobas se pueden solubilizar el interior de las regiones hidrófobas de las micelas de surfactante, lo que conduce a un hinchamiento de las micelas. [203] La solubilidad de los aditivos orgánicos en las mezclas acuosas deben ser considerados al momento de utilizarlos como agentes de hinchamiento. Los tamaños de poro se expanden por los aditivos de grandes hidrocarburos orgánicos tales como dodecano, TMB, aminas terciarias triisopropilbenceno, y poli (propilenglicol) [204-208]. Con la ayuda de las moléculas de TMB, los tamaños de poro se pueden ampliar a 40 nm en sistemas ácido tribloque o copolímero a 10 nm en los sistemas básicos de tensioactivos CTAB. Sin embargo, los materiales mesoporosos resultantes

son bastante desordenados. Los tamaños de poro de mesoestructuras ordenadas sólo pueden aumentarse a 13 y 6 nm para la SBA-15 y MCM-41, respectivamente, mediante la adición de TMB como agente de hinchamiento.

Otras sustancias pueden ser disueltas en los núcleos de micelas permitiendo también ampliar diámetros de poro. Hanrahan y colaboradores [209] desarrollaron un método para adaptar el tamaño del poro utilizando CO₂ como agente de hinchamiento.

Los sistemas binarios de surfactante pueden dar productos con tamaños de poro sintonizables y poros bimodales o trimodales. Combinando dos tensioactivos catiónicos cuaternarios con cadenas de carbono diferentes entre sí (por ejemplo, C12TAB y C16TAB, C16TAB y C22TAB) puede cambiar los tamaños de poro de mesoestructuras de MCM-41 a valores intermedios entre los valores con plantilla por un único tensioactivo [210].

Las estructuras jerárquicas de los poros son beneficiosas para aplicaciones especiales. Cabe destacar que la creación de sistemas jerárquicos micelares es generalmente desfavorable desde un punto de vista termodinámico en general [211].

Motivación

La miniaturización de las celdas de combustibles de baja potencia para ser utilizadas en sistemas portátiles (teléfonos celulares, PADs, notebooks, etc.) requiere la utilización de materiales que permitan, tanto, un alto aprovechamiento de los metales utilizados como catalizadores (platino y aleaciones de platino/rutenio), como una alta eficiencia en la conversión de los reactivos a productos.

La mejora en la eficiencia de uso de catalizador puede obtenerse por diferentes vías, una de ellas consiste en mejorar el contacto eléctrico del catalizador con el colector de corriente, y, simultáneamente, el contacto iónico con el electrolito (membrana). La utilización de catalizadores convencionales soportados sobre carbón Vulcan XC72[®] requiere la formación de capas catalíticas gruesas (típicamente de ~30 μm), con el objetivo de conseguir que parte del catalizador tenga el contacto apropiado.

Considerando lo anterior, el método de síntesis de conjuntos membrana electrodos para miniceldas de combustibles no puede ser escalado de los utilizados para celdas de combustibles convencionales, con lo que nuevas vías deben ser estudiadas.

Como se resume en el **Capítulo 1 (Sección 2.2)** existen diferentes vías para la síntesis de catalizadores nanoestructurados. El método de electrodeposición permite un mejor aprovechamiento del catalizador, debido a que, por haber sido electrodepositado sobre la capa difusora de gases, todo el catalizador se encuentra en contacto eléctrico con el colector de corriente, reduciendo el problema a la obtención de un correcto contacto electrónico.

Sin embargo, la electrodeposición desde soluciones acuosas sobre capas difusoras de gases convencionales (con poros de gran tamaño, típicamente 50 - 100 μm), lleva a la obtención de nanopartículas en todo el espesor del soporte de electrodeposición con lo que no todo el catalizador estaría disponible para el contacto con la membrana. Este problema podría ser evitado mediante la utilización de capas difusoras de gases con estructura jerárquica de poros donde sea posible elegir el área sobre la cual se lleva a cabo la electrodeposición. Por otra parte, la utilización de nanomoldes viscosos permitiría la electrodeposición de catalizadores mesoporosos con tamaño de poro ajustable, y a su vez impedir el ingreso de los precursores de catalizador dentro de la capa difusora de gases, formando una capa catalítica de menor espesor.

Adicionalmente, el ajuste del tamaño de poro del catalizador permitiría, no solo ajustar el área electroactiva del catalizador, sino también la eficiencia de la reacción. Particularmente, los cambios en la eficiencia de reacción pueden deberse a diferentes efectos, como cambios en la energía de activación superficial, relacionados con la energía de adsorción/desorción de los intermedios de reacción. El aumento de la eficiencia de la reacción permite tanto aumentar la eficiencia en el uso del combustible, como también evitar la formación de subproductos que pueden ser nocivos para los

otros componentes de la celda de combustible, como por ejemplo el H_2O_2 formado en el cátodo, por lo que la mejora en la eficiencia no solo aumenta el aprovechamiento del combustible sino también aumenta la vida útil de los materiales que forman la celda.

Para mejorar aspectos tales como la eficiencia de las reacciones, disminución de subproductos de reacción nocivos para los distintos componentes de la celda, aumento en la eficiencia de uso del catalizador, disminución del espesor de la capa catalítica mejorando el contacto electrónico en la zona de tres fases, etc., se propuso, en este trabajo, el uso de catalizadores mesoporosos electrodepositados sobre la capa difusora de gases, formando un electrodo mesoporoso difusor de gases. Adicionalmente, proponemos que el uso de catalizadores con mayor tamaño de poros (8-10 nm) que los presentados en bibliografía (2-3 nm) debería mejorar el transporte de masa dentro de los poros del catalizador, aumentando la actividad electrocatalítica. Proponemos también que la utilización de capas difusoras de gases de carbón mesoporoso con estructura jerárquica de poro como soporte de electrodeposición ayudará a disminuir el espesor de la capa catalítica debido a que el catalizador electrodepositado desde un medio viscoso (como el del copolímero bloque o el cristal líquido), se depositará en la superficie del GDL, sin penetrar en el seno del material, dejando la mayor parte del catalizador disponible para el contacto con la membrana.

-
- [1] Grove, W.R.; (1839) *Phil. Mag.*, 14, 127.
- [2] Bacon, F.T.; (1954) *BEAMA Journal*, 6, 61.
- [3] Oncescu, V., Erickson, D.; (2011) *J. Power Sources*, 196, 22, 9169.
- [4] Vaddiraju, S., Tomazos, I., Burgess, D.J., Jain, F.C., Papadimitrakopoulos, F.; (2010) *Biosens. Bioelectron.*, 25, 7, 1553.
- [5] Wasmus, S., Kuver, A.; (1999) *J. Electroanal. Chemistry*, 461, 14.
- [6] Arico, A.S., Srinivasan, S., Antonucci, V.; (2001) *Fuel Cells*, 1, 133.
- [7] Lamy, H., Leger, J.-M. Srinivasan, S. (2000) Direct methanol fuel cells— from a 20th century electrochemists dream to a 21st century emerging technology, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, 34 (eds J.O'.M. Bockris, B.E. Conway), Plenum Press, New York, Ch 3, p. 53
- [8] Liu, H., Zhang, J.; (2009) *Electrocatalysis of direct methanol fuel cell*, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. Weinheim.
- [9] Dillon, R., Srinivasan, S., Aricò, A.S., Antonucci, V.; (2004) *J. Power Sources*, 127 1, 112.
- [10] Qian, W., Wilkinson, D.P., Shen, J., Wang, H., Zhang, J.; (2006) *J. Power Sources*, 154, 202.
- [11] Lamm, A., Gasteiger, H.A., Vielstich, W.; (2003) *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*; Wiley; Chichester, UK;
- [12] Srinivasan, S.; (2006) *Fuel Cells - From Fundamentals to Applications*; Springer Science; Nueva York;

-
- [13] Mauritz, K.A.; Moore, R.B.; (2004) *Chem. Rev.*, 104, 4535.
- [14] Gierke, T.D.; Munn, G.E.; Wilson, F.C.; (1981) *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 19, 1687.
- [15] Hsu, W.Y.; Gierke, T.D.; (1983) *J. Membr. Sci.*, 13, 307.
- [16] Hiesgen, R.; Aleksandrova, E.; Meichsner, G.; Wehl, I.; Roduner, E.; Friedrich K.A.; (2009) *Electrochim. Acta* 55, 423.
- [17] Cohen, J.L., Volpe D. J., Abruña, H. D.; (2007) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 49.
- [18] Scott, F.J., Roth, C., Ramaker, D.E.; (2007) *J. Phys. Chem. C*, 111, 30, 2, 11403.
- [19] Kaiser, J., Colmenares, L., Jusys, Z., Mörtel, R., Bönemann, H., Köhl, G., Modrow, H., Hormes, J., Behm, R. J.; (2006) *Fuel Cells*, 6, 3-4, 190.
- [20] Diaz, L. A., Abuin, G. C., Corti, H. R.; (2009) *J. Power Sources*, 188, 1, 1, 45.
- [21] Diaz, L. A., Abuin, G. C., Corti, H. R.; (2012) *J. Membr. Sci.*, 411, 1,
- [22] Apanel, G., Johnson, E.; (2004) *Fuel Cells Bull.*, 11, 12.
- [23] Kordesch, K., Simader, G. (1996) *Fuel Cells, their Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [24] Pavela, T.O.; (1954) *Ann. Acad. Sci. Fennicae AII*, 59, 7–11.
- [25] Justi, E.W., Winsel, A.W.; (1955) *Brit. Patent*, 821, 688.
- [26] Herrero, E., Franaszczuk, K., Wieckowsk, A.; (1994) *J. Phys. Chem.*, 98, 5074.
- [27] Cathro, K.J.; (1969) *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1608.
- [28] Janssen, M.M.P., Moolhuysen, J.; (1976) *Electrochim. Acta*, 21, 861.
- [29] Cooper, J.S., McGinn, P.J.; (2006) *J. Power Sources*, 163, 330.
- [30] Strasser, P., Fan, Q., Devenney, M., Weinberg, W.H., Liu, P., Norskov, J.K.; (2003) *J. Phys. Chem. B*, 107, 11013.
- [31] Watanabe, M., Motoo, S.; (1975) *J. Electroanal. Chem.*, 60, 275.
- [32] Bagotzky, V.S., Vassiliev, Yu.B.; (1967) *Electrochim. Acta*, 12, 1323.
- [33] Shibata, M., Motoo, S.; (1985) *J. Electroanal. Chem.*, 194, 261.
- [34] McNicol, B.D., Short, R.T.; (1977) *J. Electroanal. Chem.*, 81, 249.
- [35] Parsons, R., VanderNoot, T.; (1998) *J. Electroanal. Chem.*, 257, 9.
- [36] Aramata, A., Kodera, T., Masuda, M.; (1988) *J. Appl. Electrochem.*, 18, 577.
- [37] Beden, B., Kardigan, F., Lamy, C., Leger, J.M.; (1981) *J. Electroanal. Chem.*, 127, 75.
- [38] Chandrasekaran, K., Wass, J.C., Bockris, J. O'.M.; (1990) *J. Electrochem. Soc.*, 137, 518.
- [39] Christensen, P.A., Hamnett, A., Troughton, G.L.; (1993) *J. Electroanal. Chem.*, 362, 207.
- [40] Ticianelli, E., Berry, J.G., Paffet, M.T., Gottesfeld, S.; (1977) *J. Electroanal. Chem.*, 81, 229.
- [41] Fritts, S.D., Sen, R.K.; (1988) *Assessment of Methanol Electrooxidation for Direct Methanol-Air Fuel Cells*. DOE Report, Contract DE AC0676 RLO 1830 by Battelle.
- [42] Cameron, D.S., Hards, G.A., Harrison, B., Potter, R.J.; (1987) *Platinum Metals Rev.*, 31, 173.

-
- [43] Anastasijevic, N.A., Baltruschat, H., Heitbaum, J.; (1989) *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.*, 272, 89.
- [44] Schmiemann U., Baltruschat H.; (1992) *J. Electroanal. Chem.* 340, 357.
- [45] Goodenough, J.B., Hamnett, A., Kennedy, B.J., Manoharan, R., Weeks, S.; (1988) *J. Electroanal. Chem.*, 240, 133.
- [46] Ravikumar, M.K., Shukla, A.K.; (1996) *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2601.
- [47] Mc Breen, J., Mukerjee, S.; (1995) *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3399.
- [48] Markovic, N., Widelov, A., Ross, P.N., Monteiro, O.R., Brown, I.G.; (1997) *Catal. Lett.*, 43, 161.
- [49] Piela, P., Eickes, C., Brosha, E., Garzon, F., Zelenay, P.; (2004) *J. Electrochem. Soc.*, 151, A2053.
- [50] Lizcano-Valbuena, W. H., Paganin, V. A., Gonzalez, E. R.; (2002) *Electrochim. Acta*, 47, 22, 30, 3715.
- [51] Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N.Jr, Cairns, E.J.; (1994) *J. Electrochem. Soc.*, 141 (7), 1795.
- [52] Iwasita, T., Nart, F.C., Vielstich, W.; (1990) *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 94, 1030.
- [53] Rolison, D.R., Hagans, P.L., Swider, K.L., Long, J.W.; (1999) *Langmuir*, 15, 774.
- [54] Hamnett, A., Kennedy, B.J., Wagner, F.E.; (1990) *J. Catal.*, 124, 30.
- [55] Ren, X., Wilson, M.S., Gottesfeld, S.; (1996) *J. Electrochem. Soc.*, 143, L12.
- [56] Aricò, A.S., Cretì, P., Modica, E., Monforte, G., Baglio, V., Antonucci, V.; (2000) *Electrochim. Acta*, 45, 4319.
- [57] Damjanovic, A., Geshav, M.A., Bockris, J.O.'M.; (1966) *J. Chem. Phys.* 45, 4057.
- [58] Norskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jónsson, H.; (2004) *J. Phys. Chem. B*, 108, 17886.
- [59] Pillai, K.C., Bockris, J.O.'M.; (1984) *J. Electrochem. Soc.*, 131, 568.
- [60] Stamenkovic, V.R., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G., Ross, P.N., Lucas, C.A., Markovic, N.M.; (2007) *Science* 26, 315, 5811, 493.
- [61] Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., Watanabe, M.; (1999) *J. Electrochem. Soc.*, 146, 10, 3750.
- [62] Lim, B., Jiang, M., Camargo, P.H.C., Chul Cho, E., Tao, J., Lu, X., Zhu, Y., Xia, Y.; (2009) *Science* 5, 324, 5932, 1302.
- [63] Lu, Y.C., Xu, Z., Gasteiger, H.A., Chen, S., Hamad-Schifferli, K., Shao-Horn, Y.; (2010) *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (35), 12170.
- [64] Paffet, M.T., Beery, G.J., Gottesfeld, S.; (1988) *J. Electrochem. Soc.*, 135, 1431.
- [65] Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T., Stonehart, P.; (1994) *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2659.
- [66] Freund, A., Lang, J., Lehman, T., Starz, K.A.; (1996) *Cat. Today*, 27, 279.
- [67] Jalan, V., Taylor, E.J.; (1983) *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2299.
- [68] Gottesfeld, S., Paffett, M.T., Redondo, A.; (1986) *J. Electroanal. Chem.*, 205, 163.
- [69] Beard, B.C., Ross, P.N.; (1990) *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3368.

-
- [70] Kim, K.T., Hwang, J.T., Kim, Y.G., Chung, J.S.; (1993) *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1), 31.
- [71] Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M.P., McBreen, J.; (1995) *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409.
- [72] Neergat, M., Shukla, A.K., Gandhi, K.S.; (2001) *J. Appl. Electrochem.*, 31, 373.
- [73] Takasu, Y., Iwazaki, T., Sugimoto, W., Murakami, Y.; (2000) *Electrochem. Commun.*, 2, 671.
- [74] Aricò, A.S., Shukla, A.K., Kim, H., Park, S., Min, M., Antonucci, V.; (2001) *Appl. Surf. Sci.*, 172, 33.
- [75] Baglio, V., Di Blasi, A., D'Urso, C., Antonucci, V., Aricò, A.S., Ornelas, R., Morales-Acosta, D., Ledesma-Garcia, J., Godinez, L.A., Arriaga, L.G., Alvarez-Contreras, L.; (2008) *J. Electrochem. Soc.*, 155, B829.
- [76] Kinoshita, K.; (1992) *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [77] Srinivasan, S., Mosdale, R., Stevens, P., Yang, C.; (1999) *Annu. Rev. Energy Environ.*, 24, 281.
- [78] Aricò, A.S., Creti, P., Giordano, N., Antonucci, V., Antonucci, P.L., Chuvilin, A.; (1996) *J. Appl. Electrochem.*, 26, 959.
- [79] Wilson, M.S., Gottesfeld, S.; (1992) *J. Appl. Electrochem.*, 22, 1.
- [80] Shukla, A.K., Stevens, P., Hamnett, A., Goodenough, J.B.; (1989) *J. Appl. Electrochem.*, 19, 383.
- [81] Gerteisen, D., Hellmann, T., Ziegler, C.; (2008) *J. Power Sources*, 177, 2, 348.
- [82] Bruno, M.M., Corti, H.R., Balach, J., Cotella, N.G., Barbero, C.A.; (2009) *Funct. Mater. Lett.*, 3, 135.
- [83] Bruno, M.M., Cotella, N.G., Miras, M.C., Barbero, C.A.; (2010) *Colloid. Surface A*, 362, 28.
- [84] Yamamoto, T., Mukai, S.R., Endo, A., Nakaiwa, M., Tamon, H.; (2003) *J. Colloid. Interface Sci.*, 264, 532.
- [85] Markovic, N.M., Gasteiger, H.A., Ross, P.N., Jiang, X., Villegas, I., Weaver, M.J.; (1995) *Electrochim. Acta*, 40, 91.
- [86] Goikovic, S.L., Vidakovic, T.R., Durovic, D.R.; (2003) *Electrochim. Acta*, 48, 3607.
- [87] Christensen, P.A., Hamnett, A., Troughton, G.L.; (1993) *J. Electroanal. Chem.*, 362, 207.
- [88] Iwasita, T.; (2002) *Electrochim. Acta*, 47, 3663.
- [89] Wang, D., Lu, J., Zhuang, L.; (2008) *Chem. Phys. Chem.*, 9, 1986.
- [90] Kinoshita, K.; (1990) *J. Electrochem. Soc.*, 137, 845.
- [91] Mukerjee, S., McBreen, J.; (1998) *J. Electroanal. Chem.*, 448, 163.
- [92] Maillard, F., Savinova, E.R., Stimming, U.; (2007) *J. Electroanal. Chem.*, 599, 221.
- [93] Lai, S.C.S., Lebedeva, N.P., Housmans, T.H.M., Koper, M.T.M.; (2007) *Top. Catal.*, 46, 320.
- [94] Bergamaski, K., Pinheiro, A.L.N., Teixeira-Neto, E., Nart, F.C.; (2006) *J. Phys. Chem. B*, 110, 19271.

-
- [95] Sun, Y., Zhuang, L., Lu, J., Hong, X., Liu, P.; (2007) *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15465.
- [96] Bratlie, K.M., Lee, H., Komvopoulos, K., Yang, P., Somorjai, G.A.; (2007) *Nano Lett.*, 7, 3097.
- [97] Housmans, T.H.M., Wonders, A.H., Koper, M.T.M.; (2006) *J. Phys. Chem. B*, 110, 10021.
- [98] Wang, C., Daimon, H., Onodera, T., Koda, T., Sun, S.; (2008) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3588.
- [99] Xiong, Y., Wiley, B.J., Xia, Y.; (2007) *Angew Chem. Int. Ed.*, 46, 7157.
- [100] Wang, Z.L.; (2000) *J. Phys. Chem. B*, 104, 1153.
- [101] Wee, J.H., Lee, K.Y., Kim, S.H.; (2007) *J. Power Sources*, 165, 667.
- [102] Laborde, H., Léger, J.M., Lamy, C.; (1994) *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1019.
- [103] Ghosh, S.K., Grover, A.K., Dey, G.K., Suri, A.K.; (2005) *Defense Sci. J.*, 55, 63.
- [104] Gonzalez, E.R., Ticianelli, E.A., Pinheiro, A.L.N., Perez, J.; (1997) Brazil; Patente INPI 003121
- [105] Lizcano-Valbuena, W.H., Paganin, V.A., Gonzalez, E.R.; (2002) *Electrochim. Acta*, 47, 3715.
- [106] de Miguel, S.R., Vilella, J.I., Jablonski, E.L., Scelza, O.A., Salinas-Martinez de Lecea, C., Linares-Solano, A.; (2002) *App, Catal. A: General*, 232, 237.
- [107] Liu, Z., Gan, L.M., Hong, L., Chen, W., Lee, J.Y.; (2005) *J. Power Sources*, 139, 73.
- [108] Zhang, Y., Erkey, C.; (2005) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5312.
- [109] Yasuda, K., Nishimura, Y.; (2003) *Mat. Chem. Phys.*, 82, 921.
- [110] Antolini, E.; (2003) *Mat. Chem. Phys.*, 78, 563.
- [111] Antolini, E., Salgado, J.R.C., da Silva, R.M., Gonzalez, E.R.; (2007) *Mat. Chem. Phys.*, 101, 395.
- [112] Coloma, F., Sepulveda-Escribano, A., Fierro, J.L.G., Rodriguez-Reinoso, F.; (1994) *Langmuir*, 10, 750.
- [113] Li, W., Liang, C., Qiu, J., Zhou, W., Han, H., Wei, Z., Sun, G., Xin, Q.; (2002) *Carbon*, 40, 791.
- [114] Steigerwalt, E.S., Deluga, G.A., Lukehart, C.M.; (2002) *J. Phys. Chem. B*, 106, 760.
- [115] Bessel, C.A., Laubernds, K., Rodriguez, N.M., Baker, R.T.; (2001) *J. Phys. Chem. B*, 105, 1115.
- [116] Veizaga, N., Fernandez, J., Bruno, M., Scelza, O., de Miguel, S.; (2012) *Int.l J. Hydrogen Energy*, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.144
- [117] Chai, G.S., Yoon, S.B., Yu, J.S., Choi, J.H., Sung, Y.E., (2004) *J. Phys. Chem. B*, 108 (22), 7074.
- [118] Jia, J., Cao, L., Wang, Z.; (2008) *Langmuir*, 24, 5932.
- [119] Tian, N., Zhou, Z.Y., Sun, S.G., Cui, L., Ren, B., Tian, Z.Q.; (2006) *Chem. Commun.*, 4090.
- [120] Subhramannia, M., Ramaiyan, K., Pillai, V.K.; (2008) *Langmuir*, 24, 3576.

-
- [121] Zoval, J.V., Lee, J., Gorer, S., Penner, R.M.; (1998) *J. Phys. Chem. B*, 102, 1166.
- [122] Sieben, J.M., Duarte, M.M.E., Mayer, C.E.; (2008) *J. Appl. Electrochem.*, 38, 483.
- [123] Loffler, M.S., Gross, B., Natter, H., Hempelmann, R., Krajewski, Th., Divisek, J.; (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 333.
- [124] Chen, X., Li, N., Eckhard, K., Stoica, L., Xia, W., Assmann, J., Muhler, M., Schuhmann, W.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 1348.
- [125] Debe, M.K., (2003) *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H., Editors, John Wiley & Sons, Chichester, U.K.
- [126] Debe, M.K., Hartmann, J.B., (2000) PEM Stack Component Cost Reduction, Annual Progress Report, Transportation Fuel Cell Power Systems. 2000, Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Transportation Technology. p. 95.
- [127] Hampden-Smith, M.J., Kodas, T.T., Powell, Q.H., Skamser, D.J., Caruso, J., Chandler, C.D., (2002) U.S. Pat. 6,338,809.
- [128] Choi, K.H., Kim, H.S., Lee, T.H.; (1998) *J. Power Sources*, 75, 230.
- [129] Taylor, E.J., Anderson, E.B., Vilambi, N.R.K.; (1992) *J. Electrochem. Soc.*, 139, L45.
- [130] Antoine, O., Durand, R.; (2001) *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A55.
- [131] Wei, Z.D., Chan, S.H., Li, L.L., Cai, H.F., Xia, Z.T., Sun, C.X.; (2005) *Electrochim. Acta*, 50, 2279.
- [132] de Levie, R., in: Delahay, P. (1967), *Advances in Electrochemistry, Electrochemical Engineering*, 6, John Wiley & Sons, New York.
- [133] Newman, J., Tobias, C.; (1962) *J. Electrochem. Soc.* 109, 1183.
- [134] Posey, F.A., Morozumi, T.; (1966) *J. Electrochem. Soc.* 113, 176.
- [135] Devan, S., Subramanian, V.R., White, R.E.; (2005) *J. Electrochem. Soc.* 152, A947.
- [136] Reddy, R., Reddy, R.G.; (2007) *Electrochim. Acta*, 53, 575.
- [137] Ayyadurai S.M., Choi Y.S., Ganesan P., Kumaraguru S.P., Popov B.N.; (2007) *J. Electrochem. Soc.*, 154, B1063.
- [138] Chang, H., Joo, S.H., Pak, C.; (2007) *J. Mater. Chem.*, 17, 3078.
- [139] Napolskii, K.S., Barczuk, P.J., Vassiliev, S.Y., Veresov, A.G., Tsirlina, G.A., Kulesza, P.J.; (2007) *Electrochim. Acta*, 52, 7910.
- [140] Yuan, J.H., Wang, K., Xia, X.H.; (2005) *Adv. Funct. Mater.*, 15, 803.
- [141] Piao, Y., Lim, H., Chang, J.Y., Lee, W.Y., Kim, H.; (2005) *Electrochim. Acta*, 50, 2997.
- [142] Kyotani, T., Tsai, L.F., Tomita, A.; (1997) *Chem. Commun.*, 701.
- [143] Fukuoka, A., Higashimoto, N., Sakamoto, Y., Sasaki, M., Sugimoto, N., Inagaki, S., Fukushima, Y., Ichikawa, M.; (2001) *Catal. Today*, 66, 23.
- [144] Wang, D.H., Kou, R., Gil, M.P., Jakobson, H.P., Tang, J., Yu, D.H., Lu, Y.F.; (2005) *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 5, 1904.

- [145] Fukuoka, A., Higuchi, T., Ohtake, T., Oshio, T., Kimura, J., Sakamoto, Y., Shimomura, N., Inagaki, S., Ichikawa, M.; (2006) *Chem. Mater.*, 18, 337.
- [146] Ramirez, E., Erades, L., Philippot, K., Lecante, P., Chaudret, B.; (2007) *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2219.
- [147] Song, Y., Garcia, R.M., Dorin, R.M., Wang, H.R., Qiu, Y., Coker, E.N., Steen, W.A., Miller, J.E., Shelnut, J.A.; (2007) *Nano Lett.*, 7, 3650.
- [148] Krishnaswamy, R., Remita, H., Imperor-Clerc, M., Even, C., Davidson, P., Pansu, B.; (2006) *Chem. Phys.*, 7, 1510.
- [149] Pileni, M.P.; (2003) *Nature Mater.*, 2, 145.
- [150] Song, Y.J., Garcia, R.M., Dorin, R.M., Wang, H.R., Qiu, Y., Shelnut, J.A.; (2006) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 8126.
- [151] Wang, H.R., Song, Y.J., Medforth, C.J., Shelnut, J.A.; (2006) *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9284.
- [152] Song, Y.J., Garcia, R.M., Dorin, R.M., Wang, H.R., Qiu, Y., Coker, E.N., Steen, W.A., Miller, J.E., Shelnut, J.A.; (2007) *Nano Lett.*, 7, 3650.
- [153] Song, Y.J., Steen, W.A., Pena, D., Jiang, Y.B., Medforth, C.J., Huo, Q.S., Pincus, J.L., Qiu, Y., Sasaki, D.Y., Miller, J.E., Shelnut, J.A.; (2006) *Chem. Mater.*, 18, 2335.
- [154] Song, Y.J., Yang, Y., Medforth, C.J., Pereira, E., Singh, A.K., Xu, H.F., Jiang, Y.B., Brinker, C.J., van Swol, F., Shelnut, J.A.; (2004) *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 635.
- [155] Krishnaswamy, R., Remita, H., Imperor - Clerc, M., Even, C., Davidson, P., Pansu, B.; (2006) *Chem. Phys.*, 7, 1510.
- [156] Song, Y.J., Challa, S.R., Medforth, C.J., Qiu, Y., Watt, R.K., Pena, D., Miller, J.E., van Swol, F., Shelnut, J.A.; (2004) *Chem. Comm.*, 1044.
- [157] Surendran, G., Ramos, L., Pansu, B., Prouzet, E., Beaunier, P., Audonnet, F., Remita, H.; (2007) *Chem. Mater.*, 19, 5045.
- [158] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck J. S.; (1992) *Nature*, 359, 710.
- [159] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L.; (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834.
- [160] Corma, A.; (1997) *Chem. Rev.*, 97, 2373.
- [161] Schuth, F., Schmidt, W.; (2002) *Adv. Mater.*, 14, 629.
- [162] Ying, J. Y., Mehnert, C. P., Wong, M. S.; (1999) *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 56.
- [163] Schuth, F.; (2001) *Chem. Mater.*, 13, 3184.
- [164] Kim, A., Bruinsma, P., Chen, Y., Wang, L. Q., Liu, J.; (1997) *Chem. Commun.*, 161.
- [165] Zhang, Z.D., Yan, X.X., Tian, B.Z., Yu, C.Z., Tu, B., Zhu, G.S., Qiu, S.L., Zhao, D.Y.; (2006) *Microporous Mesoporous Mater.*, 90, 23.
- [166] Huo, Q.S., Margolese, D.I., Ciesla, U., Feng, P.Y., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P.M., Schuth, F., Stucky, G.D.; (1994) *Nature*, 368, 317.
- [167] Shen, S.D., Garcia-Bennett, A.E., Liu, Z., Lu, Q. Y., Shi, Y.F., Yan, Y., Yu, C.Z., Liu, W.C., Cai, Y., Terasaki, O., Zhao, D.Y.; (2005) *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6780.

-
- [168] Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D. Y., Kim, J. M., Stucky, G., Shim, H. J., Ryoo, R.; (2000) *Nature*, 408, 449.
- [169] Tan, B., Dozier, A., Lehmler, H. J., Knutson, B. L., Rankin, S. E.; (2004) *Langmuir*, 20, 6981.
- [170] Che, S., Garcia-Bennett, A.E., Yokoi, T., Sakamoto, K., Kunieda, H., Terasaki, O., Tatsumi, T.; (2003) *Nature Mater.*, 2, 801.
- [171] Attard, G.S., Glyde, J.C., Goltner, C.G. (1995) *Nature*, 378, 366.
- [172] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D.; (1998) *Science*, 279, 548.
- [173] Zhao, D.Y., Huo, Q.S., Feng, J.L., Chmelka, B.F., Stucky, G.D.; (1998) *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024.
- [174] Templin, M., Franck, A., DuChesne, A., Leist, H., Zhang, Y. M., Ulrich, R., Schadler, V., Wiesner, U.; (1997) *Science*, 278, 1795.
- [175] Yu, K., Smarsly, B., Brinker, C.J.; (2003) *Adv. Funct. Mater.*, 13, 47.
- [176] Yu, K., Hurd, A.J., Eisenberg, A., Brinker, C.J.; (2001) *Langmuir*, 17, 7961.
- [177] Templin, M., Franck, A., DuChesne, A., Leist, H., Zhang, Y.M., Ulrich, R., Schadler, V., Wiesner, U.; (1997) *Science*, 278, 1795.
- [178] Finnefrock, A.C., Ulrich, R., Toombes, G.E.S., Gruner, S.M., Wiesner, U.; (2003) *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 13084.
- [179] Groenewolt, M., Brezesinski, T., Schlaad, H., Antonietti, M., Groh, P.W., Ivan, B.; (2005) *Adv. Mater.*, 17, 1158.
- [180] Smarsly, B., Xomeritakis, G., Yu, K., Liu, N.G., Fan, H.Y., Assink, R.A., Drewien, C.A., Ruland, W., Brinker, C.J.; (2003) *Langmuir*, 19, 7295.
- [181] Schmolka, I.R.; (1977) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 110.
- [182] Bahadur, P., Riess G.; (1991) *Tenside Surf. Det.*, 28, 173.
- [183] Schmolka, H.R.; (1980) *Cosmet. Toiletries*, 95, 77.
- [184] Schmolka, I.R.; (1984) *Cosmet. Toiletries*, 99, 69.
- [185] Winnik, F.M., Breton, M.P., Riske W.; (1992) U.S. Patent 5,139,574.
- [186] Winnik, F.M., Davidson, A.R., Lin, J.W.P., Croucher, M.D.; (1992) U.S. Patent 5, 145, 518.
- [187] Lin, S.Y., Kawashima, Y.; (1985) *Pharm. Acta Helv.*, 60, 339.
- [188] Yokoyama, M.; (1992) *Crit. Rev. Therapeutic Drug Carrier Syst.*, 9, 213.
- [189] Guzman M., Garcia F.F., Molpeceres J., Aberturas M.R.; (1992) *Int. J. Pharm.*, 80, 119.
- [190] Kabanov, A.V., Batrakova, E.V., Melik-Nubarov, N.S., Fedoseev, N.A., Dorodnich, T.Yu., Alakhov, V.Yu. Chekhonin, V.P., Nazalova, I.R., Kabanov, V.A.; (1992) *J. Controlled Release*, 22, 141.
- [191] Henry, R.L., Schmolka, I.R.; (1989) *Crit. Rev. Biocompatibility*, 5, 207.
- [192] Murhammer, D.W., Goochee, C.F.; (1990) *Biotechnol. Prog.*, 6, 142.
- [193] Zhang, Z., AI-Rubeai, M., Thomas, C.R.; (1992) *Enzyme Microbiol. Technol.*, 14, 980.

- [194] Orlon, D.E., (1992) Quantitative, Mechanistic Effects of Bubble Aeration on Animal Cells in Culture, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA,.
- [195] Nagarajan, R., Barry, M., Ruckenstein, E.; (1986) *Langmuir*, 2, 210.
- [196] Hurter, P.N., Hatton, T.A.; (1992) *Langmuir*, 8, 1291.
- [197] Hurter, P.N., Alexandridis, P., Hatton, T.A.; (1995), *Solubilization in Surfactant Aggregates of surfactant*, Science Series, Marcel Dekker, New York, (eds. Christian, S.D., Scamehorn, J.F.) 55.
- [198] Parsippany, N J; (1989) Pluronic, Tetronic Surfactants, Technical Brochure, BASF Corp.
- [199] Alexandridis, P., Hatton, T.A.; (1995), *Colloids Surf., A*, 96, 1.
- [200] Jana, S.K., Mochizuki, A., Namba, S.; (2004) *Catal. Surv. Asia*, 8, 1.
- [201] Widenmeyer, M., Anwender, R.; (2002) *Chem. Mater.*, 14, 1827.
- [202] Yu, C.Z., Fan, J., Tian, B.Z., Stucky, G.D., Zhao, D.Y.; (2003) *J. Phys Chem. B*, 107, 13368.
- [203] Ruggles, J.L., Gilbert, E.P., Holt, S.A., Reynolds, P.A., White, J.W.; (2003) *Langmuir*, 19, 793.
- [204] Sayari, A.; (2000) *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 2920.
- [205] Lettow, J.S., Han, Y.J., Schmidt-Winkel, P., Yang, P.D., Zhao, D.Y., Stucky, G.D., Ying, J.Y.; (2000) *Langmuir*, 16, 8291.
- [206] Blin, J.L., Su, B.L.; (2002) *Langmuir*, 18, 5303
- [207] Jana, S.K., Nishida, R., Shindo, K., Kugita, T., Namba, S.; (2004) *Microp. Mesop. Mater.*, 68, 133.
- [208] Park, B.G., Guo, W.P., Cui, X.G., Park, J.Y., Ha, C.S.; (2003) *Microp. Mesop. Mater.*, 66, 229.
- [209] Hanrahan, J.P., Copley, M.P., Ryan, K.M., Spalding, T.R., Morris, M.A., Holmes, J.D.; (2004) *Chem. Mater.*, 16, 424.
- [210] Jana, S.K., Mochizuki, A., Namba, S.; (2004) *Catal. Surv. Asia*, 8, 1.
- [211] Brezesinski, T., Erpen, C., Iimura, K., Smarsly, B.; (2005) *Chem. Mater.*, 17, 1683.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

1. Caracterización estructural de catalizadores.

Durante el desarrollo de éste trabajo se han utilizado una gran variedad de técnicas, tanto de síntesis de materiales, utilizando diferentes agentes de moldeo y diferentes soportes de electrodeposición, como de caracterización. Se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones de éstos materiales pudiendo dividir éstos análisis en dos grandes áreas, caracterización estructural y caracterización electroquímica.

La primera tiene como objetivo la determinación de parámetros morfológicos como los tamaños de poro obtenidos, ordenamiento de los mismos, espesor y conformación de las paredes interporo, tamaño de cristalita, tamaño de partícula, grado de aleación, etc.

Las técnicas de caracterización electroquímicas a su vez pueden dividirse en tres áreas, las caracterizaciones tendientes a obtener información superficial de los catalizadores, como por ejemplo área electroquímica, caracterizaciones respecto a la capacidad de oxidar metanol (para electrodos que serían utilizados como ánodos para microceldas de metanol directo), y por último caracterizaciones respecto a la capacidad de reducir oxígeno en electrodos que podrían ser utilizados como cátodos en microceldas de metanol directo y que, debido al efecto del crossover del mismo a través de la membrana, deben ser resistentes al envenenamiento por metanol.

A continuación se realizará una breve descripción de cada una de las técnicas utilizadas, como así también del equipamiento de laboratorio empleado.

Difracción de rayos X.

La Difracción de Rayos X (X Ray Diffraction, XRD) ha sido ampliamente utilizada para analizar la estructura cristalina de sólidos, incluyendo constantes de red y geometría, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales, defectos, tensiones, etc. [1]. El ancho del pico en un difractograma puede ser utilizado para estimar la distribución de tamaño de partículas metálicas. El método más simple para evaluar los perfiles de XRD es la aplicación de la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño medio de cristalitas [1,2]. Los límites de la técnica se establecen por lo general para partículas metálicas de tamaño entre 2 y 50 nm aproximadamente. Las partículas mucho mayores a 50 nm no producen ensanchamiento de los picos del patrón de difracción, mientras que en las de tamaño < 2 nm los picos se tornan extremadamente anchos y débiles, llegando a ser indistinguibles de la línea de fondo.

Para el caso de catalizadores de nanopartículas metálicas (< 10 nm) la XRD da información sobre todo el volumen de la muestra. La XRD permite medir con gran precisión la posición de los picos de difracción, lo que la constituye en una técnica apropiada para medir tensiones homogéneas e inhomogéneas [3,4]. Las tensiones elásticas uniformes u homogéneas generan un corrimiento de la posición del pico de difracción. A partir de éste corrimiento de la posición del pico se puede calcular el cambio en el espaciado interplanar d_{hkl} , que ocurre como resultado de la variación de las

constantes de red bajo tensión. Las tensiones inhomogéneas varían de cristalita en cristalita y causan un ensanchamiento de los picos de difracción que aumentan con el $\sin \theta$. El ancho del pico se debe también al tamaño finito de las cristalitas, pero aquí el ensanchamiento es independiente de $\sin \theta$. Si no hay tensiones inhomogéneas, el tamaño medio de cristalita, d , puede estimarse a partir del ancho del pico con la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (2.1)$$

donde d es el tamaño medio de la partícula, k un coeficiente tomado aquí como 0,9 [5], $\lambda_{k\alpha 1}$ la longitud de onda de los rayos X utilizados, $B_{2\theta}$ el ancho del pico en radianes a la mitad del máximo, θ_{\max} el ángulo correspondiente a la posición del máximo del pico. Debe tenerse en cuenta también, el hecho de que en algunos casos las nanopartículas se presentan de a pares formando estructuras dobles (twin particles) o aglomeradas y por esta razón, la ecuación de Scherrer puede dar resultados no siempre representativos de los tamaños de partícula. Sin embargo, las estructuras dobles (o de más partículas), pueden detectarse por medio de otras técnicas como la microscopía electrónica, y microscopía de efecto túnel, complementando en estos casos la técnica de XRD en la determinación del tamaño verdadero de partícula.



Figura 2.1: Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000. (INQUIMAE, Laboratorio de Sólidos y Superficies Inorgánicas)

La XRD es también muy útil para estudiar la formación de aleaciones en catalizadores bi y multimetálicos, a partir de la posición y forma de los picos de difracción. Para las aleaciones se aplican también limitaciones similares a lo expuesto en el uso del ensanchamiento del pico para la determinación de tamaño de cristalita. La ley de Vegard describe una relación lineal entre la distancia interplanar, o

equivalentemente el parámetro de red, y la composición de una aleación binaria, como es el caso del Pt y el Ru.

A partir de los valores de los parámetros de red obtenidos es posible calcular la fracción de Ru atómico en la aleación de Pt/Ru. La dependencia del parámetro de red de las aleaciones de PtRu con el contenido de Ru [6-8] permite el cálculo de la fracción de rutenio atómico en la aleación, χ_{Ru} , el cual se obtiene usando la fórmula propuesta por Antolini y colaboradores [9,10]

$$a = a_0 - 0,124\chi_{Ru} \quad (2.2)$$

donde a es el parámetro de red del catalizador de PtRu y a_0 es el parámetro de red de Pt nanoparticulado (0,39155 nm), y 0,124 es una constante obtenida de literatura para aleaciones bulk.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un instrumento SIEMENS D-5000, empleando radiación K_{α} de Ni-Cu filtrada. Se registraron patrones PXRD entre 30 a 90 grados, empleando un paso de 0,02 ° y un tiempo de paso de 4 s. Eventuales desplazamientos del patrón fueron corregidos empleando los picos de un sustrato de oro como referencia. Los picos de difracción de Pt se deconvolucionaron de los sustratos por medio de software de adaptación perfil.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

En la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) se hace incidir sobre la muestra un haz monocromático de rayos X (típicamente la línea Al K_{α} o la línea Mg K_{α}) que provoca la emisión de electrones de capas internas que tendrán energías cinéticas que son características de los átomos presentes.

Los electrones de los átomos de una capa superficial de aproximadamente 20 - 25 Å tienen una alta probabilidad de escapar sin perder energía en procesos de dispersión inelástica. La distribución de estos electrones no dispersados en función de sus energías cinéticas en el vacío constituye el espectro de fotoelectrones. En forma aproximada, ésta energía cinética (E_c) característica de los electrones es:

$$E_c = h\nu - E_x \quad (2.3)$$

donde $h\nu$ es la energía de radiación monocromática incidente y E_x representa la energía que une al electrón al nivel X. El espectro de fotoelectrones exhibe un pico correspondiente a cada nivel. Existe una relación directa entre las características de los electrones analizados y los elementos de los cuales provienen y, por ende, el análisis por XPS permite identificar las especies presentes con una sensibilidad del orden del 0,1% en átomos, excepto para los elementos más livianos que son usualmente detectables solo por encima de 1-10 %.

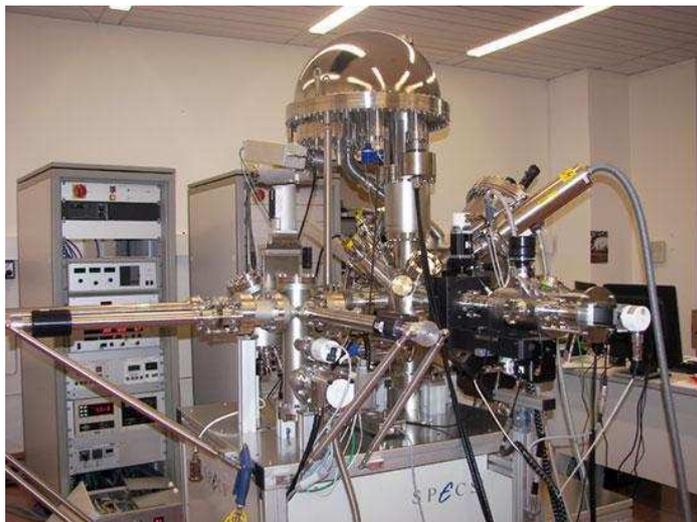


Figura 2.2: Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X, SPECS UHV (INQUIMAE, Laboratorio de Química de Superficies)

También puede obtenerse información sobre los estados de oxidación, ya que la energía que liga al electrón a un determinado orbital se ve afectada por su entorno electrónico. Así, como dicha energía depende del estado de oxidación del átomo en el sólido, los picos del espectro que corresponden a un determinado elemento sufren un desplazamiento hacia valores de energías mayores a medida que la carga del ion es más positiva. Éste tipo de análisis es el que usualmente se requiere para complementar información obtenida en forma menos directa a partir de espectros Auger.

Variando el ángulo de incidencia del haz de rayos X se obtienen electrones emitidos desde diferentes profundidades respecto de la superficie y, de esta manera, se puede determinar la composición como función del espesor.

Se realizaron mediciones de XPS bajo condiciones de UHV (presión base $<5 \times 10^{-10}$ mbar) en un sistema SPECS UHV equipado con un analizador hemisférico de energía de electrones con un radio medio de 150 mm y un detector channeltron nuevo. Los espectros XPS fueron adquiridos a una energía de paso constante de 20 eV utilizando una fuente de Mg K_{α} no-monocromática (1253,6 eV) operando a 12,5 kV, 20 mA y un ángulo de detección de 30° con respecto a la muestra.

Microscopía electrónica de barrido.

Una de las maneras más simples de obtener información sobre la morfología de un sistema es la microscopía. La generación de la imagen de la superficie en una microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) se basa en un mecanismo que, en líneas generales, es idéntico al de la microscopía óptica. Para aumentar la resolución de un microscopio óptico es necesario reducir la longitud de

onda de la radiación incidente, pero aun empleando luz ultravioleta la magnificación es menor a 10^3 x. En una SEM, en cambio, hace incidir en la superficie que se desea observar, un haz de electrones en condiciones de alto vacío (10^{-5} torr). Así se pueden obtener magnificaciones de 10^5 x, y, acelerando los electrones (con potenciales del orden de 10^6 V), de hasta 10^7 x, ya que la longitud de onda de los electrones puede reducirse al orden de angstroms. La superficie de la muestra se barre con un haz de electrones y las respuestas obtenidas se amplifican para generar una imagen. Cuando un haz de electrones incide sobre la muestra da lugar a una serie de respuestas que, captadas y analizadas convenientemente, proporcionan diferente información. Los electrones que inciden sobre la superficie provocan la eyección de electrones que se encuentran en las capas más externas de los átomos que componen la muestra (electrones secundarios). Al mismo tiempo, electrones del haz incidente son retrodifundidos después de interactuar con la muestra. Los electrones secundarios y retrodifundidos son los que se analizan en las modalidades usuales de SEM para generar imágenes de la superficie.



Figura 2.3:a. SEM Quanta 200 (FEI Company) (Laboratorio de materiales, CAC, CNEA). b. FESEM Supra 40 (Zeiss Company). (Centro de Microscopías Avanzadas, FCEyN, UBA)

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre la muestra a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

Se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido utilizando un SEM Quanta 200 (FEI Company) funcionando a una tensión de 25 - 30 kV, equipado con EDX. Se

midieron micrograffías electrónicas de alta resolución usando un FESEM Supra 40 (Zeiss Company) operando a 3 kV.

Espectroscopía de Análisis dispersivo de rayos X.

En la Espectroscopía de Análisis de Dispersión de Rayos X (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) un haz de electrones incide sobre la muestra y produce la remoción de electrones de capas internas de los átomos. En esa situación, electrones de las capas externas pasan a ocupar las vacancias producidas, emitiendo radiación característica de la muestra (rayos X). Estos rayos X son analizados y se registra el número de cuentas en función de la energía, obteniéndose gráficos que muestran picos cuyas posiciones brindan información sobre los átomos presentes y cuyas áreas son proporcionales a la cantidad de dichos átomos en la muestra. Se obtiene así información sobre la composición de la muestra de forma cualitativa y cuantitativa. Dado que los haces incidentes tienen alta energía, típicamente 10 - 25 keV para SEM y 1 - 10 keV para FESEM, penetran en la muestra distancias del orden de algunos micrones y, por lo tanto, debe tenerse siempre presente que la composición obtenida corresponde a una capa de algunos micrones y no de la superficie.

La instrumentación para EDX es usualmente un accesorio de los microscopios electrónicos de barrido. La técnica de EDX es un complemento ideal para la técnica de XPS la cual toma información de la composición de las primeras capas atómicas. De ésta manera puede obtenerse información de la composición superficial (XPS) y bulk (EDX) para films delgados (hasta micrones). Esto es particularmente útil en films de electro-catalizadores generados por electrodeposición ya que cambios en la composición superficial modifica considerablemente las propiedades catalíticas de la aleación. Por otra parte, la composición interna del catalizador tiene una función no solo estructural, sino que también queda expuesta al desgastarse el catalizador. En el caso que la composición superficial e interna de la capa catalítica sea diferente, el desgaste del catalizador no solo produciría disminución del área superficial, y de la masa del catalizador sino también cambio de la composición superficial generando así una pérdida de actividad catalítica adicional.

Microscopías por barrido de sondas.

El microscopio de efecto túnel forma parte de un conjunto de microscopios denominado en forma genérica Microscopías de Barrido de Sondas (Scanning Probe Microscopies, SPM). Estos instrumentos constituyen la herramienta más poderosa de nuestro tiempo para la metrología de la superficie. Hasta el advenimiento de los SPMs, el instrumento más utilizado para medir la morfología superficial era el SEM. Los microscopios SPMs pueden medir las tres dimensiones x, y, z. Su resolución (x,y) es

típicamente de pocos angstroms aunque puede lograrse una resolución mejor que 1 Å, mientras que en z siempre es menor a 1 Å.

La característica principal que todos los microscopios SPM tienen en común es que las mediciones se llevan a cabo con una punta aguda o sonda que opera barriendo sobre la superficie a una distancia muy pequeña. Usando puntas muy agudas (del orden de algunos nanómetros de radio de curvatura) se puede obtener una excelente resolución espacial. Los SPMs son los primeros instrumentos en producir imágenes espaciales reales de los arreglos atómicos en superficies.

El denominado microscopio de efecto túnel, (Scanning Tunneling Microscopy, STM), el primer SPM, fue desarrollado en 1981 (G. Binnig y H. Rohrer, premio Nobel de física, 1986). Opera mediante el barrido de una punta conductora sobre una muestra que también debe ser conductora. El modo en que opera es relativamente simple. Una fina punta de metal se coloca muy cerca de la superficie que se desea estudiar y se aplica un voltaje entre la punta y el sustrato. Cuando la distancia entre la punta y la superficie es del orden de 5 - 10 Å, los electrones pasan por efecto túnel de un material al otro, generando una corriente denominada “corriente túnel” (I_t), que está dada por:

$$I_t = V e^{-Cd} \quad (2.4)$$

donde V es el voltaje aplicado; C es una constante que depende de los materiales. Por otra parte, el parámetro d es la distancia entre el átomo más bajo de la punta y el más alto de la muestra; en otras palabras es la barrera túnel, que, típicamente, en interfaces metal/electrolito es del orden de 1,5 eV. La dependencia exponencial de la corriente túnel con el espaciado d facilita también su utilización para controlar un movimiento de alta precisión en un scanner piezoeléctrico. En respuesta al voltaje aplicado, el scanner mueve la punta sobre un área de la muestra con precisión menor que 1 Å. En el modo de operación más usual las variaciones de la topografía de la superficie producen un movimiento de la punta (siempre en dirección perpendicular a la superficie) de modo de mantener constante la corriente túnel entre la punta y la muestra.



Figura 2.4: Microscopio de Fuerza Atómica Multimode Nanoscope IIIa. (CAC, CNEA)

La capacidad de STM para determinar la morfología superficial es claramente destacada, pero lamentablemente existen algunas limitaciones. La más significativa es el requerimiento de que tanto la punta como la muestra sean conductoras, lo cual limita severamente los materiales que pueden ser estudiados. Este problema condujo en 1989 al desarrollo del denominado Microscopio de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM). En AFM también se usa una punta muy fina como sonda para hacer un mapa de la morfología de una superficie pero en éste caso no se requiere el pasaje de corriente entre la punta y la muestra, sino que la punta se coloca en el extremo de un brazo con una constante elástica muy baja (0,01 - 100 nN/nm). Durante la operación del AFM el espaciado punta/muestra se mantiene fijo mediante una fuerza muy pequeña y constante sobre un resorte empujando la punta hacia la muestra. Dicha fuerza se encuentra en el intervalo de las fuerzas interatómicas (aproximadamente 10^{-9} N), pero es suficientemente baja como para no producir daños excesivos en la superficie.

En su corto tiempo de vida las SPMs han añadido muchas variantes a las microscopías fundamentales (STM y AFM) y la variedad de puntas y de modos de barrido y el intervalo de aplicaciones han aumentado rápidamente. Así aparecen, por ejemplo, modos de fuerza lateral, de no contacto, de fuerza eléctrica y magnética; y otros de barrido de capacitancia, térmico, etc. [11]

En este trabajo se obtuvieron imágenes STM de todos los catalizadores mesoporosos sintetizados con un microscopio Nanoscope IIIa Veeco-DI multimode, con rango de exploración lateral (x.y) de 10 μm y un rango de exploración en el eje z de 2 μm . El potencial bias se fijó en 10 mV y la corriente túnel en 1 nA, empleando una punta de Pt / Ir (Nano Devices, Veeco Metrology, Santa Barbara, CA).

Imágenes de AFM (Nanoscope IIIa, Veeco), de los catalizadores y los soportes de electrodeposición, fueron adquiridas utilizando el modo de contacto. Se utilizó una punta de Si comercial (MPP-11200, Veeco Probes) con forma anisotrópica, con un radio nominal de 10 nm, y una constante elástica nominal de 40 N m^{-1} (36,50 N m^{-1} medida). La rugosidad de las muestras se puede caracterizar teniendo en cuenta la rugosidad cuadrática media (RMS), es decir, la desviación estándar de la coordenada Z, perpendicular al plano de la superficie, sobre un área dada, que se define por la ecuación:

$$\text{RMS} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{av})^2}{N} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

donde Z_{av} es el valor medio, Z_i es la posición actual del piezoeléctrico cuando la punta está en contacto con la muestra, y N es el número de puntos dentro del área analizada.

Difracción de Rayos X a bajos ángulos e incidencia rasante.

Los arreglos de poros ordenados a largo alcance presentes en los materiales mesoporosos son capaces de difractar rayos X de manera equivalente a como lo hacen los átomos de un cristal, debido a la diferencia de densidad entre las paredes y los poros. Como las distancias entre los poros son del orden de los nanómetros, los picos de difracción aparecen a bajos ángulos, típicamente 2θ entre 0.5 y 4° , y por lo tanto se requiere adaptar las técnicas tradicionales para determinar la posición de los mismos. Además, los materiales mesoestructurados pueden presentar diferentes tipos de mesofases “cristalinas” y por ende, es necesario distinguir la estructura y orientación de cada una de ellas para una cabal caracterización de los mismos.

En el caso de polvos mesoporosos, basta con utilizar XRD convencional (geometría Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$), ya que en ellos los cristales están orientados al azar y por ende en un único difractograma se pueden observar varios picos en posiciones características para cada una de las posibles estructuras porosas.

En el caso de los films mesoporosos los dominios se encuentran orientados al azar en el plano paralelo a la superficie del sustrato (xy) y orientados en forma específica en la dirección perpendicular al sustrato (z). Al presentar este tipo de textura, en XRD convencional ($\theta - 2\theta$) sólo puede detectarse la presencia de un único pico y eventualmente sus armónicos, correspondientes a las distancias entre los planos paralelos al sustrato. Es por esto que esta técnica no puede usarse para determinar el tipo de arreglo poroso, aunque sí presenta utilidad como caracterización de rutina, del parámetro de red, tamaño de cristalita y grado de aleación.

Es claro, entonces, que para una completa caracterización de films mesoestructurados es necesario utilizar un detector bidimensional, que permita obtener todos los picos de difracción en una única medida, de manera de determinar la fase cristalina y sus distancias características.

Esta técnica fue desarrollada para la determinación de la estructura tridimensional de cristales líquidos y otros sistemas ordenados a distancias cercanas a los nanómetros y fue adaptada luego para la medición de materiales mesoporosos [12,13].

Las medidas de Difracción de Rayos X a bajos ángulos con detección bidimensional (Small Angle X Ray Scattering, 2D-SAXS) pueden realizarse en un equipo convencional, en uno adaptado para medidas a bajos ángulos o en un sincrotrón, utilizando siempre un detector bidimensional. En el caso del sincrotrón las medidas son mucho más rápidas, debido a la intensidad de la fuente de rayos X.

A lo largo de éste trabajo, se realizaron medidas de 2D-SAXS de todos los catalizadores mesoporos sintetizados en la línea SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, SP, Brasil). Se utilizó una $\lambda = 1.608 \text{ \AA}$ y el detector (image plate o cámara CCD, de acuerdo a la línea utilizada) se colocó a aproximadamente 650 mm de la muestra. Los films fueron preparados sobre placas de vidrio para minimizar la absorción de rayos X por parte del sustrato. En la Figura 2.5 puede observarse una fotografía de la línea utilizada.

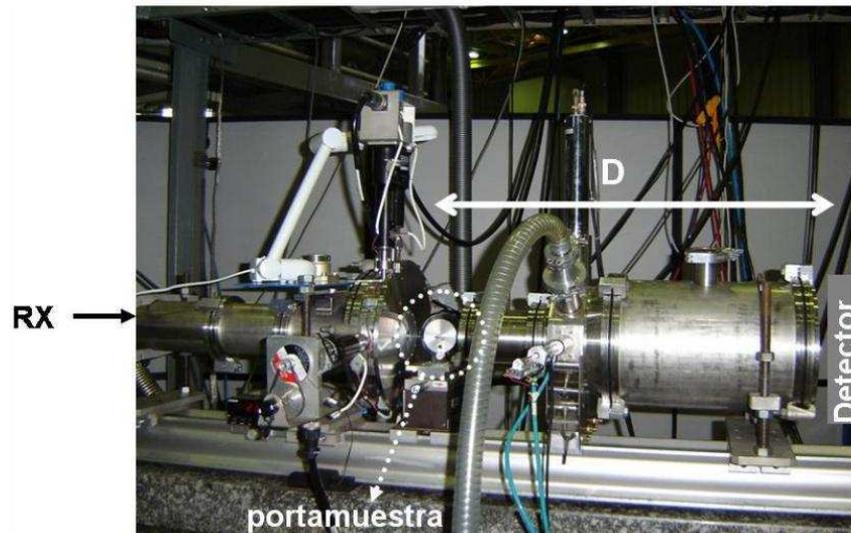


Figura 2.5: Línea SAXS1 del LNLs acondicionada para realizar medidas de 2D-SAXS

A continuación, detallaremos cómo se interpretan los resultados y qué tipo de información puede obtenerse a partir de ellos.

En la Figura 2.6 se muestra un esquema de la orientación de los planos de un film mesoestructurado, así como también los resultados típicos obtenidos en 2D-SAXS de acuerdo al ángulo de incidencia.

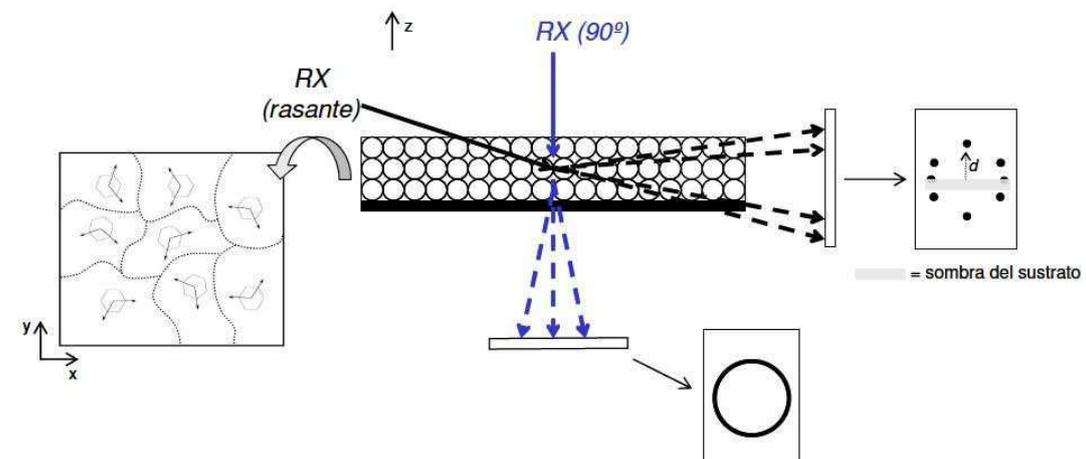


Figura 2.6: Esquema de un film mesoestructurado y de los resultados obtenidos mediante 2D-SAXS en función del ángulo de incidencia de los RXs.

Como se ha dicho previamente, y tal como se esquematiza en la Figura 2.6, en los films mesoporosos los dominios cristalinos se encuentran orientados al azar en el plano paralelo al sustrato (xy) y orientados en forma específica en la dirección perpendicular al sustrato (z). En la Figura 2.7 puede observarse un esquema de la red

real y la red recíproca de una estructura de tipo cúbico $Im\bar{3}m$ orientada con el plano $[110]$ paralelo al sustrato. Se presenta el caso en el que la muestra está monoorientada (Figura 2.7 a y b) y polioorientada en el plano xy (Figura 2.7 c y d).

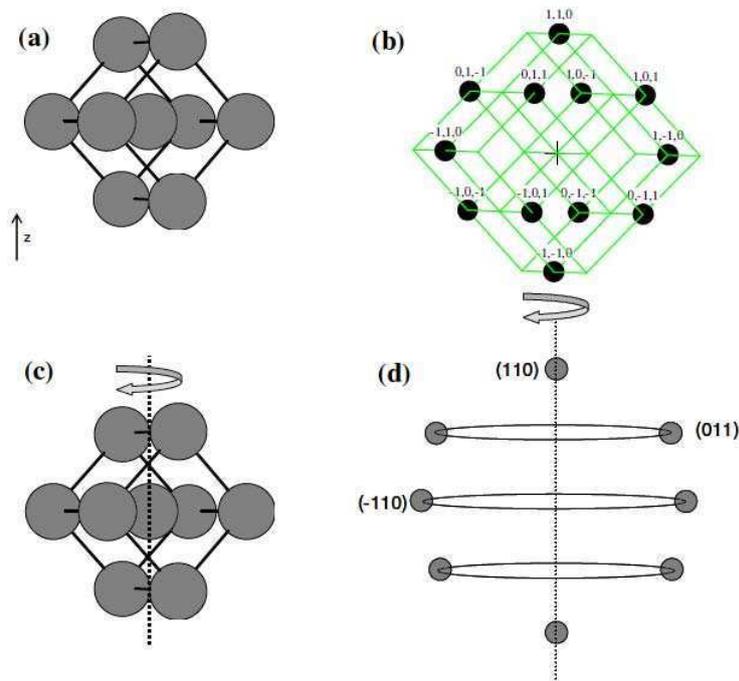


Figura 2.7: Esquema de una estructura cúbica $Im\bar{3}m$ orientada con el plano $[110]$ paralelo al sustrato monoorientada (a) y polioorientada (c) en la dirección xy . b) y d) Red recíproca de las estructuras a y c, respectivamente. [14]

Se observa claramente que para una estructura monoorientada en xy la red recíproca es un conjunto de puntos, en tanto que para una estructura polioorientada, la red recíproca es un conjunto de círculos.

Lo que se observa en un difractograma de 2D-SAXS es la proyección de la intersección de la Esfera de Ewald (EE) con la red recíproca de la fase estudiada. En el caso de los films mesoporosos, debido a que el radio de la EE (definido por $2\pi/\lambda$, con $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) es mucho mayor a las distancias entre los puntos de la red recíproca (definida por $2\pi/d$, con $d \sim 100 \text{ \AA}$), puede considerarse a la EE plana y por ende, la proyección de la intersección será equivalente a la intersección misma.

En el caso de la fase presentada en la Figura 2.7.c, al incidir los rayos X de manera rasante, el diagrama de difracción se formará por la intersección entre los anillos de la red recíproca y EE, dando por resultado un arreglo de puntos. Al incidir los rayos X en forma perpendicular, la intersección de la EE con la red recíproca da por resultado un anillo. En la Figura 2.8 se muestra un esquema de ambos tipos de intersecciones para una estructura de tipo $Im\bar{3}m$.

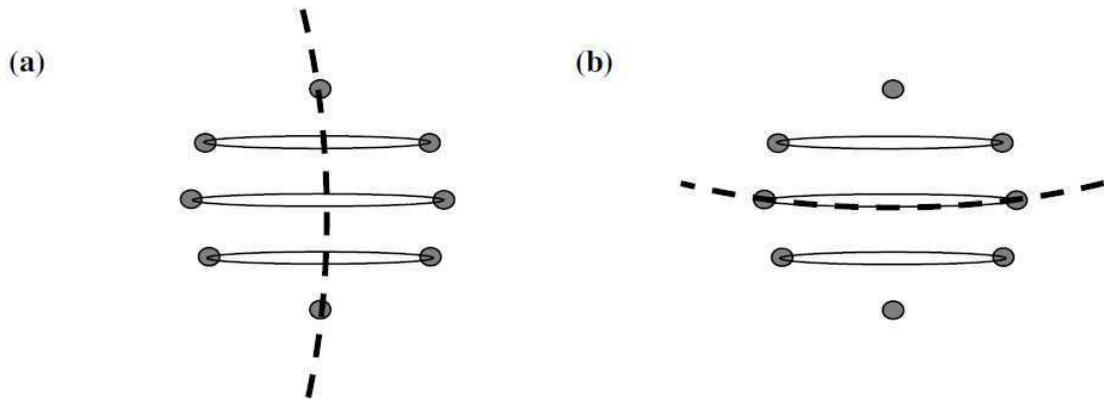


Figura 2.8: Esquema de la intersección entre la EE (línea punteada) y la red recíproca de una estructura cúbica $Im\bar{3}m$ con los rayos X incidiendo: a) a bajo ángulo o rasante y b) a 90° .

Dado que para cada tipo particular de estructura y orientación tridimensional de un film mesoporoso el arreglo de puntos observado será diferente, a partir del diagrama de difracción pueden indexarse cada uno de los puntos obtenidos y deducir cuál es la estructura. Sin embargo, para los materiales estudiados en éste trabajo, no fue necesaria la determinación de la estructura ya que todas las fases encontradas se habían descrito e indexado previamente en literatura [15,16]. En la Figura 2.9 se muestran cada uno de los arreglos porosos encontrados en este trabajo junto al correspondiente esquema de su diagrama de difracción indexado para la primera zona de puntos.

Es interesante recalcar que al realizar medidas en un equipo de XRD convencional, los únicos picos que pueden ser observados corresponden a los planos paralelos al sustrato. Estos planos son los mismos que dan lugar a los puntos que aparece en la parte superior e inferior en los diagramas mostrados en la Figura 2.9 y corresponden a los planos (01) para la fase $p6mm$, y (110) para la $Im\bar{3}m$. Es decir, mediante un análisis convencional sería imposible distinguir éstas estructuras.

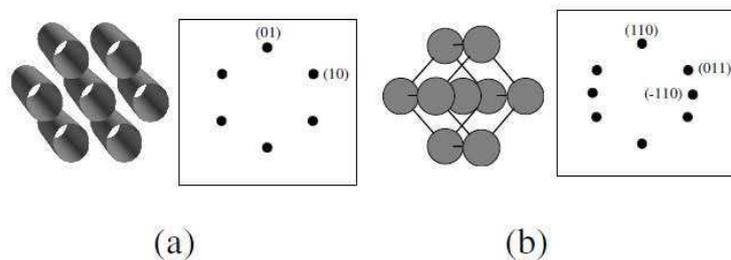


Figura 2.9: Estructuras porosas encontradas a lo largo de este trabajo y esquema de sus correspondientes diagramas de difracción indexados a) hexagonal bidimensional $p6mm$ b) cúbica $Im\bar{3}m$

Adicionalmente, hay que tener en cuenta que las estructuras tridimensionales presentadas en la Figura 2.9 se deforman debido a la contracción uniaxial (a lo largo del espesor) que sufren los films delgados durante el tratamiento térmico y/o de envejecimiento, debido a la adhesión con el sustrato[15]. Como consecuencia de éste hecho, los puntos del difractograma bidimensional resultan inscriptos sobre una elipse de radio menor al del círculo sobre el que los puntos deberían estar si no hubiera contracción, y cuyo radio mayor depende del grado de contracción de la mesoestructura. Un esquema de las consecuencias de la contracción sobre el film, la estructura cristalina y el difractograma obtenido se presenta en la Figura 2.10. En XRD convencional se observa un corrimiento del único pico observado hacia mayores ángulos, es decir, menores distancias interplanares.

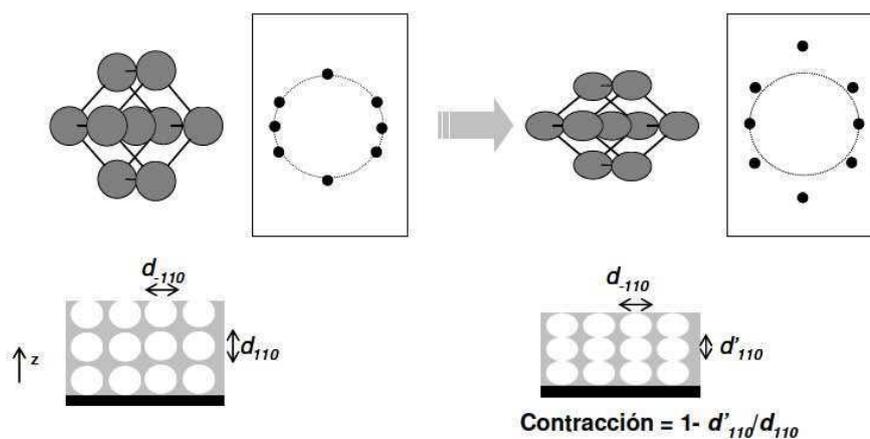


Figura 2.10: Efecto de la contracción uniaxial sobre: el film, la estructura tridimensional de los poros y el diagrama de 2D-SAXS

Estrictamente, por lo tanto, la estructura hexagonal bidimensional $p6mm$ se transforma en una rectangular centrada $c2mm12$, y la cúbica $Im3m$ se transforma en una triclinica $P14$. Sin embargo, la asignación de los planos y la comprensión visual de la estructura es mucho más sencilla manteniendo la nomenclatura de las estructuras no contraídas, por lo que ésta es la que se utilizará a lo largo de esta tesis.

Además de la estructura tridimensional de los poros, a partir de los diagramas de 2D-SAXS es posible obtener las distancias interplanares, mediante el uso de la Ley de Bragg y consideraciones trigonométricas. Para ello es necesario conocer con exactitud la distancia muestra – detector (D , véase Figura 2.5) para cada serie de medidas y aplicar las ecuaciones (2.6) y (2.7).

$$\frac{d}{D} = \tan(2\theta) \quad (2.6)$$

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (2.7)$$

donde:

d = distancia del punto de difracción correspondiente a la familia $[hkl]$ al centro (ver Figura 2.6)

d_{hkl} = distancia interplanar de la familia $[hkl]$ (ver Figura 2.7)

λ = longitud de onda utilizada El valor exacto de D se obtiene midiendo del diagrama de difracción de un patrón de distancias interplanares conocidas (en este caso: behenato de plata, $d_{100} = 58,38 \text{ \AA}$).

$\text{Sen } \theta$ = ángulo de incidencia de rayos X.

En el caso de las medidas realizadas por XRD convencional, las distancias interplanares se obtienen utilizando (2.7).

La dispersión de rayos X de bajo ángulo de incidencia rasante (Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering, GISAXS) es una técnica ampliamente utilizada para determinar la estructura de materiales porosos ordenados. Se llevó a cabo en la línea SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas-Brasil) utilizando un ángulo de incidencia de $1,5^\circ$.

Se realizaron mediciones de espectroscopía de rayos X de bajo ángulo (SAXS) de las muestras de todos los catalizadores mesoporosos electrodepositados sobre sustratos conductores, preparados por sputtering de oro en láminas delgadas de vidrio. Estas medidas fueron llevadas a cabo en la línea D11A SAXS2, del LNLS. La distancia muestra/detector fue de 807,2 mm, $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$, y las muestras se observaron en modo de transmisión a 3° con respecto al haz incidente. Los valores de las dimensiones de celda obtenidos son un promedio de al menos tres mediciones, llevadas a cabo en diferentes regiones de la muestra, para asegurar una correcta caracterización.

Reflectometría de rayos X.

El espesor y la porosidad de los films son variables fundamentales a la hora de interpretar resultados y pensar en aplicaciones, y por lo tanto deben medirse de manera confiable. Sin embargo, para el caso de porosidad no existen técnicas directas que permitan realizar medidas en films. En la literatura se ha empleado el método de adsorción de N_2 analizada mediante la isoterma BET para polvos mesoporosos y, en algunos casos, se han extrapolado los resultados a films. Esta extrapolación no es del todo correcta, debido a las diferencias en el ordenamiento y la porosidad entre films y polvos, por ejemplo en el tamaño de poro y su isotropía.

A continuación se describen los dos métodos utilizados en este trabajo, que permiten obtener en forma conjunta el espesor, la porosidad y otras propiedades de films delgados mesoporosos, como índice de refracción y densidad de las paredes.

En el caso de espesor, se realizaron además medidas de AFM, debido a que la inhomogeneidad del film mesoporo impide obtener un valor apropiado.

La Reflectometría de Rayos X (X Ray Reflectometry, XRR) permite obtener, con gran confiabilidad, la densidad de films delgados altamente homogéneos, depositados sobre sustratos planos. Las medidas presentadas en esta tesis se realizaron en la línea XRD2 del LNLS.

A partir del difractograma (véase un ejemplo en la Figura 2.11), se obtienen dos parámetros: el $\Delta\theta$ entre los máximos o mínimos de reflexión y el ángulo crítico (θ_c), definido como aquel en el que la intensidad es la mitad de la intensidad máxima.

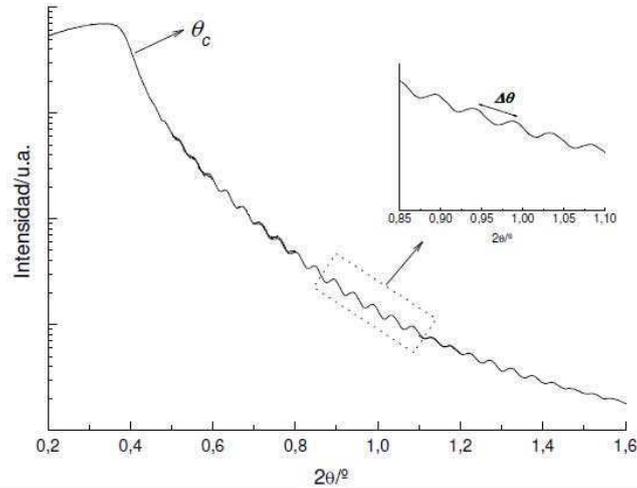


Figura 2.11: Ejemplo de difractograma en modo reflectometría.

Con $\Delta\theta$ (para $\theta > 4\theta_c$) se obtiene el espesor del film (e) mediante la ecuación (2.8).

$$e \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (2.8)$$

Y con θ_c se obtiene la densidad del material (δ_m) utilizando la ecuación (2.9).

$$\theta_c^2 = \frac{4\pi r_0}{k_0} N_A \delta_m \frac{\sum c_j Z_j}{\sum c_j A_j} \quad (2.9)$$

Donde:

λ = longitud de onda de los rayos X utilizados.

θ_c = ángulo en el cual la intensidad máxima cae a la mitad, medido en radianes

N_A = Número de Avogadro

r_0 = radio clásico del electrón

$k_0 = 2\Delta\theta/\lambda$

c_j = fracción de la especie j en la fórmula del compuesto

Z_j y A_j = número atómico y masa atómica del elemento j

Para una deducción de éstas ecuaciones, puede consultarse la referencia [17]. Conociendo la densidad del mismo material no poroso (δ_{mp}), calculada a partir de medidas de XRR y la ecuación (2.9); puede obtenerse la porosidad, a partir de la ecuación (2.10).

$$\% \text{ Porosidad} = \left(1 - \frac{\delta_m}{\delta_{\text{mnp}}} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

Esta ecuación considera al film poroso como un material compuesto en el que las paredes tienen la densidad del material no poroso y los poros, la densidad del aire.

A partir de la densidad global del material, se obtiene el índice de refracción mediante las aproximaciones de medio efectivo descritas en la bibliografía [14].

Dado que las medidas de XRR se realizaron en un ambiente con humedad distinta de cero (aproximadamente 40 %), la suposición de que los poros están únicamente llenos de aire no es del todo correcta, ya que estos presentan una capa de agua adsorbida. Es por esto que los valores de porosidad e índice de refracción obtenidos en este trabajo son aproximados.

2. Caracterización electroquímica de los catalizadores.

2.1. Celdas y equipamiento electroquímico.

Es menester hacer una mención especial de las celdas electroquímicas utilizadas debido a que varias de ellas han sido construidas ad-hoc, tanto para la síntesis de estos catalizadores, como para la caracterización electroquímica de los mismos.

Se utilizaron dos tipos de celdas electroquímicas para la síntesis de catalizadores mesoporosos (tanto de platino como de platino rutenio), dependiendo del tipo de agente estructurante utilizado.

La primera de ellas fue diseñada para la síntesis de catalizadores mesoporosos utilizando como agente estructurante el cristal líquido comercial Brij 56[®] (Aldrich). Esta es una celda de vidrio de 1 cm³ evitando así usar una gran cantidad del precursor de platino (Ácido hexacloro platínico, H₂PtCl₆). Un esquema de la misma es presentado en la Figura 2.12.

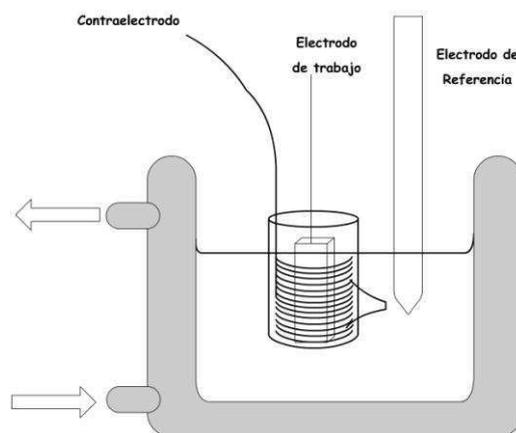


Figura 2.12: Celda electroquímica para síntesis de catalizadores vía Brij 56[®].

En ésta celda electroquímica de tres electrodos modificada, el electrodo de trabajo es una placa de vidrio con un delgado recubrimiento de oro comercial (EMF Company, USA). El contraelectrodo es un anillo de platino colocado en el fondo de la celda, y el electrodo de referencia (Electrodo de Calomel Saturado, ECS) se coloca en el exterior de la misma, conectado a través de un capilar tipo Lugging. La celda se encuentra a su vez en el interior de una segunda celda de mayor volumen con camisa termostática en la cual se coloca una solución de KCl 2 M con el objetivo de permitir la correcta conexión del electrodo de referencia y de termostatar la mezcla precursora.

La segunda celda para la síntesis de catalizadores fue diseñada para utilizar el copolímero bloque comercial Pluronic F127[®] (Aldrich), la cual se realiza a temperatura ambiente. Esta mezcla precursora tiene una consistencia pastosa por lo cual la geometría utilizada para la electrodeposición con Brij 56[®] no es apropiada, y se diseño una celda ad-hoc. En ésta, el electrodo de trabajo es una placa de vidrio similar a la utilizada para la síntesis vía Brij 56[®], un contraelectrodo de platino, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl_(sat.) que se inserta en la mezcla entre los otros dos electrodos.

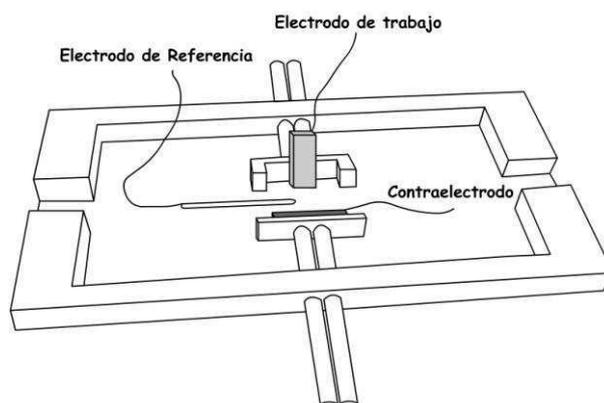


Figura 2.13: Celda electroquímica para síntesis de catalizadores vía Pluronic F127[®].

En la Figura 2.13 se muestra un esquema de la celda utilizada. Esta posee dos placas de acrílico en donde se apoyan el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y dos placas espaciadoras utilizadas para mantener constante la distancia entre ellos (4 mm).

Para la caracterización electroquímica de catalizadores se emplearon celdas de tres electrodos con camisa termostática convencionales como las utilizadas para el análisis de la electroreducción de oxígeno y análisis de rutina: área electroquímica por adsorción/desorción de hidrógeno, espectro de adsorción y redisolución (“stripping”) electroquímico de CO quimiosorbido y de la oxidación de metanol (cronoamperometría y voltametría cíclica en mezclas metanol 1 M / H₂SO₄ 0,5 M).

En el caso de los estudios de espectrometría electroquímica diferencial de masas la celda utilizada fue diseñada para permitir el flujo de combustible y la correcta colección de los productos de la oxidación del metanol. En éste caso, el electrodo es un

disco de oro de 6 mm de diámetro ($0,282 \text{ cm}^2$ de área) sobre el cual se electrodeposita el catalizador mesoporoso. Este electrodo posee un orificio de 0,1 mm de diámetro a través del cual se hace circular solución de metanol 1 M.

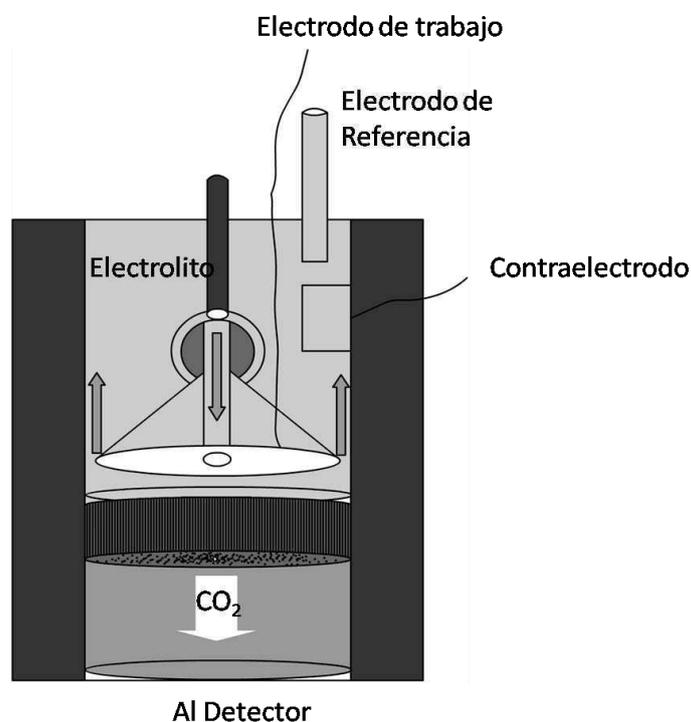


Figura 2.14: Celda electroquímica utilizada en DEMS [20].

En la Figura 2.14 se muestra un esquema de la celda utilizada. Esta emplea un contra-electrodo de platino colocado a un costado de la misma, y un electrodo de referencia ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$). A una distancia que puede ir desde 50 hasta $150 \mu\text{m}$, dependiendo del espaciador utilizado, se encuentra una membrana porosa hidrofóbica (Teflon[®]), la cual permite el paso de los productos de la oxidación de metanol, como el CO_2 y el metilformiato (HCOOCH_3) producto de la reacción del ácido fórmico generado por el electrodo y el metanol presente en el medio, los cuales son detectados luego en un espectrómetro de masas. La parte inferior de la celda consiste en una membrana de teflón colocada sobre acero poroso, el cual da la estabilidad mecánica necesaria para el sistema de vacío. El sellado de la celda se consigue con un anillo de teflón.

El dispositivo experimental empleado para la determinación de forma combinada de la voltametría cíclica y la espectrometría de masas se muestra en la Figura 2.15. Consiste en una celda electroquímica conectada a la entrada de un espectrómetro de masas, el cual se evacua de forma diferencial por una bomba turbomolecular, de manera que los productos volátiles pasan a la cámara de ionización, se separan mediante analizador ó filtro de masas, que separa los fragmentos iónicos generados en función de su relación masa/carga, y alcanzan al detector (que es generalmente una copa de Faraday o un multiplicador de electrones secundarios o

“Secondary Electron Amplifier”). Los electrodos van conectados al potenciostato. Disponer de una celda electroquímica conectada a un espectrómetro de masas permite registrar simultáneamente los voltamperogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa (Ciclyc Voltamperogram Mass Spectrogram, CVMS): (m/z) - potencial y los voltamperogramas cíclicos (Ciclyc Voltamperogram, CV): corriente faradaica-potencial.

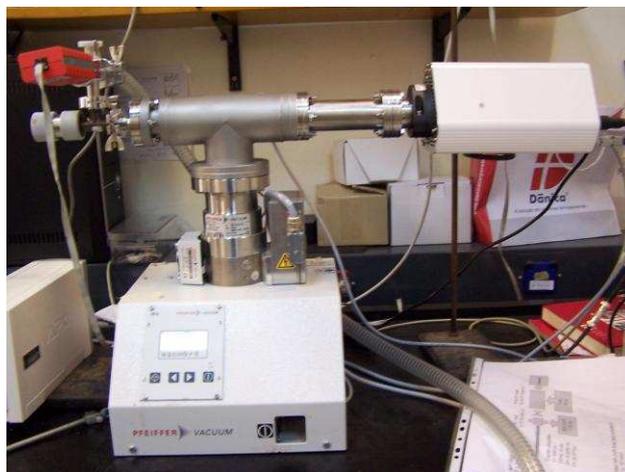


Figura 2.15: Espectrómetro electroquímica diferencial de masas. (CAC, CNEA)

La intensidad de la señal de masa ofrece en muchas investigaciones una respuesta más sensible a las condiciones superficiales que un simple CV. Así, se puede registrar un CVMS debido a la presencia de especies sobre la superficie del electrodo mientras el ciclovoltamperograma no presenta aparentemente ningún defecto o impureza.

Mediante DEMS se detectan los productos e intermedios de reacción con una gran sensibilidad, ya que prácticamente todas las especies producidas son analizadas, además de obtener las señales de intensidad de masa en un corto tiempo de respuesta, y medir la velocidad de formación de un producto, así como la eficiencia de la corriente al variar el potencial del electrodo. Estas ventajas surgen de los siguientes hechos:

- i) La señal de masa es lo suficientemente intensa, incluso a bajas velocidades de formación o a bajas corrientes.
- ii) Se pueden detectar tanto los productos gaseosos como los volátiles.
- iii) Existe una proporcionalidad entre la velocidad de formación de los productos y su intensidad de masa en un amplio intervalo de operación.
- iv) La señal de masa detecta casi simultáneamente cualquier cambio rápido en la velocidad de formación [18,19].

Los experimentos de espectroscopía electroquímica diferencial de masas requirieron el acoplamiento del Autolab a un sistema analizador de masas acoplado a dos bombas de vacío (Pfeiffer Duo 5 M).

2.2. Síntesis de catalizadores mesoporosos de platino.

Moldeado por Brij 56[®].

Se utilizaron como soportes para la electrodeposición láminas de sílice cubiertas con una delgada película de oro (EMF Corporation). El catalizador mesoporoso (CM) se obtuvo por reducción electroquímica de una mezcla de una solución acuosa al 8% en peso de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , HCPA, Aldrich) y una solución acuosa al 50% en peso de octaetilen-glicol-monoheptadecil éter (C_{16}EO_8) (Brij 56[®], Aldrich), siguiendo el método propuesto por Pastor y colaboradores [20]. Este método de reducción electroquímica de sales metálicas disueltas en los dominios acuosos de una solución de cristal líquido fue una modificación del procedimiento propuesto por Attard et al. [21]. En éste caso se utilizó una menor concentración inicial de precursor (el método utilizado por Attard utiliza HCPA al 29% p/p, mientras que el método utilizado en este trabajo utiliza HCPA al 8%).

Esta mezcla debe ser calentada a 60 °C con el objetivo de obtener la fase apropiada para la electrodeposición (Hexagonal 2D) [20]. Una vez que el sistema alcanza la temperatura apropiada, se introduce el electrodo de trabajo sobre el cual se llevará a cabo la electrodeposición del catalizador, aplicando un potencial de 0,15 V (vs. RHE) durante diferentes periodos de tiempo (entre 90 y 600 s), con el objetivo de obtener depósitos de diferentes espesores.

La masa de Pt electro-depositado por unidad de área se calculó asumiendo una eficiencia Farádica (EF) del 75% para la reducción de Pt^{+4} [22]. Los compuestos residuales después de la electrodeposición se retiraron del catalizador mesoporoso electro-depositado por sucesivos lavados del sistema con agua durante 72 h.

Moldeado por Pluronic F127[®].

Se utilizaron láminas de sílice cubiertas con una delgada película de oro (EMF Corporation), como soporte para la electrodeposición. El catalizador mesoporoso (MC) se obtuvo por reducción electroquímica de una mezcla de una solución acuosa de los precursores de los metales formando una solución acuosa al 50% en peso del copolímero bloque comercial Pluronic F127[®].

Las soluciones metal/precursor se prepararon mezclando vigorosamente con una varilla de vidrio, 1 g de Pluronic F127[®] con 1 cm³ de solución de HCPA 0,1 M para los catalizadores de Pt. Las soluciones precursoras para la obtención de aleaciones Pt/Ru se obtuvieron mediante la mezcla de diferentes volúmenes de HCPA 0,1 M y RuCl_3 0,2 M,

con el fin de obtener las diferentes composiciones nominales ($\text{Pt}_{83}\text{Ru}_{17}$, $\text{Pt}_{69}\text{Ru}_{31}$, $\text{Pt}_{45}\text{Ru}_{55}$, y $\text{Pt}_{31}\text{Ru}_{69}$).

Estas mezclas viscosas fueron vertidas en la celda electroquímica de tres electrodos mostrada en el **Capítulo 2 (Sección 1.2.1)**. Los metales se redujeron aplicando diferentes sobre-potenciales entre -300 mV y -100 mV (vs. RHE) durante 30 minutos, con el fin de electrodepositar aleaciones con diferentes estructuras [23]. La EF de la electrodeposición utilizando el nano-molde de Pluronic F127[®] se obtuvo mediante pesada directa de la masa de catalizador electro-depositado sobre el sustrato de oro empleando una microbalanza (Mettler XP2U). De acuerdo con Lewera y colaboradores [24], el Pt en aleaciones de Pt/Ru permanece en estado metálico, y no se observa la formación de óxidos. Por otro lado, la presencia de óxidos de Ru es tan importante como el Ru metálico pero, para el cálculo de EF, el error de considerar que Pt y Ru en las aleaciones se encuentran en formas metálicas es bajo.

Este método de electrodeposición de catalizadores de Pt y aleaciones de Pt/Ru usando como nanomolde al copolímero bloque Pluronic F127[®] no había sido aún descrito en la literatura.

Síntesis de carbón con estructura jerárquica de poro.

La estructura del carbón con estructura jerárquica de poros (CJ) está formado por capilares y mesoporos. Se utilizaron dos plantillas en los medios de polimerización para obtener poros de diferentes tamaños según se describe en literatura [25]. Brevemente, se preparó una resina precursora por polimerización de resorcinol (Fluka) y formaldehído (Cicarelli, 37 % p/p). Como catalizador se utilizó Na_2CO_3 (Cicarelli) y como agente estructurante cloruro de poli(dialildimetil)amonio (PDADMAC, Sigma-Aldrich). Se agregó a la mezcla reactiva de resorcinol (R) y formaldehído (F) una solución acuosa de Na_2CO_3 0,4 M a 40 °C, agitando la mezcla durante 10 minutos, y finalmente se añadió el PDADMAC (P). Las relaciones molares de los componentes R:F:C:P fueron: 1:2:0,005:0,0212, respectivamente, donde P es la unidad monomérica del polielectrolito.

Una vez que la mezcla se vuelve homogénea, se sumergieron paños de polipropileno comercial (PP; Softbond Inc.) en la solución y se calentó a 70 °C durante 48 horas a presión atmosférica. El cubo monolítico resultante compuesto de RF-polipropileno se secó en aire durante 5 días. Después del secado, se cortaron muestras laminares del polímero de RF con una sierra de baja velocidad (Isomet, Buehler). Finalmente, las muestras se carbonizaron bajo nitrógeno a 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 60 °C h^{-1} . Una muestra típica de carbono monolítico tiene un área de $1\text{-}5$ cm^2 y un espesor de 300 μm .

Electrodeposición sobre soportes carbonosos.

La síntesis de este catalizador mesoporoso electrodepositado sobre carbón con estructura jerárquica de poros (CMCJ) se realizó utilizando las mismas condiciones descritas en el **Capítulo 2 (Sección 1.2.2)**. La principal diferencia consiste en la utilización del carbón jerárquico como electrodo de trabajo mientras que el tiempo de electrodeposición fue ajustado para obtener una capa de alrededor de 50 nm en la superficie del carbón (la cual es claramente mucho mayor que la de la lámina de oro). A tal fin se realizó una electrodeposición de 90 minutos.

3. Caracterización electroquímica de catalizadores.

3.1. Análisis de oxidación de metanol.

Cronoamperometría de oxidación de metanol.

Experimentos de cronoamperometría se llevan a cabo aplicando un salto de potencial desde el potencial de circuito abierto hasta el potencial de onset del catalizador utilizado (en general 600 mV vs. RHE) durante tiempos que llegan a ser tan largos como 2 horas. Los perfiles de densidad de corriente decaen linealmente en tiempos largos. Así, la velocidad de envenenamiento a largo plazo, δ , para el catalizador se puede calcular utilizando la siguiente ecuación [26,27]:

$$\delta = -\frac{100}{i_0} \left(\frac{di}{dt} \right)_{>10} \quad (2.11)$$

donde i_0 es la corriente extrapolada al comienzo de la polarización, y la pendiente, di/dt , se evalúa a partir del decaimiento lineal en $t > 10$ min.

3.2. Voltametría cíclica.

3.2.1. Área electroquímica. Adsorción/desorción de H₂.

La carga bajo los picos voltaamperométricos para la adsorción o desorción de hidrógeno corregida por la carga de la doble capa, se supone que corresponde a la adsorción de un átomo de hidrógeno por cada átomo de metal en la superficie [28]. La carga asociada a una correspondencia H-M 1:1 (donde H es un átomo de hidrógeno y M es un átomo de platino superficial) por unidad de área superficial (Q_H s) se calcula en base a la distribución de los átomos de metal en la superficie. Esto se encuentra bien definido para una cara cristalina [29], mientras que se toma un valor promedio entre las principales caras de bajo índice de miller para las superficies policristalinas. El área superficial se deriva así de:

$$A = Q_H / Q_H s \quad (2.12)$$

En el caso de platino policristalino se utiliza un valor teórico ($Q_H s$) de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$, obtenido considerando una densidad superficial de átomos de platino de $1.31 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [30,31].

Los catalizadores presentan picos de adsorción/desorción de H_2 bien definidos en la región de potencial de 50 a 400 mV (vs. RHE), después de realizar 10 ciclos entre 0 y 900 mV (vs. RHE) a 100 mVs^{-1} . El área superficial electroquímicamente activa (ElectroChemical Surface Area, ECSA) de los catalizadores se estimó utilizando la carga integrada en la región de adsorción/desorción de H_2 (H-ECSA).

3.2.2. Área electroquímica. Stripping de CO.

Se realizaron experimentos de adsorción y redisolución electroquímica de CO quimisorbido (Stripping de CO) con el fin de obtener el área superficial electroquímica (CO-ECSA), debido a que se considera que, para catalizadores de aleaciones de Pt/Ru, las medidas de adsorción/desorción de hidrógeno presentan una sobreestimación del valor, originado en la imposibilidad de descontar correctamente la formación de óxidos de rutenio [32]. Estos experimentos se llevaron a cabo como sigue. El CO se adsorbe sobre la superficie del electrodo por burbujeo de CO de alta pureza a través de una solución de H_2SO_4 0,5 M durante diferentes tiempos, mientras se mantiene el potencial de electrodo a 250 mV (vs. RHE). Después del período de adsorción (que alcanzó hasta una hora), el CO disuelto fue retirado de la solución por burbujeo de nitrógeno de alta pureza durante 15 minutos, mientras que se mantiene el potencial en 250 mV (vs. RHE). El potencial fue explorado en dirección positiva desde 250 mV a $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en un intervalo de potencial entre 90 y 800 mV (vs. RHE). La corriente resultante fue integrada y corregida por los efectos de crecimiento del óxido y carga de doble capa, restando la carga encontrada para el mismo electrodo en ausencia de una monocapa de CO adsorbido [32].

Mediciones de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en H_2SO_4 0,5 M a 25 °C con el fin de analizar el área de los picos de adsorción/desorción de H_2 , para comparar la superficie electroquímica obtenido por este método (H-ECSA) con la obtenida por el método de Stripping de CO (CO-ECSA) [33].

4. Oxidación de Metanol.

Energía de activación.

Las energías de activación para barridos anódico y catódico se calcularon utilizando la ecuación:

$$i = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.13)$$

Para este fin, se realizaron voltamperometrías cíclicas a 10 mVs^{-1} entre 0 y 800 mV (vs. RHE) a diferentes temperaturas entre $5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, con pasos de $5 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para platino mesoporoso a diferentes temperaturas, se construyeron los gráficos de Arrhenius tomando las corrientes obtenidas a diferentes potenciales (cada 25 mV), de modo de obtener la tendencia de las energías de activación con el potencial.

Gráficos de Arrhenius fueron obtenidos separadamente para el barrido anódico y catódico a intervalos periódicos de 25 mV con el objetivo de analizar los cambios en la energía de activación dependiendo del proceso que ocurre a cada potencial.

Espectrometría electroquímica diferencial de masas.

Se llevaron a cabo análisis DEMS en solución de metanol con el fin de obtener la eficiencia de conversión de metanol a CO_2 ($m/z = 44$) de estos catalizadores a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El caudal ($0,15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) fue controlado por la presión hidrostática del electrólito en el depósito utilizando un sistema de flujo de dos cámaras.

El cálculo de la eficiencia de conversión de metanol a CO_2 por DEMS requiere una determinación previa de la constante de calibración $K(44)$, por medio de un procedimiento que se describe en detalle en numerosas publicaciones [34-37], que implica la medición de la carga farádica correspondiente a la oxidación de CO a CO_2 mediante experimentos de Stripping de CO. El potencial se escaneó entonces entre 50 y 850 mV (vs. RHE) en la dirección anódica a 1 y 5 mVs^{-1} . La constante de calibración, $K(44)$, se calcula mediante la expresión:

$$K(44) = \frac{2Q_{MS}(44)}{Q_F^{CO}} \quad (2.14)$$

donde $Q_{MS}(44)$ es la corriente de masa integrada de espectrometría de CO_2 y 2 es el número de electrones para la electrooxidación de CO a CO_2 .

La eficiencia promedio de corriente de CO_2 de la electrooxidación de metanol se calculó mediante la siguiente ecuación [38]:

$$\eta_Q = \frac{Q_F^*}{Q_F^{CH_3OH}} \quad (2.15)$$

donde $Q_F^{CH_3OH}$ es la carga farádica total y Q_F^* es la carga farádica correspondiente a la formación de CO_2 dada por:

$$Q_F^* = \frac{6Q_{MS}(44)}{K(44)} \quad (2.16)$$

donde 6 es el número de electrones que participan en la oxidación de metanol a CO₂ y Q_{MS}(44) es la corriente de espectrometría de masa integrada del CO₂ generado por la oxidación de metanol y se mide en un ciclo de barrido de potencial, como un promedio de la carga del barrido anódico y catódico sobre todo el intervalo potencial.

5. Análisis de reducción de oxígeno.

5.1. Análisis de electrodo de disco rotante.

El electrodo de disco rotatorio (Rotating Disk Electrode, RDE) es la técnica electroanalítica hidrodinámica clásica utilizada para limitar el espesor de la capa de difusión. Sin embargo, también existen métodos alternativos de control de flujo, incluyendo la celda channel-flow [39], wall-jet y wall-pipe [40]. La convección forzada tiene varias ventajas, que incluyen:

- 1) El establecimiento rápido de una alta velocidad de transporte de masa en estado estacionario.
- 2) convección controlada y reproducible sobre una amplia gama de coeficientes de transferencia de masa.

Sin embargo, también existen inconvenientes:

- 1) En muchos casos, la construcción de electrodos y celdas no es fácil.
- 2) el tratamiento teórico requiere la determinación de los perfiles de velocidad de flujo de la solución (como funciones de la velocidad de rotación, viscosidades y densidades) y la resolución del problema electroquímico; que en muy pocos casos permite obtener soluciones exactas.

El RDE consta de un disco (por ejemplo, de Pt, Ni, Cu, Au, Fe, Si, CdS, GaAs, carbono vítreo y grafito) fijado en un aislante (PTFE). El electrodo se hace girar alrededor de su eje vertical (Figura 2.16), a velocidades típicamente entre 400 y 10.000 rpm. La teoría de la hidrodinámica en el RDE [41-43] supone que el electrodo es uniformemente accesible y proporciona un control preciso y reproducible de la convección y la difusión de reactante al electrodo. Por lo tanto, el RDE puede ser utilizado para estudiar la cinética de procesos interfaciales. Es posible obtener el perfil de concentración de reactivo al RDE y, a través de un tratamiento teórico (Ecuación 2.17), definir una capa con un espesor de δ_o , donde la difusión es el único modo de transporte de masa. En la Figura 2.17 se observa el perfil de concentraciones en el estado estacionario de un RDE mostrando el seno de la solución bien agitada donde domina la convección y la delgada capa estancada en la superficie del electrodo donde domina la difusión.

$$\delta_o = 4,98D_o^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.17)$$

donde ω es la velocidad de rotación en rpm.

A partir del perfil de concentración se deriva una expresión para la corriente límite, conocida como la ecuación de Levich. En revoluciones por minuto:

$$i_l = 0,201nFAD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2} \quad (2.18)$$

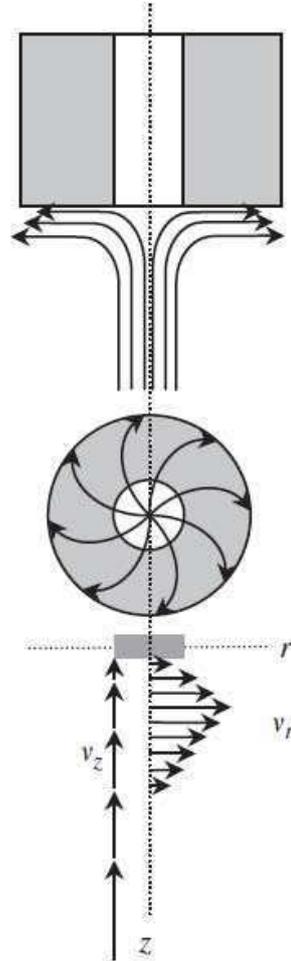


Figure 2.16: Líneas de corriente para el flujo y representación vectorial de velocidades del fluido cerca de un electrodo de disco rotatorio[44].

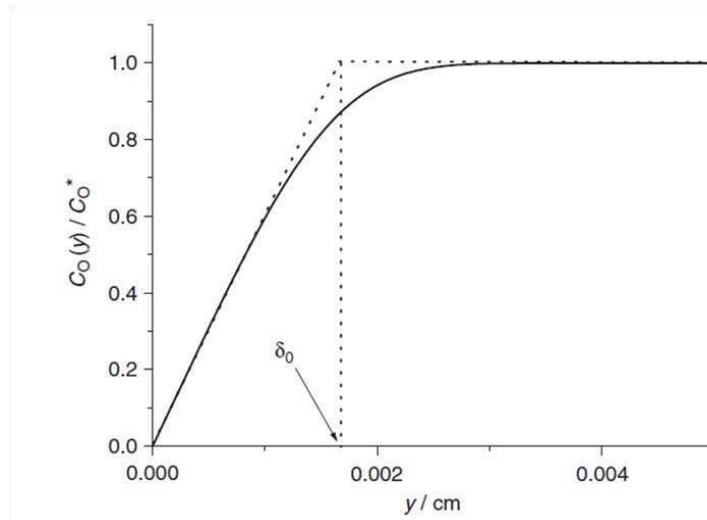


Figura 2.17: Perfil de concentraciones en estado estacionario en un RDE.

en rad s^{-1} :

$$i_l = 0,621nFAD_o^{2/3} \nu^{-1/6} C_o^* \omega^{1/2} \quad (2.19)$$

en Hz:

$$i_l = 1,554nFAD_o^{2/3} \nu^{-1/6} C_o^* \omega^{1/2} \quad (2.20)$$

donde δ_0 es el espesor de la capa de difusión. $D_o = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\omega = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 100 \text{ Hz}$. Clásicamente, la corriente límite se obtiene mediante el registro de un voltamperograma de barrido lineal a una velocidad de barrido baja ($1 - 10 \text{ mV s}^{-1}$). Bajo tales condiciones de transporte de masa, la curva de corriente-voltaje es una onda sigmoideal análoga a la que se encuentra con un microelectrodo esférico bajo condiciones de estado estacionario, y se aplican los mismos criterios para analizar la forma de la curva.

La utilización del RDE es considerablemente más simple que la utilización de microelectrodos, ya que para obtener un intervalo de coeficientes de transferencia en masa de estado estacionario se necesitaría una serie de microelectrodos con diferentes radios, mientras que el RDE simplemente necesita un intervalo de velocidades de rotación. Por lo tanto, el experimento RDE clásico consiste en la obtención de una serie de voltamperogramas barrido lineal a una velocidad de barrido de baja ($5-10 \text{ mV s}^{-1}$) para una diferentes de velocidades de rotación. La ecuación de Levich predice que un gráfico de corriente límite (i_l) vs. la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{1/2}$) debe ser una línea recta que pasa por el origen con una pendiente determinada por el número de electrones, el área geométrica del electrodo, el coeficiente de difusión (D_o), la concentración de O_2 (C_o) y la viscosidad cinemática de la solución, ν .

Cuando el proceso redox es reversible, la forma de la onda no debe depender de ω . Por lo tanto, a cualquier potencial, la corriente debe tener una dependencia lineal con

$\omega^{1/2}$. Si la forma de la curva depende de ω , entonces el proceso redox está limitado cinéticamente. En éste caso, se puede medir la corriente a potenciales fijos a lo largo del voltamperograma y para cada potencial se grafica la inversa de la corriente vs $\omega^{1/2}$. Esto se conoce como gráfico de Koutecký-Levich (KL) y responde a la ecuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0,201FAD_o^{2/3}v^{-1/6}C_o^*\omega^{1/2}} \quad (2.21)$$

donde 0,201 es una constante que se utiliza cuando la velocidad de rotación, ω , se expresa en rpm, n es el número de electrones transferidos por molécula de O_2 reducida, F la constante de Faraday, C_o es la concentración de oxígeno disuelto ($1,1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) (a 25 °C y 1 atm de O_2), D_o es el coeficiente de difusión del oxígeno en solución ($1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) (a 25 °C) [49], ν la viscosidad cinemática de la solución de H_2SO_4 0,5 M ($1,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a 25 °C) [45] e i_k es la corriente controlada cinéticamente que se obtendría con $\omega^{-1/2} = 0$, es decir, para una velocidad de rotación infinita, donde la transferencia de masa sería tan eficiente que la concentración superficial de C_o sería igual a C_o^* . Por lo tanto, un gráfico de $1/i$ vs $\omega^{-1/2}$ debe ser lineal y la extrapolación a $\omega^{-1/2} = 0$ permite obtener i_k . Al repetir este gráfico para diferentes potenciales a lo largo del voltamperograma, es posible determinar los parámetros cinéticos K_0 y α .

Uno de los refinamientos más importantes del RDE es el electrodo de anillo/disco giratorio (Rotating Ring Disk electrode, RRDE) donde el disco central está rodeado por un anillo aislante, y luego por un segundo electrodo de trabajo anular. El propósito de ésta configuración es llevar a cabo experimentos de generación/colección en estado estacionario. Esto es análogo a las técnicas de inversión, dobles pasos de potenciales o voltametría cíclica transitoria, pero sin los problemas inherentes a los métodos transitorios. Típicamente, el disco actúa como generador mientras que el anillo actúa como el colector.

La geometría de la RRDE es mostrada en la Figura 2.18.

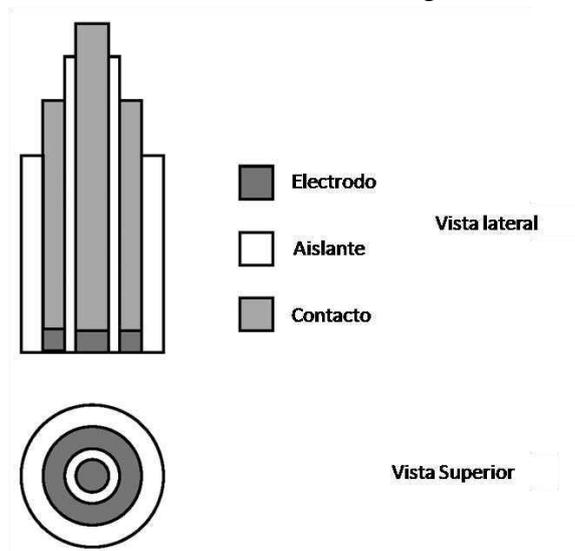


Figura 2.18: Electrodo de anillo/disco rotatorio. Sección transversal y vista superior.

La geometría de este tipo de electrodos permite la determinación en el anillo de los productos generados en la reacción de ocurrida en disco. Los detalles de la técnica serán presentados en la siguiente sección.

Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados empleando un bipotenciostato Autolab PGSTAT302N (Ecochemie, Holanda).

Con el objetivo de analizar la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), el Autolab fue acoplado a sistema de anillo-disco rotante (Pine Research Inst.; Raleigh, NC), como el mostrado en la Figura 2.19:

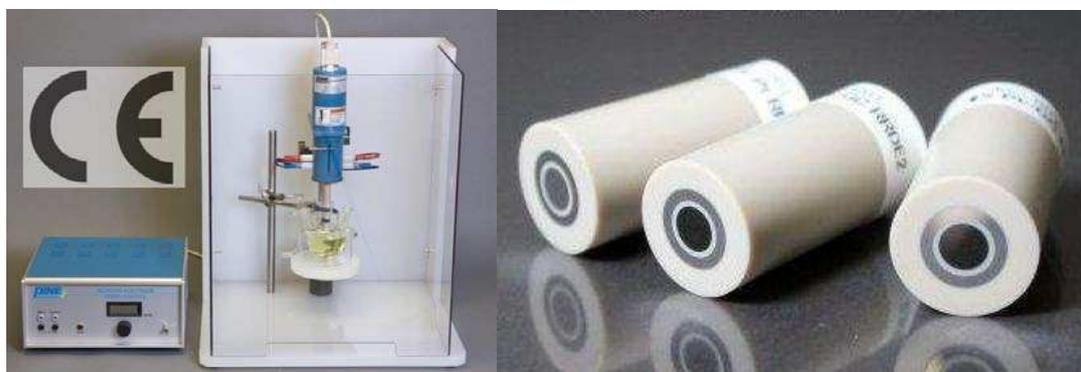


Figura 2.19: a. Rotor Pine Research Inst.; Raleigh, NC. b. Electrodes de Anillo/Disco rotatorio[46](CAC, CNEA).

Análisis de Tafel para la reducción de oxígeno.

La densidad global de corriente de la reducción de oxígeno, j , puede ser expresada en términos de la densidad de corriente cinética, J_K , y la densidad de corriente limitada por difusión, J_D , por ecuación la de Koutecky-Levich (KL) [47] (Ecuación 2.21). Es posible calcular la pendiente teórica del gráfico de KL ($\log j$ vs $\omega^{-1/2}$) considerando un proceso de cuatro electrones, es decir, una reducción completa de O_2 a H_2O . Las dependencias de la concentración de oxígeno y el coeficiente de difusión con la temperatura se tuvieron en cuenta para realizar correcciones de los 4 electrones obtenidos teóricamente de los gráficos de KL utilizando valores presentados en la literatura [48].

Las curvas de densidad corriente vs. potencial obtenidas por RDE exhiben en general tres zonas bien definidas. Estas son: zonas de corrientes con control cinético por transferencia de carga (Corriente controlada por activación), control mixto y corrientes limitada por difusión tal como se muestran en la Figura 2.20.

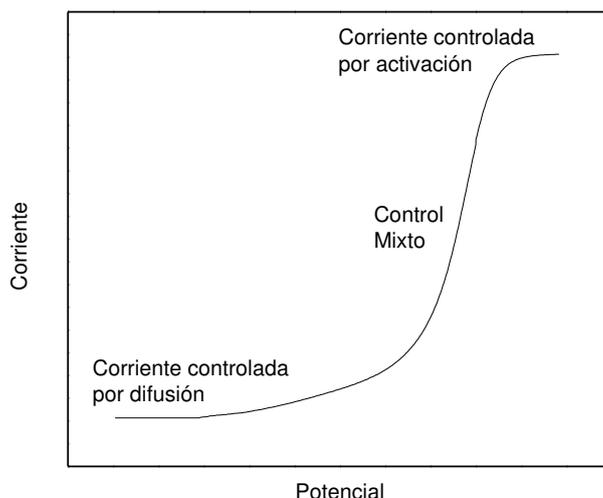


Figura 2.20: Esquema de corriente vs. potencial para un experimento de reducción de oxígeno.

El gráfico de KL se construye tomando los valores de corriente para las diferentes velocidades de rotación cada 50 mV en el intervalo de potencial en el cual la corriente está limitada por difusión, y graficando $1/j$ vs $1/\omega$. La inversa de la pendiente obtenida corresponde al valor de la pendiente de KL (B) con:

$$B = 0.201FAD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (2.22)$$

El gráfico de Tafel se realiza graficando el $\ln j_k$ vs. potencial aplicado. El análisis se lleva a cabo a diferentes temperaturas lo cual permite obtener información del cambio en el mecanismo de reacción con la temperatura (debido a cambios en la geometría de adsorción de las especies reaccionantes sobre la superficie del catalizador).

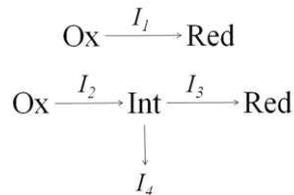
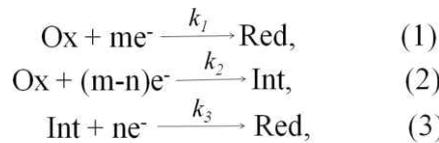
Análisis por electrodo de anillo/disco rotante.

El análisis por Anillo/Disco rotante requiere una calibración con el objetivo de obtener la constante de colección por parte del anillo de las especies producidas en el disco. Esta constante de colección (N) se obtiene utilizando un disco de platino pulido ($0,196 \text{ cm}^2$) como electrodo de generación de especies. Se utiliza una solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,005 M en electrolito de K_2SO_4 0,1 M. El potencial de disco fue ciclado ente 0,0 y 1,4 V (vs. RHE) a 10 mVs^{-1} mientras el potencial de anillo es mantenido a 1,4 V (vs. RHE) con el objetivo de re-oxidar el Fe^{3+} generado en el disco. Este procedimiento fue repetido a diferentes velocidades de rotación. La eficiencia de

colección (N) fue determinada de la pendiente de los gráficos de corriente de disco (I_D) vs. corriente de anillo (I_R) [38,39].

De acuerdo con Damjanovic et al. [49] la relación entre las corrientes de disco y de anillo proporciona información sobre la influencia de los diferentes caminos de reacción en el mecanismo de reacción total.

El gráfico de I_D/I_R vs $\omega^{-1/2}$ puede ser usado para distinguir entre un camino simple con o sin intermediario, y dos caminos paralelos en el cual en uno es formado un intermediario. Con referencia a las ecuaciones:



de donde surge que:

$$I_D = I_1 + I_2 + I_3 \tag{2.23}$$

Del desarrollo realizado por Damjanovic se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{I_D}{I_R} = \frac{x+1}{N} + \frac{(x+2)k'}{N\omega^{1/2}} \tag{2.24}$$

donde k' es:

$$k' = 1.61 D^{-2/3} n^{1/6} k_3 \tag{2.25}$$

Dependiendo de los valores de k_1 , k_2 y k_3 en las reacciones (1), (2), y (3), se pueden obtener las siguientes posibilidades:

(i) solo la reacción (1) ocurre: En éste caso el intermediario no es producido. De acuerdo a ésto, no existe corriente en el anillo y no es posible realizar el gráfico.

(ii) Solo la reacción 2 ocurre y el intermediario no reacciona para completar la reacción: entonces $k_1 = 0$ y $k_3 \approx 0$, y la ecuación (2.24) se reduce a $I_D/I_R = 1/N$.

La relación I_D/I_R es independiente de ω y tiene el valor $1/N$, por lo que se observa una línea recta paralela al eje $\omega^{-1/2}$ (Figura 2.21a).

(iii) solo ocurren las reacciones (2) y (3): esto significa que no existe reacción paralela y x es cero. La ecuación (2.25) se reduce a la ecuación (2.26)

$$\frac{I_D}{I_R} = \frac{1}{N} + \left(\frac{2k'}{N\omega^{1/2}} \right) \quad (2.26)$$

El gráfico de I_D/I_R vs. ω^{-1} entrega líneas rectas con una intercepción en $1/N$ (Figura 2.21b). La pendiente de éstas líneas debe depender del potencial del electrodo de disco. La reacción (3) debe ser dependiente del potencial. Cabe señalar que éste es el caso de una sola reacción con un intermedio; el cual es el caso usualmente considerado en literatura.

(iv) Las reacciones (1) y (2) ocurren, pero (3) no ocurre: esto significa que los intermediarios son producidos en una reacción paralela y no reacciona posteriormente. La ecuación (2.24) se reduce entonces a (2.27).

$$\frac{I_D}{I_R} = \frac{x+1}{N} \quad (2.27)$$

Tal como se discutió en (ii), la proporción I_D/I_R , no depende de ω (Figura 2.21c). En éste caso, sin embargo, el valor de la ordenada es mayor que $1/N$ y depende de x , y por lo tanto de la relación de las corrientes de las reacciones (1) y (2). La relación debe depender del potencial de disco, y la reacción (1) es propensa a tener una dependencia diferente con el potencial de la que presenta la reacción (2).

(v) Las tres reacciones (1), (2) y (3) ocurren: en éste caso no se puede realizar simplificación de la ecuación (2.24). La pendiente del gráfico debe ser función de potencial, tal que k' debe ser dependiente del potencial. Además, la intersección debe ser dependiente de potencial y ser mayor que $1/N$ (Figura 2.21d).

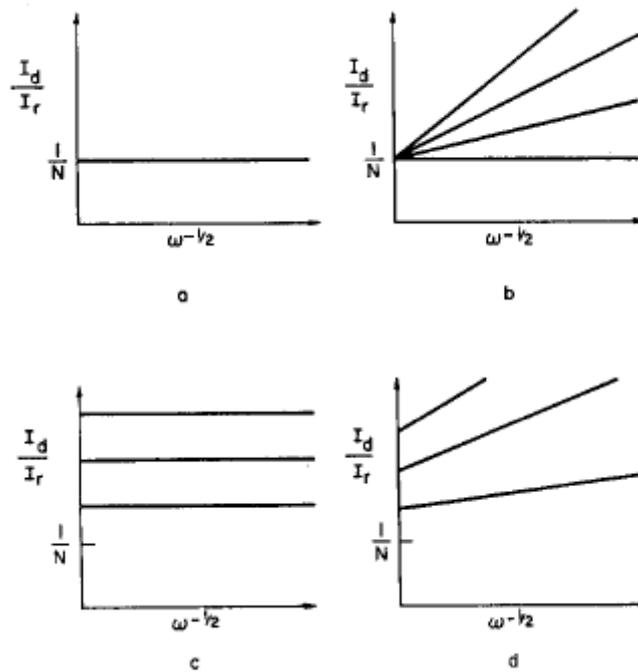


Figura 2.21: Gráficos de I_D/I_R vs $\omega^{-1/2}$.

5.2. Construcción de conjunto membrana electrodo.

Se construyeron tres conjuntos membrana electrodo (Membrane Electrode Assemblies, MEAs) diferentes con un área activa de 1 cm^2 utilizando los mismos electrodos catódicos y membrana de electrolito. La membrana utilizada fue Nafion 117[®] (Ion Power, Inc.), previamente hervida en H_2O_2 al 3% (30 %, Biopack) seguido de H_2SO_4 al 3% (95-97%, Merck). Se utilizaron como cátodos electrodos de difusores de gas (Gas Diffusion Electrode, GDE) comerciales (Fuel Cell Store) compuestos de tela de carbón y una capa catalítica formada por carbono Vulcan XC-72[®], nanopartículas de platino y Nafion[®] como binder ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de carga de Pt para celdas de H_2/O_2 y $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para celda de metanol). Los MEAs fueron formados por prensado en caliente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 bar durante 25 min. Estas se montaron en una monocelda de combustible fabricado especialmente, presionada a 15 bar y humedecida por recirculación de agua a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ en los lados anódico y catódico durante 12 horas.

Este procedimiento se utilizó para la síntesis de MEAs utilizando como ánodo platino mesoporoso y aleaciones de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ mesoporoso. Se realizaron pruebas preliminares en condiciones de celdas de combustibles de H_2/O_2 para los CM CJ de platino mesoporoso, y de metanol/ O_2 para los CM CJ y CMTC (electrodo difusor de gases de catalizador mesoporoso electrodepositado sobre tela de carbón comercial) de PtRu mesoporoso.

5.3. Prueba en celda de conjuntos membrana electrodo.

Una curva de polarización, que describe como el potencial de la celda de combustible varía con la corriente de salida, es la forma más común de evaluar uno o varios componentes de una celda. Una curva característica de polarización de una celda PEM se presenta en la Figura 2.22.

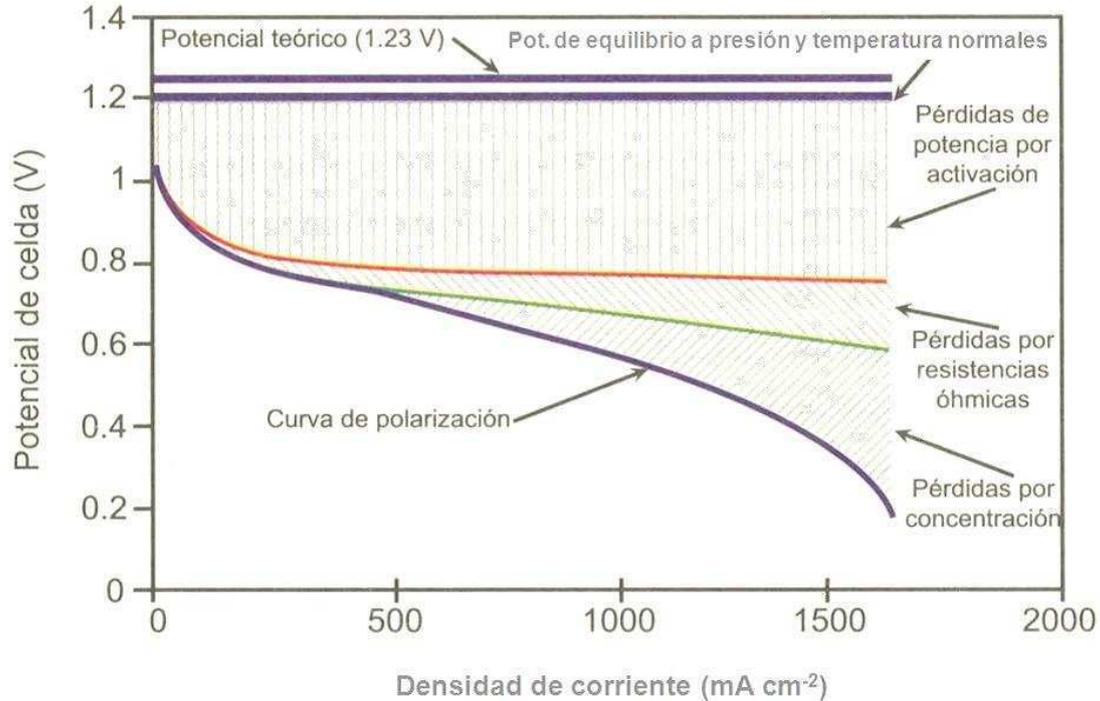


Figura 2.22: Esquema de curva de polarización para una celda de combustible.

El potencial de una celda de combustible en la práctica resulta ser menor que el de equilibrio debido a los sobrepotenciales. Los efectos de activación, concentración y resistencia óhmica se detallarán a continuación. El potencial de la celda, E_{celda} , cuando circula corriente por la misma puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{\text{celda}} = E_t - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (2.28)$$

donde:

- E_t es el potencial de equilibrio de la celda (es decir el potencial a circuito abierto, cuando no circula corriente);
- η_{act} es la caída de potencial debido a la activación del ánodo y del cátodo (también conocido como sobrepotencial de activación), una medida de la caída de potencial asociado al proceso de transferencia de electrones en las reacciones redox que ocurren en ambos electrodos;
- η_{Ohm} es la caída de potencial óhmica (también conocido como sobrepotencial óhmico), resultado de las resistencias a la conducción de protones a través del electrólito sólido y de electrones a través de los materiales carbonosos;
- η_{conc} representa la caída de potencial resultante de la reducción en concentración de los gases reactivos, o alternativamente, del transporte de masa de

oxígeno e hidrógeno (o metanol), también conocida como sobrepotencial de concentración o pérdida por transporte de masa.

- Existe otra caída de potencial asociada a las corrientes internas y crossover de combustible.

Es por ésta razón que se suele dividir la curva de la Figura 2.22 en tres principales regiones, cada una con su propio comportamiento: la primera zona, llamada región de activación, representa un decaimiento rápido del potencial debido al salto energético necesario para activar la reacción electroquímica. La segunda, llamada región óhmica o de polarización, es casi lineal debido a la resistencia óhmica del sistema. En la última, la región de difusión, hay limitaciones en la transferencia de masa, lo que resulta en una caída rápida del potencial hasta cero por la falta de combustible u oxígeno.

-
- [1] Klug, H.P., Alexander, L.E., X-Ray diffraction procedures, for polycrystalline and amorphous materials, 6ta Ed., John Wiley & Sons, New York, (1974)
- [2] Cullity, B.D., Stock, S.R., Elements of X-ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NY, (2001)
- [3] Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L.C., Michael, J.R., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer (2003)
- [4] Maillard, F., Savinova, E.R., Simonov, P.A., Zaikovskii, V.I., Stimming, U.; (2004) J. Phys. Chem. B, 108, 17893
- [5] West, A.R.; Solid State Chemistry and its Applications, Wiley, New York, (1984)
- [6] Ageev, N.V., Kuznetsov, V.G., Izvest. (1937) Akad. Nauk. S.S.S.R. (Khim) 753.
- [7] Chu, D., Gilman, S., J. (1996) Electrochem. Soc., 143, 1686
- [8] Gasteiger, H.A., Ross, P.N., Cairns, E.J., (1993) Surf. Sci., 293, 67.
- [9] Antolini, E., Cardellini, F., (2001) J. Alloys Compd., 315, 118.
- [10] Antolini, E., Giorgi, L., Cardellini, F., Passalacqua, E., (2001) J. Solid State Electrochem., 5, 131.
- [11] Villullas, H.M., Ticianelli, E.A., Macagno, V.A., Gonzalez, E.R.; Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario, Editorial Universidad Nacional de Córdoba, (2000)
- [12] Tolbert, S.H., Firouzi, A., Stucky, G.D., Chmelka, B.F., (1997) Science , 278, 26
- [13] Klotz, M., Albouy, P.A., Ayrat, A., Ménager, C., Grosso, D., Van der Lee, A., Cabuil, V., Babonneau, F., Guizard, C., (2000) Chem. Mater., 12, 1721.
- [14] Angelomé, P.; (2008) Tesis doctoral, UBA, FCEyN.
- [15] Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., Sanchez, C., (2003) J. Am. Chem. Soc., 125, 9770.
- [16] Eggiman, B.W., Tate, M.P., Hillhouse, H.W.; (2006) Chem. Mater., 18, 723.
- [17] Van der Lee, A., (2000) Solid State Sciences, 2, 257.
- [18] Wolter, O., Heitbaum, J. (1984) J. Electroanal. Chem., 88, 2.
- [19] Wolter, O., Heitbaum, J. (1984) J. Electroanal. Chem., 88, 6.

-
- [20] Planes, G.A., García, G., Pastor, E.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 839.
- [21] Attard, G.S., Bartlett, P.N., Coleman, N.R.B., Elliott, J.M., Owen, J.R., Wang, J.H.; (1997) *Science*, 278, 838.
- [22] Jiang, J., Kucernak, A.; (2002) *J. Electroanal. Chem.*, 533, 153.
- [23] Elliott, J.M., Attard, G.S., Bartlett, P.N., Coleman, N.R.B., Marcel, D.A.S., Owen, J.R.; (1999) *Chem. Mater.*, 11, 3602.
- [24] Lewera, A., Zhou, W.P., Vericat, C., Chung, J.H., Haasch, R., Wieckowski, A., Bagus, P.S.; (2006) *Electrochim. Acta*, 51, 3950.
- [25] Bruno, M., Corti, H.R., Balach, J., Cotella, N.G., Barbero, C.A.; (2009) *Funct. Mater. Lett.*, 3, 135.
- [26] Jiang, J., Kucernak, A.; (2002) *J. Electroanal. Chem.* 520.
- [27] Guo, J.W., Zhao, T.S., Prabhuram, J., Chen, R., Wong, C.M.; (2005) *Electrochim. Acta*, 51, 754.
- [28] Melik-Gaikasian, V.I., Voronchikhina, V.V., Zakharova, E.A.; (1968) *Elektrokhimiya*, 12, 1420.
- [29] Motoo, S., Furuya, N.; (1984) *J. Electroanal. Chem.*, 167, 309.
- [30] Biegler, T., Rand, D.A.J., Woods, R.; (1971) *J. Electroanal. Chem.*, 29, 269.
- [31] Bett, J., Kinoshita, K., Routsis, K., Stonehart, P.; (1973) *J. Catal.*, 29, 160.
- [32] Jiang, J., Kucernak, A.; (2003), *J. Electroanal. Chem.*, 543, 187.
- [33] Trasatti, S., Petrii, O.A., (1991) *Pure & Appl. Chem.*, 63, 711.
- [34] Paganin, V.A., Sitta, E., Iwasita, T., Vielstich, W.; (2005) *J. Appl. Electrochem.*, 35, 1239.
- [35] Planes, G.A., García, G., Pastor, E.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 839.
- [36] Jusys, Z., Kaiser, J., Behm, R.J.; (2003) *Langmuir*, 19, 6759.
- [37] Baltruschat, H.; (2004) *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, 15, 1693.
- [38] Wang, H., Alden, L.R., DiSalvo, F.J., Abruña, H.D.; (2009) *Langmuir*, 25, 7725.
- [39] Unwin, P.R., Compton, R.G., in *Comprehensive Chemical Kinetics*, R. G. Compton, A. Hamnett, Eds., Elsevier: Amsterdam, 1989, Vol. 29, p. 173.
- [40] Albery, J.W., Jones, C.C., Mount, A.R., in *Comprehensive Chemical Kinetics*, R. G. Compton, A. Hamnett, Eds., Elsevier: Amsterdam, 1989, Vol. 29, p. 129.
- [41] Albery, W.J., Hitchman, M.L., *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon: Oxford, 1971.
- [42] Levich, V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- [43] Newman, J., in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker: New York, 1973, Vol. 6, p. 187.
- [44] Harvey, T.J., Wood, R.J.K., Denuault, G., Powrie H.E.G.; (2002), *J. Electrostatics* 55, 1.
- [45] Couteanceau, C., Crouigneau, P., Léger, J.M., Lamy, C.; (1994) *J. Electroanal. Chem.*, 389, 379.
- [46] <http://www.pineinst.com/echem/index.asp> (último acceso; 21/10/2012)
- [47] Bard, A.J., Faulkner, L.; *Electrochemical Methods* 2nd ed., John Wiley & Sons, NY, USA, (2001).

[48] Lide, D.R., Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed., CRC Press, (1998).

[49] Damjanovic, A., Geshav, M.A., Bockris, J.O.'M.; (1966) J. Chem. Phys., 45, 4057.

Capítulo 3

Síntesis de electrodo mesoporoso vía nanomolde Brij 56[®]

Construcción del Electrodo Mesoporoso Difusor de Gases

Síntesis de electrodo mesoporoso vía nanomolde Brij 56[®]

1. Objetivos.

1. Reproducir los catalizadores mesoporosos obtenidos por Pastor y colaboradores [1].
2. Analizar la posterior adaptación de los mismos para la construcción de un Electrodo Mesoporoso Difusor de Gases.
3. Analizar las ventajas y desventajas del método de síntesis y del nanomolde seleccionado (Brij 56[®]).
4. Proponer métodos de síntesis alternativos.

2. Introducción.

En ésta sección se describen los experimentos realizados intentado reproducir los catalizadores mesoporosos obtenidos por Pastor y colaboradores [1] con el objetivo de analizar la posterior adaptación de los mismos para la construcción de un Electrodo Mesoporoso Difusor de Gases empleando el método de electrodeposición directa sobre la Capa Difusora de Gases de carbón mesoporoso. Si bien este catalizador ya se encuentra reportado en literatura [1], no lo está la adaptación del mismo formando una GDE para una posible aplicación en mini celdas de combustible de metanol directo. Por otra parte, en éste trabajo se utilizará una GDL de carbón mesoporoso ya que el método utilizado para la electrodeposición del metal emplea como nanomolde un cristal líquido comercial (Brij 56[®]) el cual podría penetrar dentro de los macroporos de una GDL de tela de carbón o papel Toray[®] (comúnmente utilizados como GDL) disminuyendo el aprovechamiento del metal y por tanto anulando la principal ventaja otorgada por el método de electrodeposición que es, justamente, aumentar la zona de tres fases disminuyendo la carga de catalizador utilizado. Se analizarán las ventajas y desventajas de utilizar tanto este método de síntesis como el nanomolde seleccionado, con el objetivo de proponer catalizadores y métodos de síntesis alternativos.

3. Experimental.

3.1. Síntesis de catalizadores mesoporosos vía Brij 56[®].

Se realizó la síntesis de catalizadores mesoporosos de platino vía Brij 56[®] tal como se describe en el **Capítulo 2 (Sección 2.2)**. Se sintetizaron diferentes muestras del mismo catalizador con el objetivo de asegurar la reproducibilidad del método de síntesis.

3.2. Caracterización de catalizadores mesoporosos vía Brij 56[®].

Se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones tendientes a obtener información de éstos catalizadores. Estos análisis pueden dividirse en dos grandes grupos, caracterizaciones estructurales, y caracterizaciones electroquímicas. A continuación se listan los resultados obtenidos para cada uno de los análisis realizados.

Caracterización estructural.

Se realizaron análisis STM en el objetivo de elucidar la estructura del electro-depósito con alta resolución. En la Figura 3.1a se muestra una imagen STM para el catalizador de platino mesoporoso, donde se observa que la estructura está formada por una matriz de columnas. Una vista de corte transversal (Figura 3.1b) en la cual se puede ver que el tamaño medio de partícula (pared interporo) es de aproximadamente 2,5 nm, que es un tamaño compatible con las encontradas por Pastor y colaboradores en un trabajo previo [1].

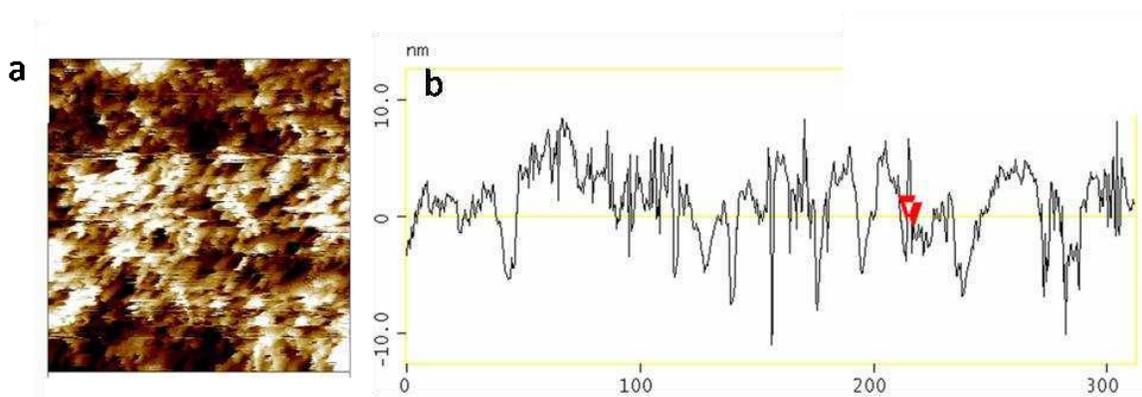


Figura 3.1: a. Imagen STM para el catalizador de platino mesoporoso obtenido utilizando Brij 56[®]. (250x250x25 nm) b. Vista de corte transversal.

La estructura del platino mesoporoso electro-depositado sobre el oro se determinó a través del patrón GISAXS (como se muestra en la Figura 3.2), una meso-estructura hexagonal 2D ($p6mm$), orientada con un plano [01] paralelo a la superficie con una distancia interporo típica ($d_{ip}[10]$) de 6 nm, es decir, el comportamiento esperado considerando la estructura de cristal líquido y el diagrama de fases de Brij 56[®] [2-4] bajo las condiciones de temperatura y concentración empleada en la electro-deposición de este catalizador, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por STM.

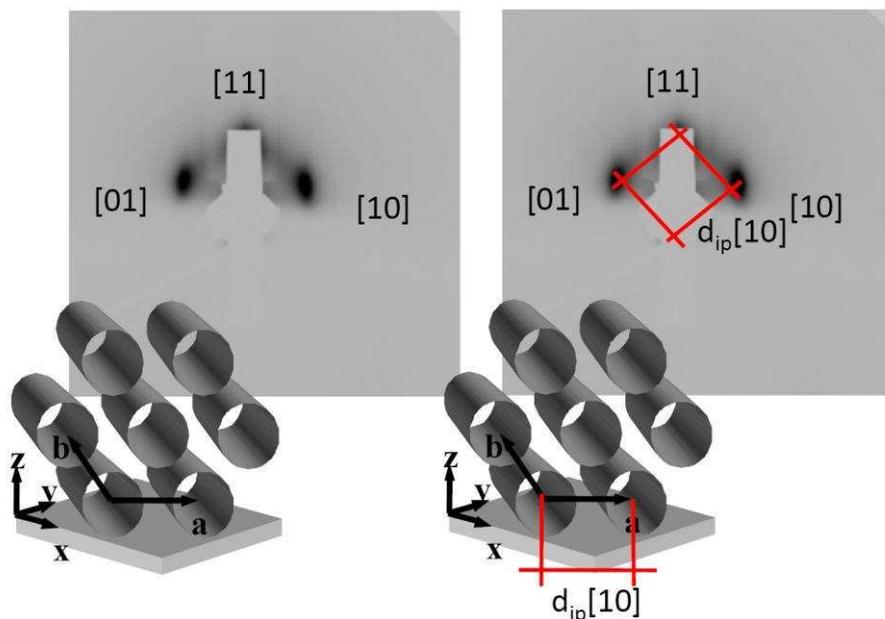


Figura 3.2: Difractograma 2D rasante de platino mesoporoso sobre soporte de Sílice/Au. Estructura: hexagonal 2D. Grupo: $p6mm$. Distancias interporo: 6 nm.

Esta distancia interporo es obtenida de la medición de la distancia $d_{ip}[10]$ de la red recíproca en el difractograma, la cual se corresponde con la distancia interporo con las correcciones trigonométricas correspondientes.

Los resultados de XRR de films preparados sobre placas de silicio/Au se obtuvieron mediante medidas realizadas en las condiciones descritas en el **Capítulo 2 (Sección 1)**. En la Figura 3.3 se muestran los difractogramas en modo reflectometría para el film de oro evaporado sobre una placa de sílice/Au y para el catalizador de platino mesoporoso electrodepositado utilizando el nanomolde de Brij 56[®]. El análisis de datos se realizó tal como se describió en el **Capítulo 2 (Sección 1)**.

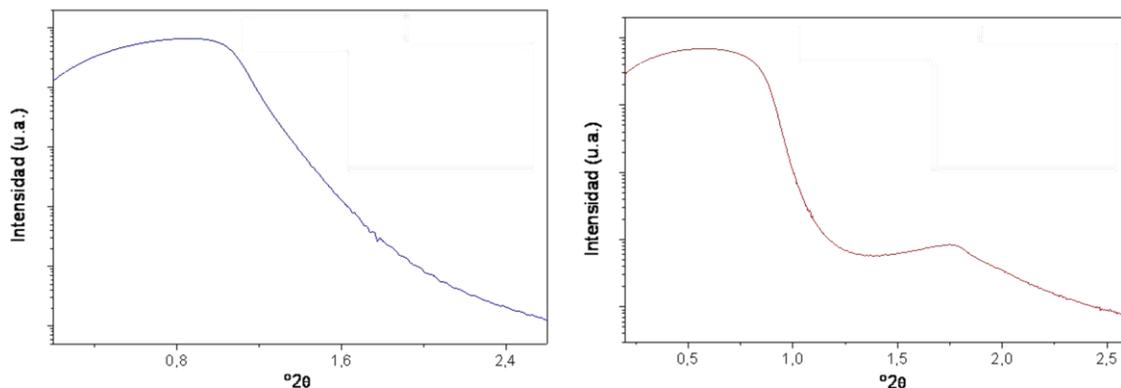


Figura 3.3: Difractogramas en modo reflectometría para el film de oro evaporado sobre el placas de sílice (izquierda) y para el catalizador de platino mesoporoso(derecha).

En la Tabla 3.1 se resumen los resultados de densidad para oro y platino mesoporoso, los cuales son comparados con la densidad tabulada de los metales masivos. A partir de estos resultados y los datos bibliográficos se calcula la porosidad de ambos metales. En el caso del oro, se encuentra una porosidad del 10 % debido a que este es un material compacto y al error asociado al ajuste del modelo. En el caso del platino mesoporoso la densidad obtenida con el ajuste del modelo es de aproximadamente la mitad de la densidad teórica lo que lleva a un grado de porosidad del 51 %, el cual es un resultado característico para este tipo de agente estructurante [5].

Tabla 3.1: Comparación de densidad obtenida por XRR con la densidad tabulada del material masivo.

	Densidad /g cm ⁻³	Densidad tabulada /g cm ⁻³	Porosidad	Espesor /nm
Oro	17,32	19,3	10%	135
Platino	10,46	21,4	51%	No puede medirse

El espesor obtenido para el film de oro es consistente con el informado por el proveedor [6]. Por otra parte, resultó imposible medir el espesor del film de platino mesoporoso debido a la alta rugosidad del electrodepósito. Esta dificultad limita la aplicación de la técnica de reflectometría de rayos X a este tipo de catalizadores.

Con el fin de obtener el espesor del film de platino mesoporoso se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica. Para esto se midió la altura del escalón de platino electrodepositado en la zona de la interfaz entre la placa sumergida en la mezcla de electrodeposición y la placa expuesta al aire (la cual es la zona de la placa donde se realiza el contacto eléctrico). Se consideró que el platino se depositó homogéneamente en toda la superficie de que se encuentra sumergida en la mezcla de electrodeposición. La Figura 3.4 muestra un ejemplo del escalón medido para un tiempo de electrodeposición de 600 s. En la parte superior de la Figura 3.4 se muestra el escalón promedio para las zonas encerradas entre las líneas rojas y verdes en la imagen AFM ubicada en la parte inferior de la figura. Las líneas rojas y verdes encierran las zonas cuyas alturas se promedian para obtener la altura del escalón de platino mesoporoso.

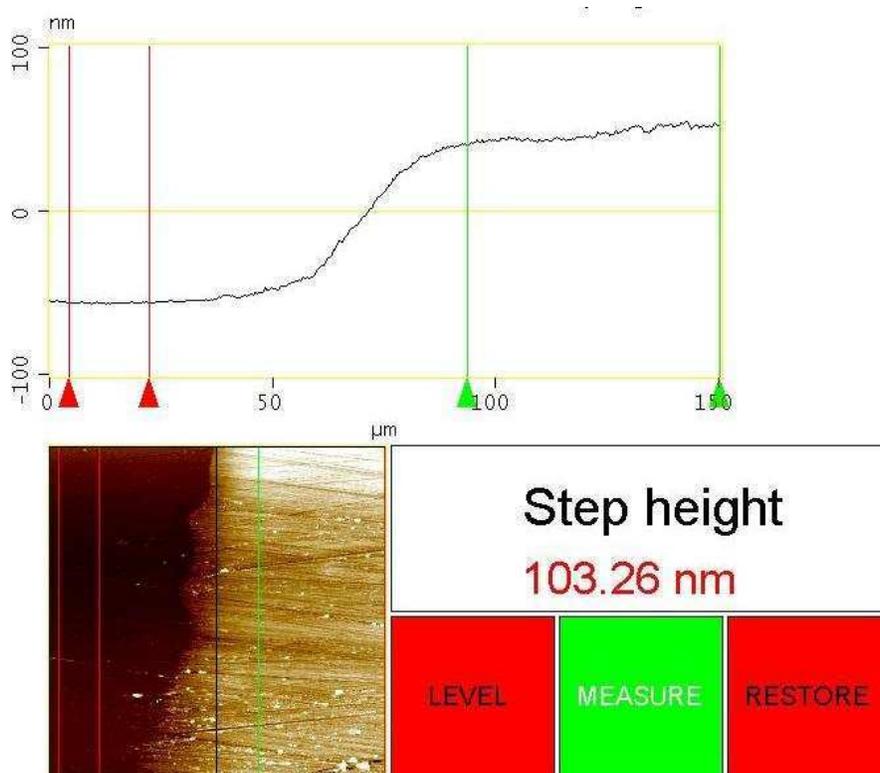


Figura 3.4: Medida del espesor del film de platino por AFM.

Como puede verse en la Figura 3.4, el espesor de un electrodepósito obtenido con un tiempo de electrodeposición de 600 segundos, tiene una altura promedio de aproximadamente 100 nm. Considerando un tamaño de poro de 2,5 – 3 nm y un tamaño de pared interporo (partícula) igualmente de 2,5 – 3 nm (obtenido a partir de las imágenes STM y la distancia interporo de 6 nm obtenida por GISAXS), un espesor de catalizador de 100 nm generaría un bajo aprovechamiento del catalizador debido a que una gran parte del platino electro-depositado no sería accesible al combustible y solo tendría una función de soporte. Con el objetivo de disminuir la cantidad de catalizador utilizado como soporte se realizaron electrodeposiciones disminuyendo el tiempo de electrodeposición. Los espesores de los diferentes depósitos fueron medidos por microscopía de fuerza atómica.

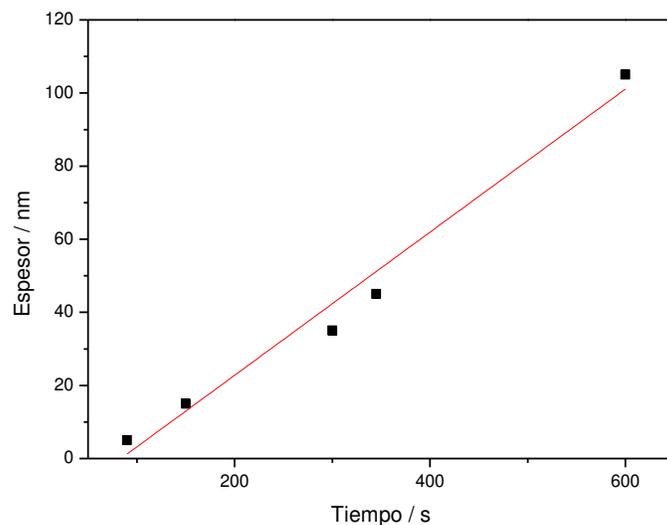


Figura 3.5: Espesor del electrodepósito medida por AFM a diferentes tiempos de electrodeposición.

En la Figura 3.5 se muestran los diferentes espesores de electrodepósito obtenidos para diferentes tiempos de electrodeposición junto con una línea de tendencia. Puede verse como puede lograrse un buen control del espesor del electrodepósito solo modificando el tiempo de electrodeposición. Más adelante en esta sección se analizará como se ve afectada la eficiencia de uso del catalizador en función del espesor sintetizado.

Se obtuvieron espectros de EDX con el objetivo de analizar la presencia de impurezas en el catalizador electrodepositado. En la Figura 3.6 se muestra un ejemplo de espectro de EDX para un catalizador de platino mesoporoso obtenido utilizando el nanomolde Brij 56[®].

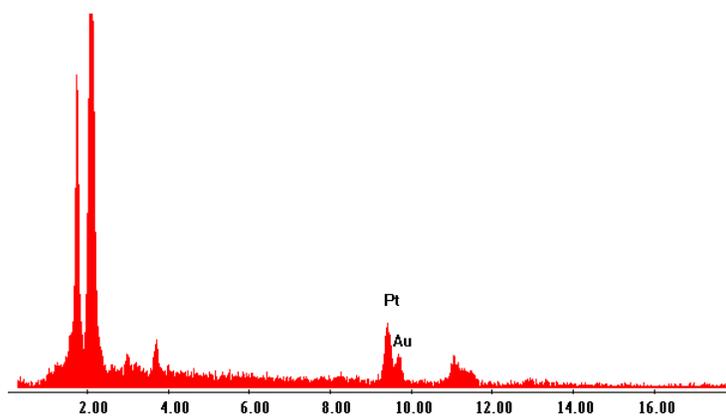


Figura 3.6: Espectro EDX de platino mesoporoso electrodepositado utilizando un nanomolde de Brij 56[®] con un tiempo de electrodeposición de 600 s.

En este espectro se puede ver la presencia de picos a una energía de 9,441 eV pertenecientes al nivel L_{α} de Pt. Además de estos picos, se pueden observar señales correspondientes a Si($K_{\alpha} = 1,740$), Cr($K_{\alpha} = 5,414$) y Au($M_{\alpha} = 9,712$) (no indicados en la Figura), correspondientes al soporte de electrodeposición. Estos picos se pueden observar debido a que el EDX tiene una penetración de hasta varios micrones, por lo cual ésta técnica atraviesa completamente el film electrodepositado como así también el film de Au sobre el cual se electrodeposita el catalizador mesoporoso, sin embargo su intensidad puede ser tan baja que no lleguen a apreciarse. Es posible ver también picos correspondientes a Ca($K_{\alpha} = 3,691$) y en algunos casos S($K_{\alpha} = 2,307$), (no indicados en la Figura) lo cual puede deberse a contaminación de la superficie de la muestra durante el manipuleo.

Caracterización Electroquímica.

Este catalizador de Pt mesoporoso (espesor de 50 nm) exhibe picos de adsorción/desorción de H_2 bien definidos en la región de potencial de 0 a 300 mV (vs. RHE), después de 10 ciclos entre 0 y 1350 mV (vs. RHE) a 100 mV s^{-1} (Figura 3.7). A partir de estos picos y utilizando el método de análisis propuesto por Trasatti y Petrii [7] se calculó el área (H-ECSA) para este catalizador obteniendo un valor de $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Si bien el área obtenida para este catalizador mesoporoso, es menor a la de catalizadores nanoparticulados convencionales (entre 43 y $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [8,9], ésta podría ser mejor aprovechada que la de estos últimos debido a que el espesor de la capa catalítica para catalizadores electrodepositados es mucho menor que el de la capa catalítica obtenida con catalizadores nanoparticulados, por el método convencional de preparación de MEAs (aplicando presión y temperatura) permitiendo la utilización de una menor cantidad de catalizador, tal como se muestra en la Figura 1.14 [10,11].

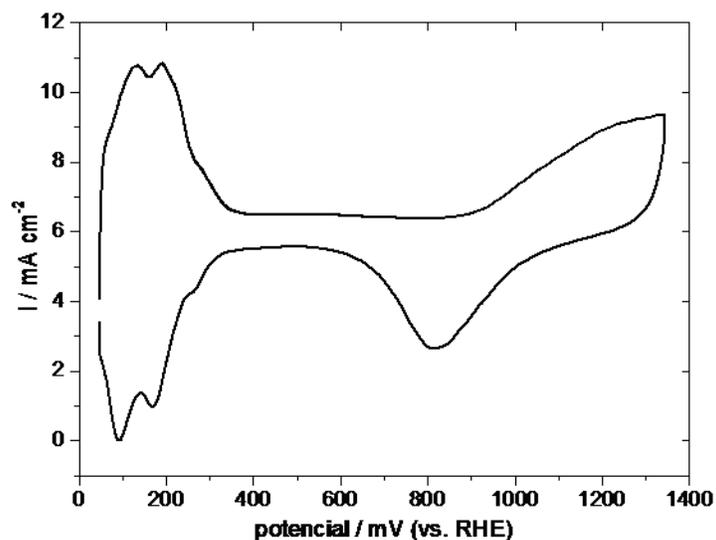


Figura 3.7: Voltamperometría cíclica correspondiente a platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56[®]. Solución: H₂SO₄ 0,5 M. Velocidad de barrido: 100 mV s⁻¹

En el caso del catalizador nanoparticulado, para aumentar la probabilidad de que parte del catalizador se encuentre en contacto con la membrana y en contacto eléctrico la GDL (la cual funciona como colector de corriente), se debe colocar una cantidad de catalizador suficientemente alta (2 - 4 mg·cm⁻²) [12-15]. Por otra parte, todo el catalizador mesoporoso electrodepositado se encuentra en contacto eléctrico con el colector de corriente (debido a que fue electrodepositado sobre el mismo) lo cual reduce el problema a conseguir un apropiado contacto con la membrana y permite utilizar menores masas de catalizador (0,1 - 0,5 mg·cm⁻²).

Con el objetivo de caracterizar la respuesta electroquímica de este catalizador hacia la oxidación de metanol se realizaron diferentes experimentos electroquímicos. En primer término se hizo voltamperometría cíclica en soluciones de CH₃OH 1 M / H₂SO₄ 0,5 M en un intervalo de potencial entre 50 y 1250 mV (vs. RHE) a 25 °C y una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹. Un ejemplo de los resultados obtenidos es mostrado en la Figura 3.8.

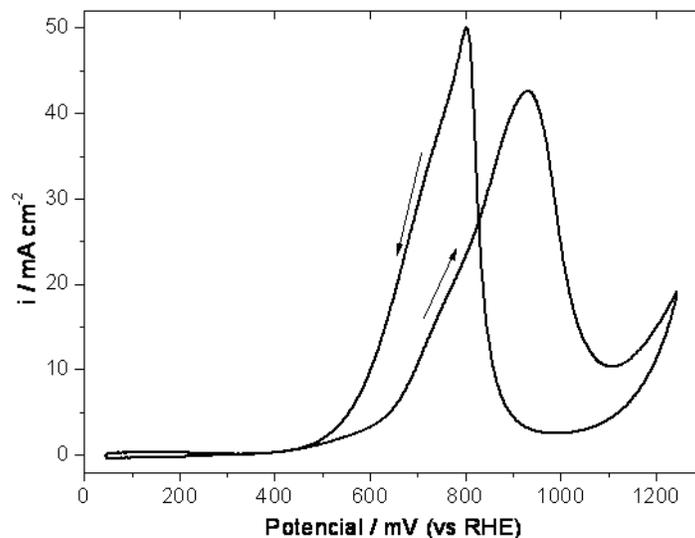


Figura 3.8: Voltamperometría cíclica correspondiente a platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56[®]. Solución: CH₃OH 1 M / H₂SO₄ 0,5 M. Velocidad de barrido: 100 mV·s⁻¹

Puede verse en la Figura 3.8 que el potencial de inicio de oxidación de metanol (onset) es de aproximadamente 600 mV (vs. RHE) el cual es un valor usual para catalizadores de platino en soluciones de metanol [16,17]. El pico de oxidación de metanol durante el barrido anódico se encuentra a 930 mV (vs. RHE), desplazado aproximadamente 130 mV del máximo del pico catódico. La disminución de la corriente pasado el máximo del pico anódico se debe a diferentes factores, entre ellos la formación de especies CO adsorbidas sobre los sitios activos de platino lo cual envenena al catalizador disminuyendo su actividad electrocatalítica. Por otra parte, a altos sobre-potenciales (~1000 mV vs. RHE) el platino superficial comienza a formar óxidos de tipo PtO y PtO₂ los cuales anulan al platino superficial como catalizador para la oxidación de metanol. Durante el barrido catódico, el potencial de inicio de oxidación de metanol es de aproximadamente 950 mV debido a la reducción de óxidos de platino formados durante el barrido anódico lo cual vuelve nuevamente activa la superficie del catalizador. Adicionalmente, la corriente de pico correspondiente al barrido catódico es considerablemente mayor a la corriente de pico del barrido anódico debido a que la superficie ha sido reactivada luego de reducidos los óxido de Pt y, se encuentra prácticamente libre de adsorbatos. Este proceso de pérdida de la actividad catalítica debido al bloqueo superficial es el responsable del corrimiento de 130 mV (vs. RHE) entre los picos correspondientes a los barridos anódico y catódico.

Se realizaron además experimentos de cronoamperometría con el objetivo de analizar el aprovechamiento del Pt en catalizadores de diferentes espesores.

La respuesta cronoamperométrica de la película de platino mesoporoso sobre oro, que se muestra en la Figura 3.9 se midió a 25 °C en solución CH₃OH 1 M/H₂SO₄ 0,5 M, con un salto de potencial desde 450 mV (potencial de circuito abierto) a 800 mV (vs. RHE) y una duración de 20 minutos, como normalmente se utiliza en ensayos de las velocidades de envenenamiento [18,19].

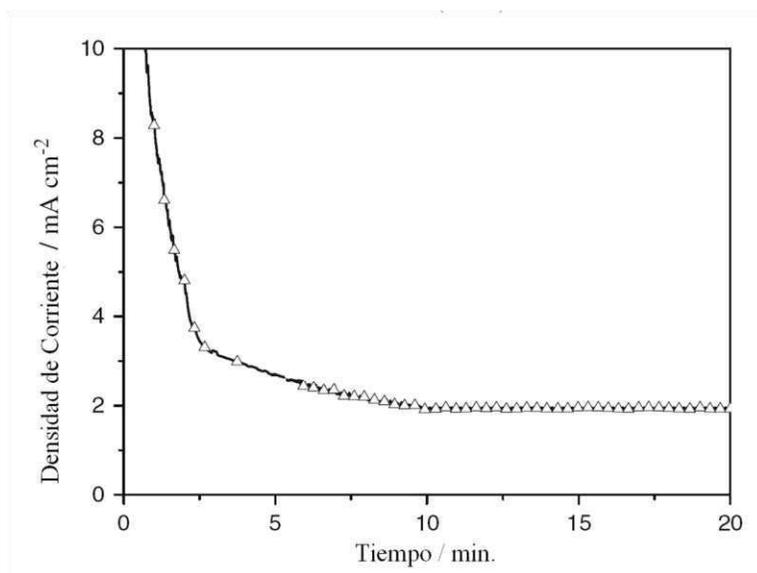


Figura 3.9: Perfil cronoamperométrico correspondiente a platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56[®].

La rápida disminución de corriente en los tiempos cortos puede atribuirse a un bloqueo de la superficie del catalizador por CO [3]. La velocidad de decaimiento de corriente se convierte en exponencial en un tiempo más largo y se alcanza una densidad de corriente límite de 1,9 mA cm⁻², considerando el área geométrica del electrodo.

Con el objetivo de asegurar que con menores espesores hay más aprovechamiento del metal, se realizaron cronoamperometrías en solución de CH₃OH 1 M/H₂SO₄ 0,5 M (25 °C) para los diferentes catalizadores sintetizados con diferentes espesores. Las corrientes obtenidas fueron normalizadas a los espesores de las capas catalíticas correspondientes a cada tiempo de electrodeposición. En la Figura 3.10 se muestra la comparación de los diferentes perfiles cronoamperométricos obtenidos. Puede verse que, cuando el espesor del electrodepósito es alto (~100 nm correspondiente a 600 s de electrodeposición), el aprovechamiento del metal es el menor, y aumenta rápidamente al disminuir el espesor del electrodepósito a ~40 nm (345 s), y más aún a espesores de ~20 nm (que corresponde a un tiempo de 150 s). Para espesores menores (~10 nm), la actividad del catalizador disminuye probablemente debido a que la masa de catalizador es demasiado baja y el catalizador no alcanzaría a estructurarse de manera apropiada.

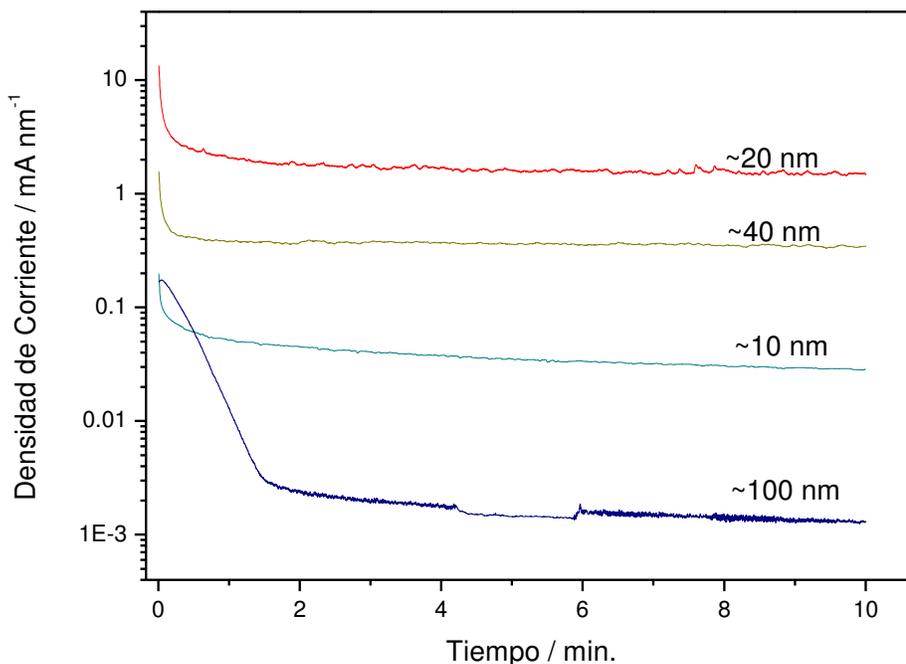


Figura 3.10: Cronoamperometrías en solución de CH_3OH 1 M/ H_2SO_4 0,5 M (25 °C) para los diferentes catalizadores sintetizados con diferentes espesores.

Puede verse en la Figura 3.10 que la mayor densidad de corriente por nanometro de catalizador se obtiene para espesores entre 20 – 40 nm, por lo que a estos espesores se encuentran las mayores eficiencias en el uso del catalizador.

4. Conclusiones de la sección.

Durante la primera parte de este trabajo de tesis pudo reproducirse correctamente la síntesis de un catalizador de platino mesoporoso utilizando la vía de electrodeposición empleando como nanomolde el cristal líquido comercial Brij 56[®]. El catalizador obtenido por este método fue caracterizado estructural y electroquímicamente con el objetivo de asegurar que sus propiedades son las apropiadas para la electrocatálisis de metanol. Se consiguió controlar el espesor del electrodeposición modificando el tiempo de electrodeposición. Se demostró que no todo el catalizador es electroquímicamente accesible por lo que la eficiencia del uso del catalizador puede optimizarse variando el espesor de la capa de catalizador electrodepositado (variando el tiempo de electrodeposición).

Construcción del Electrodo Mesoporoso Difusor de Gases

5. Introducción.

En ésta sección se analiza el catalizador de platino mesoporoso electrodepositado sobre carbón con estructura jerárquica de poro obtenido a partir de soluciones del precursor metálico disuelto en los dominios acuosos de una fase cristalina líquida liotrópica. Se espera que el uso de un líquido viscoso liotrópico asegure que la electrodeposición del catalizador se realice sólo en la región exterior del soporte de carbono, permitiendo la integración del catalizador con el carbono monolítico estructurado, que actuaría como capa difusora de gases y colector de corriente [20,21]. Este procedimiento de preparación podría mejorar el contacto eléctrico entre los catalizadores y la capa difusora de gases, mientras que la porosidad ajustable del carbón proporcionaría sitios de anclaje adecuados para el catalizador mesoporoso.

La estructura del carbón con distribución jerárquica de poros está formada por capilares y mesoporos. Se utilizaron dos plantillas en los medios de polimerización para obtener poros de diferentes tamaños según se describe en el **Capítulo 2 (Sección 2.2)**[22].

El electrodo de platino mesoporoso depositado sobre un monolito de carbono jerárquico fue estudiado frente a la electro-oxidación de metanol, ya que podría ser un sistema electro-catalizador prometedor en celdas de metanol directo de combustible PEM [23-26].

En la Figura 1.10b se observa una rugosidad de la superficie del carbono, que es esencial para el anclaje de la capa de catalizador durante la electrodeposición, como se discutirá más adelante.

6. Experimental.

Síntesis del catalizador mesoporoso/carbón jerárquico.

La síntesis de este catalizador mesoporoso electrodepositado sobre carbón con estructura jerárquica de poros (CMCJ) se realizó utilizando las condiciones descritas en el **Capítulo 2 (Sección 1.2.2)**.

La masa de platino electrodepositado (considerando una eficiencia farádica del 75 %) [1] es de $0,168 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este cálculo sobreestima la masa depositada sobre carbono ya que la corriente de doble capa es significativamente mayor que en el caso del catalizador mesoporoso electrodepositado sobre placas de oro (como se mostró en el **Capítulo 3 (Sección 3.2)**, Figura 3.7). El espesor de la capa de platino mesoporoso sería de unos 63 nm si consideramos que el

platino se deposita como una capa uniforme sobre la superficie, pero estas cifras deben tomarse como una estimación aproximada porque la capa es ciertamente heterogénea.

7. Caracterización.

7.1. Carbón con estructura jerárquica de poros.

En las Figuras 1.10 a y b, el carbón monolítico tiene una estructura jerárquica compuesta por microporos, mesoporos y capilares.

La caracterización electroquímica del carbón jerárquico se realizó en H_2SO_4 1 M. La respuesta de corriente, que se muestra en la Figura 3.11, se expresó como la capacitancia específica. Se obtuvo una capacitancia del material, de 200 Fg^{-1} , mediante la integración de la carga almacenada sobre todo el barrido de potencial. La alta capacitancia obtenida en medio ácido es debido a la contribución de la doble capa y grupos electro-activos (pseudo-capacitancia).

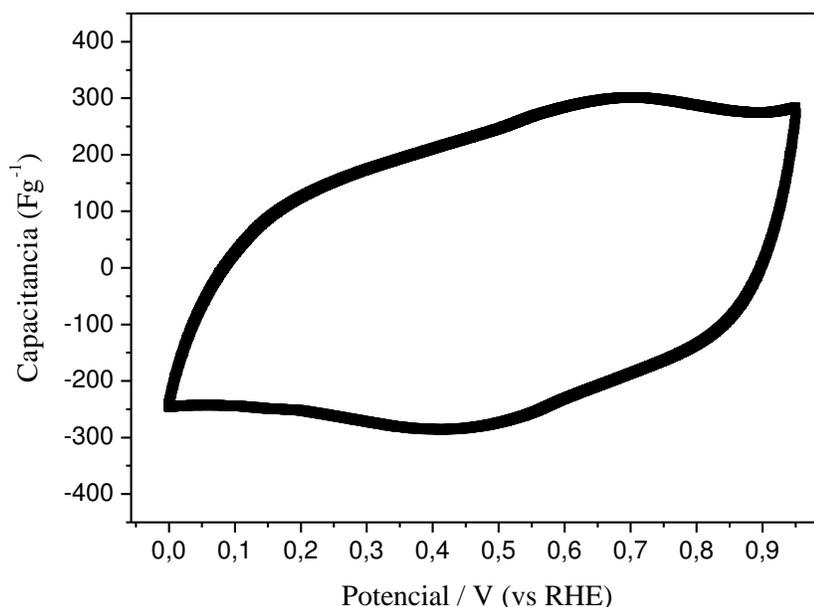


Figura 3.11: Voltamperograma de carbón con estructura jerárquica de poros en solución de H_2SO_4 . Velocidad de barrido: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El aumento de corriente observado alrededor de 650 mV se asigna a una reacción redox de los grupos quinona superficiales. Estos grupos oxigenados (ácidos, básicos y neutros) afectan a la capacitancia, ya que algunos de ellos son electro-activos (grupos quinona) y, al mismo tiempo, todos ellos mejoran la mojabilidad del material debido a que

éstos grupos aumentan la carga superficial del carbón [27]. Para los materiales de carbono obtenidos con procedimientos similares se ha informado una contribución de esta pseudo-capacitancia a la capacitancia total de 50 % [28,29]. Además, es posible evaluar el área accesible del material asumiendo una capacitancia de doble capa de $0,20 \text{ Fm}^{-2}$, típica de materiales de carbono [30]. Por lo tanto, una contribución de doble capa de 100 Fg^{-1} en nuestro carbono jerárquico representa un área de superficial electro-activa de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. En comparación con los $749 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtenidos por isoterma de adsorción de N_2 , indicaría una buena accesibilidad a la superficie del material [31], ya que de los $749 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ superficiales totales, $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ son electroquímicamente accesibles.

7.2. Catalizador mesoporoso/carbón jerárquico.

Se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones tendientes a obtener información de éstos sistemas integrados de GDE. Estos análisis pueden dividirse en dos grandes grupos, caracterizaciones estructurales, y caracterizaciones electroquímicas. A continuación se listan los resultados obtenidos para cada uno de los análisis realizados.

Caracterización estructural.

La Figura 3.12 muestra el mapeo EDX de platino sobre una superficie de $500 \times 450 \mu\text{m}$, donde se puede observar una distribución homogénea de catalizador. Condiciones similares de electrodeposición se emplearon sobre carbón vítreo compacto. En este caso, la capa de Pt mesoporoso se desprendió del soporte de carbono cuando se analizó electroquímicamente. La falta de adherencia de estos films en las superficies y nanopartículas de carbono ha sido ampliamente reportada en literatura [32,33]. Es claro cómo la generación de grupos superficiales sobre el carbono juega un papel importante en la mejora de la estabilidad del sistema CMCJ, aunque no está claro el mecanismo de éstos grupos como sitios de anclaje para catalizadores soportados y si este es el único factor que determina una buena estabilidad [34]. Además, la rugosidad causada por la mesoporosidad de la superficie, proporciona buenos sitios físicos de anclaje para la capa de catalizador electro-depositado [35].

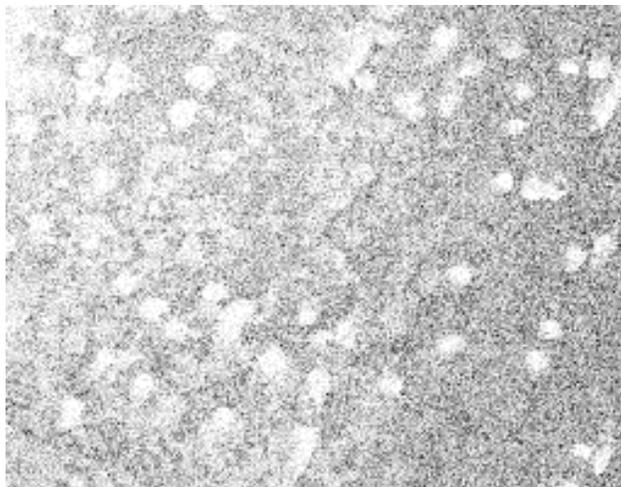


Figura 3.12: Mapeo EDX de la banda M_{α} de platino sobre un área de 450 x 500 μm .

Las imágenes SEM en la Figura 3.13a muestran la superficie de carbón recubierto con el platino electro-depositado. Las regiones blancas indican la presencia del catalizador, debido a la alta conductividad del platino a los electrones, mientras que las regiones oscuras corresponden a capilares abiertos y las pequeñas áreas donde el catalizador está ausente. Por otro lado, la imagen SEM mostrada en la Figura 3.13b confirma que los capilares siguen abiertos. Al parecer, la alta viscosidad de la solución precursora, que contiene Brij 56[®], impide la penetración del precursor de catalizador dentro de los mismos [36].

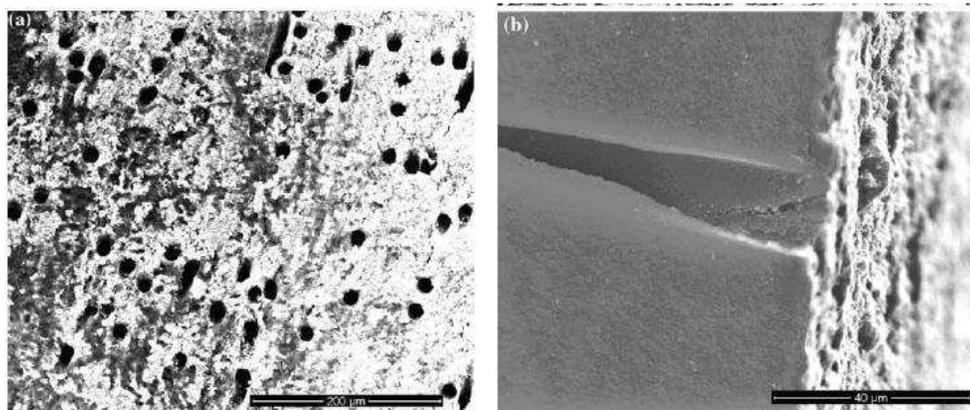


Figura 3.13: a. Micrografía SEM de platino (zona blanca) electrodepositado sobre carbón.
 b. Corte transversal de capilar de $\sim 17 \mu\text{m}$ de diámetro luego de la electrodeposición del catalizador mesoporoso.

Para confirmar ésta suposición se realizó un mapeo de EDX de un corte transversal del CMCJ barriendo en la energía correspondiente a la banda M_{α} de platino (9,441 eV). En la Figura 3.14a puede verse una micrografía SEM de capilar del CMCJ el cual finaliza en la superficie en la que se encuentra el catalizador mesoporoso electrode depositado (zona blanca en la parte inferior de la figura). La Figura 3.14b muestra el mapeo EDX donde los puntos de color rojo marcan la presencia de platino. Puede verse como se encuentra una alta densidad de platino sobre la superficie del carbón mesoporoso, y esta densidad de platino prácticamente no se observa dentro del capilar por lo que confirmamos que el precursor de la electrodeposición no penetra dentro de los capilares durante la electrodeposición. Se puede observar también una pequeña cantidad de platino en el seno del carbón. Claramente la presencia de platino en el interior del material mesoporoso no puede deberse al proceso de electrodeposición, con lo cual concluimos que el HCPA que no fue reducido durante la síntesis del catalizador difunde al interior del carbón durante las 72 hs de limpieza en las que el CMCJ se encuentra sumergido en agua junto con los restos del precursor de electrodeposición.

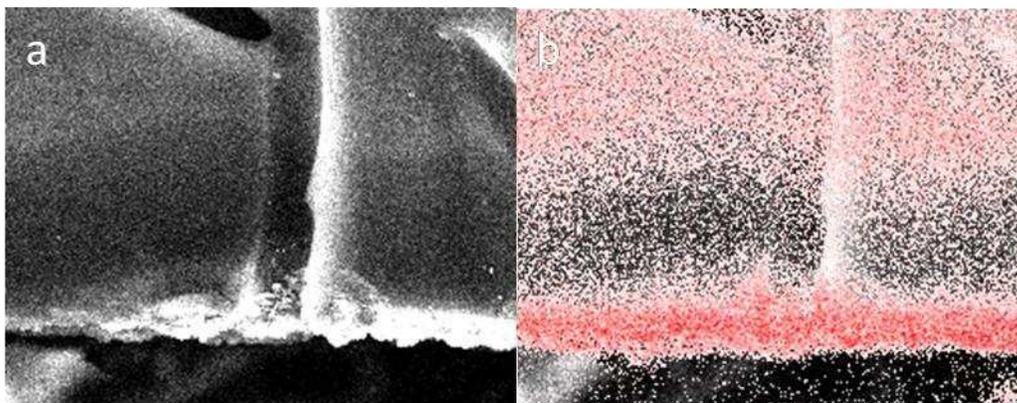


Figura 3.14: Mapeo EDX de platino tomado en el corte transversal del CMCJ. 450x500 μm . a). Micrografía SEM, b). Mapa EDX de Pt.

Imágenes de AFM, Figura 3.15, fueron tomadas con el fin de analizar los cambios en la rugosidad debido a la electrodeposición del platino mesoporoso. Los valores de rugosidad cuadrática media (Root Mean Square, RMS) obtenidos a partir de estas imágenes son de 202 y 204 nm para el carbón jerárquico (antes de la electrodeposición del catalizador, Figura 3.15a) y CMCJ Figura 3.15b, respectivamente.

Puede verse que el valor de RMS se mantiene prácticamente invariable luego de la electrodeposición. Esto puede deberse a que el catalizador se electrodeposita siguiendo el contorno del soporte de carbón jerárquico como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.15c.

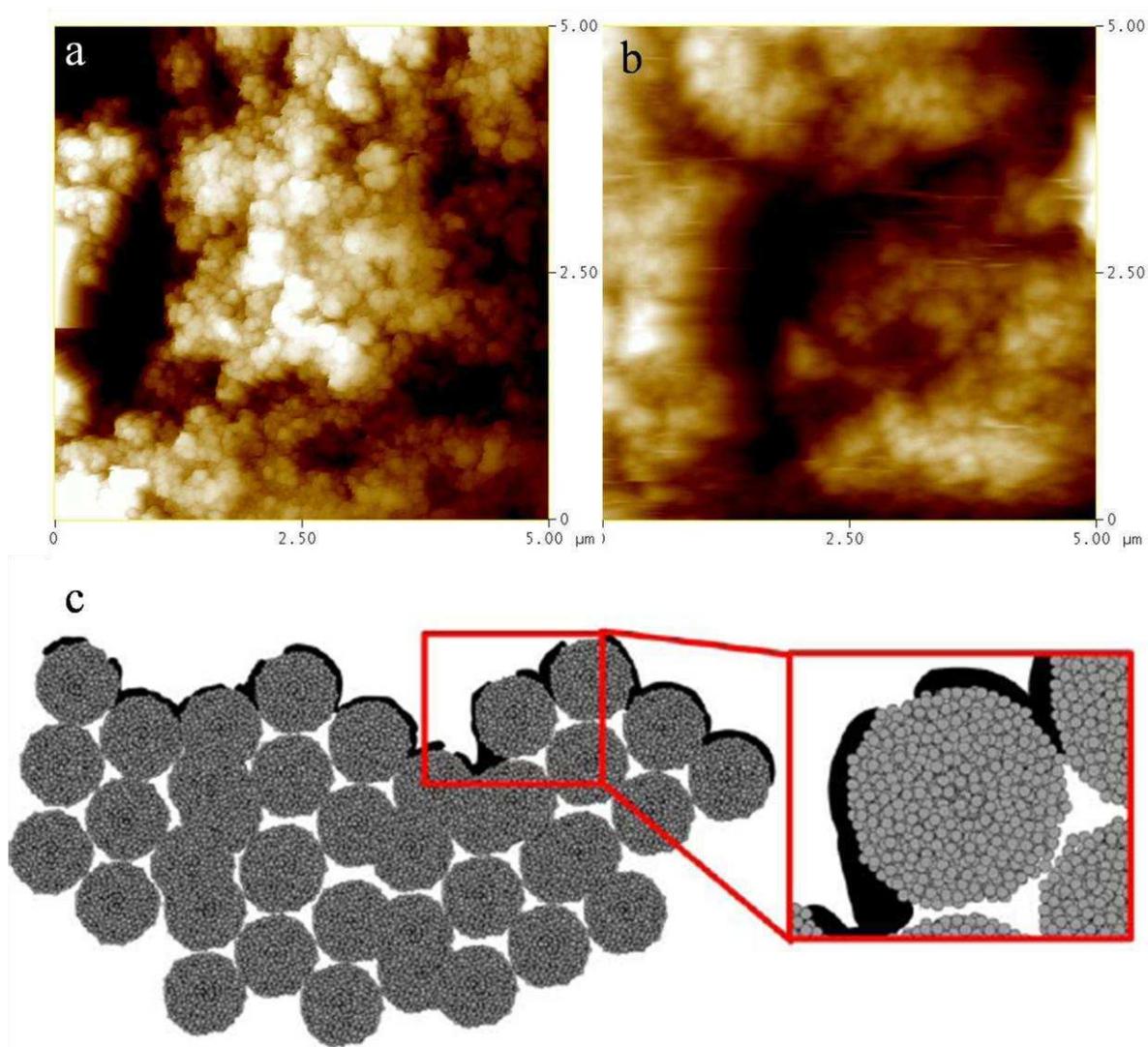


Figura 3.15: a. Imagen AFM de carbón mesoporoso ($5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}$). b. Imagen AFM de CMCJ ($5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}$) c. Esquema de la estructura mesoporosa del carbón monolítico mostrando el catalizador de platino mesoporoso anclado entre las esferas porosas que forman el carbón. Zoom. Aglomeración de pequeñas esferas de carbón para formar partículas de mayor tamaño ($\sim 60 \text{ nm}$)

La rugosidad del material de soporte se debe a la agrupación de estas esferas de carbón porosas (véase la Figura 1.10b), que proporcionan sitios de anclaje para el platino electro-depositado. Por lo tanto, la punta de AFM explora la rugosidad de la superficie de carbono que está sólo ligeramente influenciada por el platino. La estructura mesoporosa del carbono monolítico, que es la que hace la mayor contribución a la alta superficie de este material, también se muestra en la Figura 3.15.

Caracterización Electroquímica.

La respuesta electroquímica del sistema integrado CMCJ fue analizada realizando voltamperometrías cíclicas en H_2SO_4 1 M con el objetivo de eliminar los productos de reacción secundarios y los restos de plantilla adsorbida. Luego, voltamperometrías cíclicas en una solución de CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M nos ha permitido obtener el intervalo de potenciales de oxidación de metanol (Figura 3.16a). En la Figura 3.16b se muestran las respuestas cronoamperométricas con un salto de potencial desde 400 a 800 mV vs. RHE (el potencial de inicio para la oxidación de metanol) en ambos medios electrolíticos. El alto tiempo de respuesta característico de este tipo de carbono podría ser la causante del corrimiento en la aparición del pico de oxidación del metanol [37], habitualmente ubicado cerca de 550 mV vs. RHE [38]. Diversos procesos, tales como la oxidación del catalizador, la oxidación de los grupos superficiales, y la carga de doble capa, están implicados en el lento decaimiento de la corriente a cero que se observa en la Figura 3.16b en H_2SO_4 1 M.

En el caso de la cronoamperometría realizada en solución de CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M, se puede observar, hay una rápida reducción de la corriente de pico. Este decaimiento se podría atribuir a productos de oxidación que cubren parcialmente la capa catalítica [39]. A tiempos largos la oxidación de metanol produce una densidad de corriente cuasi-estacionaria de aproximadamente $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La actividad másica correspondiente, es decir, la corriente por gramo de Pt, es de $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ en el CMCJ, para tiempos del orden de 20 minutos. Se observa en la Figura 3.16b que en tiempos cortos el decaimiento de la corriente en los catalizadores soportados sobre oro es mayor que en el carbón con estructura jerárquica de poros, pero ambos perfiles de densidad de corriente decaen linealmente en tiempos más largos. Así, la velocidad de envenenamiento a largo plazo, δ , para el catalizador mesoporoso se puede calcular tal como se describe en el **Capítulo 2 (Sección 3.1)**.

El resultado obtenido para el CMCJ, $\delta = 0,004 \text{ s}^{-1}$, es similar a la observado en el catalizador sobre oro, pero es menor que la informada para el catalizador de Pt comercial (E-TEK) por Teng et al. [40] ($\delta = 0,0067 \text{ s}^{-1}$).

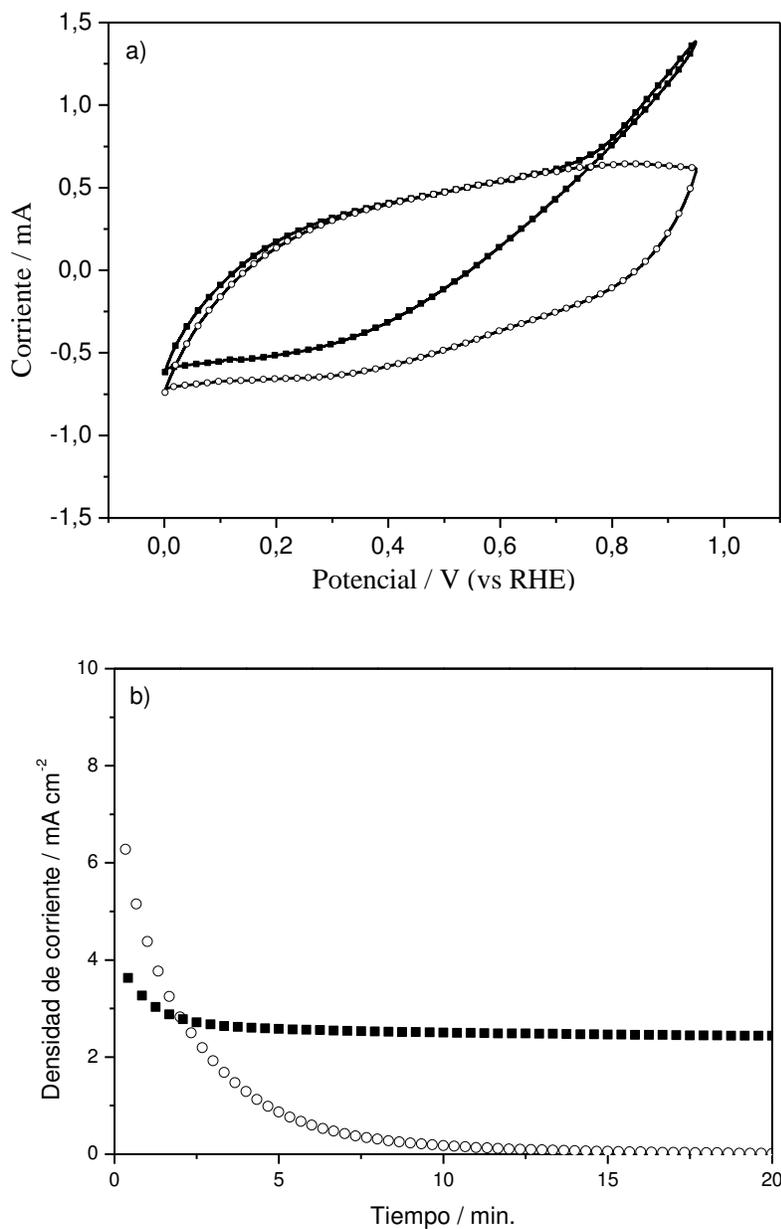


Figura 3.16: a. Voltamperograma del CMCJ en H₂SO₄ 1 M (círculos) y CH₃OH 1 M / H₂SO₄ 1 M (cuadrados). Velocidad de barrido: 1 mV s⁻¹. b. Perfiles cronoamperométricos de CMCJ en H₂SO₄ 1 M (círculos), y en CH₃OH 1 M / H₂SO₄ 1 M (cuadrados).

8. Conclusiones de la sección.

Se prepararon capas catalíticas de Pt mesoporoso sobre carbón con estructura jerárquica de poro utilizando un nanomolde tensioactivo (Brij 56[®]). La estructura mesoporosa del soporte de carbono proporcionaría sitios de anclaje para el catalizador de Pt

mesoestructurado, a diferencia de lo que se observa al electrodepositarlo sobre carbón vítreo pulido. La carga de Pt utilizado en este trabajo es mucho menor que la empleada en los catalizadores para celdas de combustible de metanol directo [12-14,41,42]. Estos resultados demuestran que los sistemas integrados obtenidos por electrodeposición maximizaría la utilización de los catalizadores.

La actividad másica para la oxidación de metanol determinada a 25 °C, es ligeramente inferior a la determinada previamente para el catalizador de Pt mesoporoso sobre oro preparado por el mismo método [43] y para un catalizador comercial con nanopartículas de Pt soportado sobre carbón, aunque la velocidad de envenenamiento de la última es mucho mayor que la observada para los catalizadores de Pt mesoestructurados.

En resumen, se probó que es posible depositar Pt mesoporoso sobre un carbón monolítico cuya porosidad puede ser ajustada y obtener un conjunto estable (CMCJ). Este electrodo CMCJ es un sistema que integra en solo dos componentes (carbón jerárquico/catalizador mesoporoso) varios de los componentes de una celda de combustible convencional, como son el colector de corriente, la capa difusora de gases, los campos de flujo (ya que el carbón mesoporoso puede mecanizarse para obtener canales de flujo) y la capa catalítica. El hecho de que el CMCJ tenga la posibilidad de integrar varios de los componentes de una DMFC convencional podría contribuir a la miniaturización de la celda de combustible para aplicaciones portátiles.

9. Conclusiones generales del capítulo.

Se consiguió sintetizar un catalizador mesoporoso utilizando como nanomolde un cristal líquido formado por un surfactante comercial, el Brij 56[®]. Ésta síntesis mostró ser reproducible en diferentes soportes de electrodeposición.

Por otra parte, el diámetro de poro del catalizador obtenido con la utilización del Brij 56[®] (entre 2,5 – 3 nm) podría dificultar el flujo del combustible y los productos de reacción dentro de los poros. Puede verse en bibliografía que el coeficiente de difusión de especies en solución confinadas en materiales mesoporosos disminuye considerablemente cuando el tamaño de poro es menor a los 4 nm, mientras que para poros de ~10 nm, los coeficientes de difusión son similares a los que se encuentran en soluciones no confinadas [44].

La necesidad de mantener la mezcla de síntesis a 60 °C durante 1 hora para lograr la estabilización del sistema, es una limitación experimental importante, lo cual no solo dificulta la síntesis, sino también limita la reutilización de la mezcla de reacción.

Como se vio en el **Capítulo 1**, existe una gran cantidad de nanomoldes reportados en literatura que pueden utilizarse para sintetizar materiales mesoporosos con propiedades ajustables. Considerando los problemas experimentales que presenta la síntesis de

catalizador mesoporoso vía Brij 56[®], se propone como nanomolde al copolímero bloque comercial Pluronic F127[®] el cual conduce a la formación de poros de ~10 nm. Con la utilización de Pluronic F127[®] la electrodeposición se realizaría a temperatura ambiente (en vez de los 60 °C requeridos para estructurar al Brij 56[®]), no requiere tiempos de estabilización (a diferencia de la síntesis con Brij 56[®], la cual requiere 1 hr de estabilización), lo cual facilitaría el proceso de síntesis y permitiría obtener un catalizador con un diámetro de poro donde el transporte de masa no se encuentre impedido por confinamiento de la solución.

-
- [1] Planes, G.A., García, G., Pastor, E.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 839.
- [2] Mitchell, D.J., (1983) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 975.
- [3] Crepaldi, E.L., Soler-Illia, G.J.A.A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., Sánchez, C.; (2003) *J. Am. Chem. Soc.*; 125, 9770.
- [4] Eggiman, B.W., Tate, M.P., Hillhouse, H.W.; (2006) *Chem. Mater.*, 18, 723.
- [5] Gibaud, A., Hazra, S.; (2000) *Current Science*, 78, 12, 25, 1467.
- [6] <http://coatings.emf-corp.com/viewitems/test-slides/gold-coated-test-slides?#>
- [7] Trasatti, S., Petrii, O.A.; (1991) *Pure Appl. Chem.*, 63, 711.
- [8] Lizcano-Valbuena, W., Paganin, V.A., Leite, C.A.P., Galembeck, F., Gonzalez, E.R.; (2003) *Electrochim. Acta*, 48, 3869.
- [9] Lin, M.L., Huang, C.C., Lo, M.Y., Mou, C.Y.; (2008) *J. Phys. Chem. C*, 112, 867.
- [10] Ayyadurai, S.M., Choi, Y.S., Ganesan, P., Kumaraguru, S.P., Popov, B.N.; (2007) *J. Electrochem. Soc.*, 154, B1063.
- [11] Martín, A.J., Chaparro, A.M., Gallardo, B., Folgado, M.A., Daza, L.; (2009) *J. Power Sources* 192 14.
- [12] Cheng, X., Peng, C., You, M., Liu, L., Zhang, Y., Fan, Q.; (2006) *Electrochim. Acta*, 51, 4620.
- [13] Guo, J.W., Xie, X.F., Wang, J.H., Shang, Y.M.; (2006) *Electrochim. Acta*, 53, 3056.
- [14] Guo, J., Sun, G., Wang, Q., Wang, G., Zhou, Z., Tang, S., Jiang, L., Zhou, B., Xin, Q.; (2006) *Carbon*, 44, 152.
- [15] Faghri, A., Guo, Z.; (2008) *Appl. Therm. Eng.*, 28, 1614.
- [16] Liu, Z., Ling, X.Y., Su, X., Lee, J.Y.; (2004) *J. Phys. Chem. B*, 108, 8234.
- [17] Herrero, E., Franaszczuk, K., Wieckowski, A.; (1994) *J. Phys. Chem.*, 98, 5074.
- [18] Jiang, J., Kucernak, A.; (2002) *J. Electroanal. Chem.*, 520, 64.
- [19] Jiang, J., Kucernak, A.; (2003) *J. Electroanal. Chem.*, 543, 187.
- [20] Glora, M., Wiener, M., Petricevic, R., Probstle, H., Fricke, J.; (2001) *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 283.
- [21] Du, H., Li, B., Kang, F., Fu, R., Zeng, Y.; (2007) *Carbon*, 45, 429.
- [22] Bruno, M., Corti, H.R., Balach, J., Cotella, N.G., Barbero, C.A.; (2009) *Funct. Mater. Lett.*, 3, 135.
- [23] Antolini, E., Salgado, J.R.C., Gonzalez, E.R.; (2006) *Appl. Catal. B*, 63, 137.

-
- [24] Hampson, N.A., Willars, M.J.; (1979) *J. Power Sources*, 4, 191.
- [25] Kirillov, S.A., Tsiakaras, P.E., Romanova, I.V.; (2003) *J. Mol. Struct.*, 651, 365.
- [26] Duarte, M.M.E., Pilla, A.S., Sieben, J.M., Mayer, C.E.; (2006) *Electrochem. Commun.*, 8, 159.
- [27] Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Shiraishi, S., Kurihara, H., Oya, A.; (2003) *Carbon*, 41, 1765.
- [28] Bruno, M.M., Cotella, N.G., Miras, M.C., Barbero, C.A.; (2005) *Chem. Commun.*, 5896.
- [29] Bruno, M.M.; (2007) Tesis, Universidad Nacional de Rio Cuarto, Argentina.
- [30] Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., Koetz, R.; (2005) *Carbon*, 43, 1303.
- [31] Frackowiak, E., Beguin, F.; (2001) *Carbon*, 39, 937.
- [32] Etienne, M., Walcarius, A.; (2005) *Electrochem. Comm.*, 7, 1449.
- [33] Rodríguez-Reinoso, F.; (1998) *Carbon*, 36, 59.
- [34] Fraga, M.A., Jordao, E., Mendes, M.J., Freitas, M.M.A., Faria, J.L., Figueiredo, J.L.; (2002) *J. Catal.*, 209, 355.
- [35] Seidel, Y.E., Lindstrom, R.W., Jusys, Z., Gustavsson, M., Hanarp, P., Kasemo, B., Minkow, A., Fecht, H.J., Behm, R.J.; (2008) *J. Electrochem. Soc.*, 155, K50.
- [36] Bender, F., Chilcott, T.C., Coster, H.G.L., Hibbert, D.B., Gooding, J.J.; (2007) *Electrochim. Acta*, 52, 2640.
- [37] Conway, B.E.; (1999) *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic/ Plenum Publishing, New York
- [38] Lim, D.H., Lee, W.D., Choi, D.H., Park, D.R., Lee, H.I.; (2008) *J. Power Sources*, 185, 159.
- [39] Jiang, J., Kucernak, A.; (2002) *J. Electroanal. Chem.*, 533, 153.
- [40] Teng, Z.H., Wang, G., Wu, B., Gao, Y.; (2007) *J. Power Sources*, 164, 105.
- [41] Kim, S.H., Cha, H.Y., Miesse, C.M., Jang, J.H., Oh, Y.S., Cha, S.W.; (2009) *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 459.
- [42] Silva, V.S., Ruffmann, B., Vetter, S., Mendes, A., Madeira, L.M., Nunes, S.P.; (2005) *Catal. Today*, 104, 205.
- [43] Zhang, B., Cai, W., Li, Y., Xu, Y., Shen, W.; (2008) *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4377.
- [44] Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Nishida, H.; (2001) *J. Ceramic Soc. J.*, 109, 840.

Capítulo 4

**Síntesis de Catalizador Mesoporoso vía Nanomolde
Pluronic F127[®]**

Caracterización Estructural

Síntesis de electrodo mesoporoso vía nanomolde Pluronic F127[®]

1. Objetivos.

1. Sintetizar catalizadores mesoporosos con un ordenamiento de poros de tipo Hexagonal 2D p6mm utilizando como nanomolde el copolímero tri-bloque Pluronic F127[®].
2. Caracterizar estructuralmente los catalizadores obtenidos, tanto en su morfología como en su composición química.

2. Introducción.

En ésta sección se describen los experimentos realizados con el objetivo de sintetizar un nuevo catalizador mesoporoso con un ordenamiento de poros de tipo Hexagonal 2D p6mm el cual permita salvar los problemas originados por la utilización del nanomolde Brij56[®] presentados en el **Capítulo 3 (Sección 9)**.

A partir de copolímeros bloque con segmentos de óxidos de polietileno de gran tamaño (EO), tales como (copolímero tribloque poli(etilen óxido)-b-poli(propilen óxido)-b-poli(etilen óxido)) nombrado como Pluronic F127[®] (Mr = 12.600, Aldrich) se pueden obtener materiales mesoporosos con empaquetamientos hexagonales y tamaño de poro grande (~ 10 nm de diámetro) siempre que se utilicen altas concentraciones del copolímero en la mezcla de galvanoplastia [1,2].

Existe extensa evidencia que señala que los arreglos cristalinos de poros, que se pueden obtener empleando Pluronic F127[®] como plantilla, son más grandes que sus análogos derivados de tensioactivos de bajo peso molecular, y tienen una mejor estabilidad térmica [3-6]. Además, su conectividad entre canales y el tamaño de poro se puede ajustar modificando los parámetros de síntesis, tales como la fracción de volumen del polímero bloque, la temperatura de reacción, y la composición de la solución [4-9].

Por otro lado, las aleaciones de Pt/Ru mesoporoso son reconocidas como los electro-catalizadores anódicos más eficientes para celdas de combustible de baja temperatura que utilizan metanol [10-12]¹³ y se están realizando considerables esfuerzos en la obtención de éstas nanoestructuras mesoporosas en forma controlada y reproducible utilizando plantillas meso-estructurantes. Jiang y Kucernak [11] prepararon catalizadores de Pt/Ru mesoporosos no soportados por electrodeposición usando Brij 56[®] y reportaron un área superficial electroquímicamente activa (ECSA), entre 78 - 81 m²·g⁻¹, determinadas por técnicas de stripping de CO y Cu, similares al área superficial BET (86 m²·g⁻¹) reportada

por Attard et al. [13] para los catalizadores de Pt/Ru mesoporoso preparados por reducción química en Brij 76[®]. El valor de ECSA para catalizadores de Pt y Pt/Ru (1:1) nanoparticulados comerciales soportados sobre Vulcan XC72[®] (E-TEK) descrito en literatura (medido por stripping de CO) son de 60 m²·g⁻¹ y 43 m²·g⁻¹ [14,15], respectivamente, aunque valores más altos fueron reportados en literatura para catalizadores de Pt/Ru E-TEK (1:1) [16].

3. Experimental.

3.1. Síntesis de catalizadores mesoporosos vía Pluronic F127[®].

Se realizó la síntesis de catalizadores mesoporosos de platino vía Brij 56[®] tal como se describe en el **Capítulo 2 (Sección 1.2.2)**. Se sintetizaron diferentes muestras de cada uno de los catalizadores (con las diferentes proporciones de rutenio) con el objetivo de asegurar la reproducibilidad del método de síntesis.

Con el objetivo de obtener los potenciales a los cuales se llevarán a cabo los experimentos de electrodeposición para formar los catalizadores mesoporosos se realizaron voltamperometrías cíclicas de mezclas Pluronic F127[®]/HCPA y Pluronic F127[®]/RuCl₃ de modo de analizar los potenciales a los cuales se reducen cada uno de los precursores en esta mezcla de electrodeposición. En la Figura 4.1 se muestran las voltamperometrías cíclicas de cada uno de estos sistemas a diferentes velocidades de barrido.

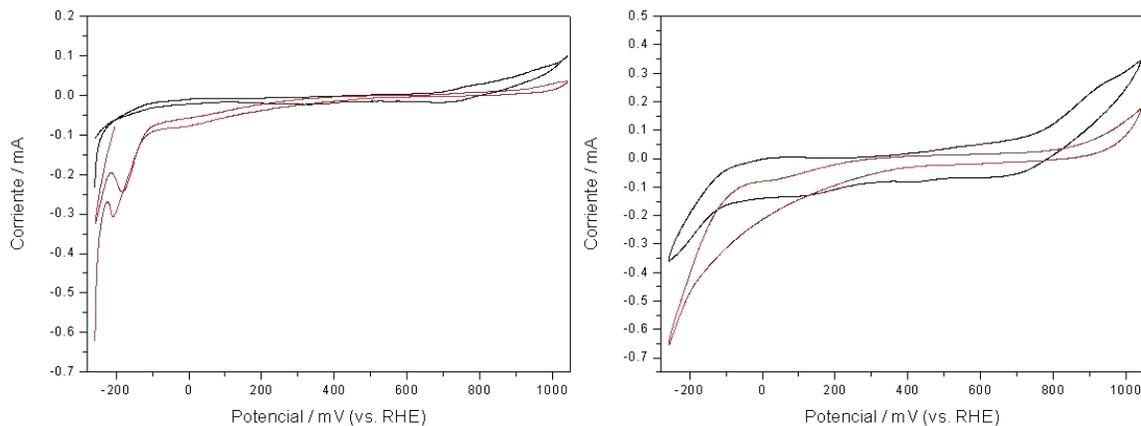


Figura 4.1: Voltamperometría cíclica de HCPA 0,1 M (línea roja) y RuCl₃ 0,1 M (línea negra) por separado en Pluronic F127[®] a dos velocidades de barrido (Izquierda: 1 mVs⁻¹, derecha: 100 mVs⁻¹)

Puede verse como el inicio de la electrodeposición en la mezcla Pluronic F127[®]/HCPA ocurre a sobre-potenciales menores que para mezclas Pluronic F127[®]/RuCl₃,

y a su vez presenta siempre corrientes de electro-reducción más elevadas, lo cual muestra que el Pt tiene una mayor tendencia a reducirse que el Ru, de lo cual esperamos que las aleaciones obtenidas tengan una mayor proporción de Pt que las mezclas nominales. Por otra parte, el Ru comienza a electrodepositarse a sobre-potenciales de -100 mV (vs. RHE), por lo cual todos los experimentos de electrodeposición serán llevados a cabo a sobre-potenciales mayores (o iguales) a este. Puede verse que a sobre-potenciales mayores a -250 mV (vs. RHE) la corriente de reducción crece rápidamente en ambas mezclas debido a que también el agua presente en la mezcla comienza a reaccionar a estos potenciales.

Los crono-amperogramas de electrodeposición exhiben un comportamiento diferente en función del sobre-potencial aplicado, tal como se muestra en la Figura 4.2. El comportamiento de nucleación y crecimiento se observa a sobre-potenciales en el intervalo de -200 a -250 mV (vs. RHE) [17]. Los aumentos en las corrientes observadas en la Figura 4.2 (alrededor de $100 - 150$ s) son característicos de un paso de crecimiento, como consecuencia de la restricción en la difusión de los precursores de catalizadores que originan la formación de un gran número de núcleos a partir de los cuales la estructura crecerá aumentando su área [18-20].

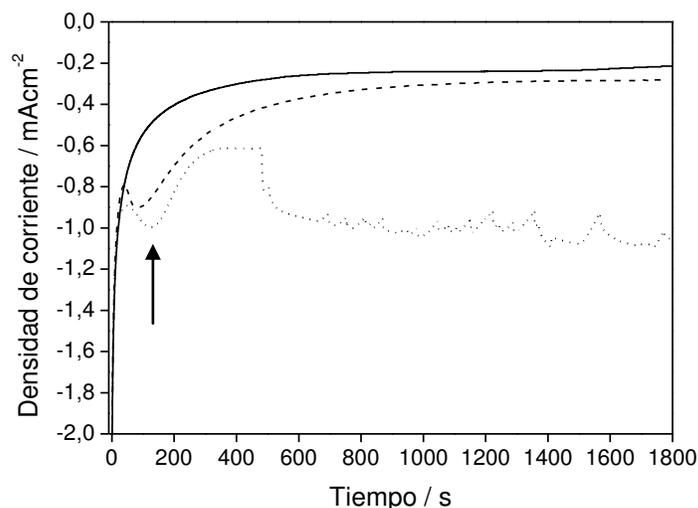


Figura 4.2: Cronoamperometría de formación de Pt a -100 mV (línea continua), -200 mV (línea cortada) y -300 mV (línea de puntos). El pico de crecimiento se encuentra señalado con una flecha.

El pico de corriente disminuye a medida que disminuye el sobre-potencial aplicado, y desaparece completamente a sobre-potenciales de -100 mV para Pt y -200 mV para aleaciones de Pt/Ru, y tiene como consecuencia la formación de partículas más pequeñas. Fluctuaciones de la corriente en los crono-amperogramas se observan a sobre-potenciales muy altos (superiores a -250 mV para todos los casos), probablemente debido a la

reducción de agua, y la generación de productos gaseosos, como H_2 . Los compuestos residuales después de la electrodeposición se retiraron del catalizador mesoporoso electrodepositado por sucesivos lavados del sistema con agua durante 72 h.

Se obtuvieron EF de alrededor del 45 % para todos los catalizadores electrodepositados a bajos sobrepotenciales (-100 mV para Pt y -200 mV para aleaciones de Pt/Ru), mientras que para sobrepotenciales mayores la EF disminuye notablemente debido a la formación de subproductos de la reducción del agua de la mezcla de electrodeposición.

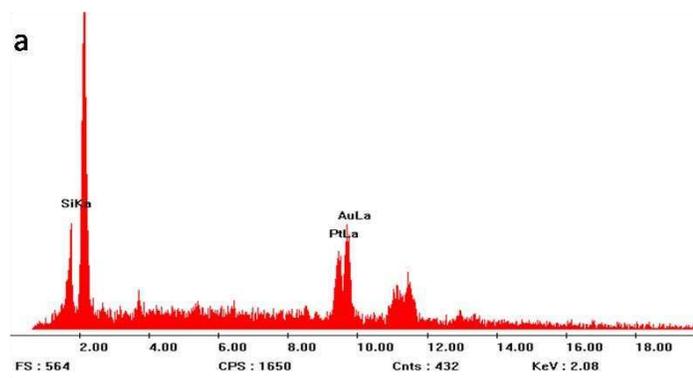
3.2. Caracterización de catalizadores mesoporosos vía Pluronic F127[®].

Si bien se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones tendientes a obtener información de estos catalizadores, en este capítulo solo analizaremos las caracterizaciones tendientes a obtener información estructural de los catalizadores sintetizados. Las caracterizaciones electroquímicas de todos los catalizadores sintetizados son presentadas en los siguientes capítulos.

3.2.1. Caracterización estructural.

Espectroscopía dispersiva de rayos X:

Se realizaron análisis de EDX con el objetivo de determinar la composición de la capa de catalizador. Tal como se mencionó anteriormente, esta técnica tiene una penetración de varios micrones, por lo que nos entrega información de la composición de toda la capa catalítica, (la cual tiene un espesor de solo varias decenas de nanómetros). Se midieron los espectros de EDX para los catalizadores mesoporosos de Pt y las diferentes aleaciones de Pt/Ru. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 4.1 y no se observan desviaciones significativas en diferentes regiones de la muestra.



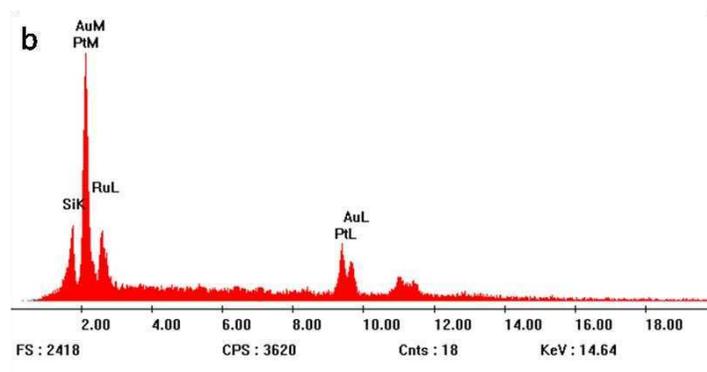


Figura 4.3: Espectro EDX de: a. Catalizador mesoporoso de Pt. b. Catalizador mesoporoso de Pt₆₅Ru₃₅.

En la Figura 4.3 se muestran espectros de un catalizador mesoporoso de Pt (Figura 4.3a) y del catalizador mesoporoso de Pt₆₅Ru₃₅ (Figura 4.3b).

Tabla 4.1: Composición de los catalizadores sintetizados obtenidas por EDX y XPS, comparado con la composición nominal de la mezcla de electrodeposición.

Nominal		EDX		XPS	
%Pt	%Ru	%Pt	%Ru	%Pt	%Ru
83.33	17.66	97	3	97	3
68.96	31.04	85	15	85	15
45.46	54.54	65	35	64	36
31.25	68.75	50	50	No medidos	

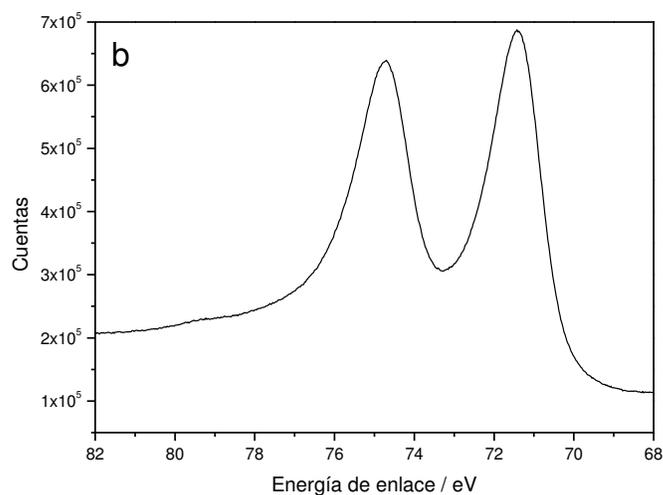
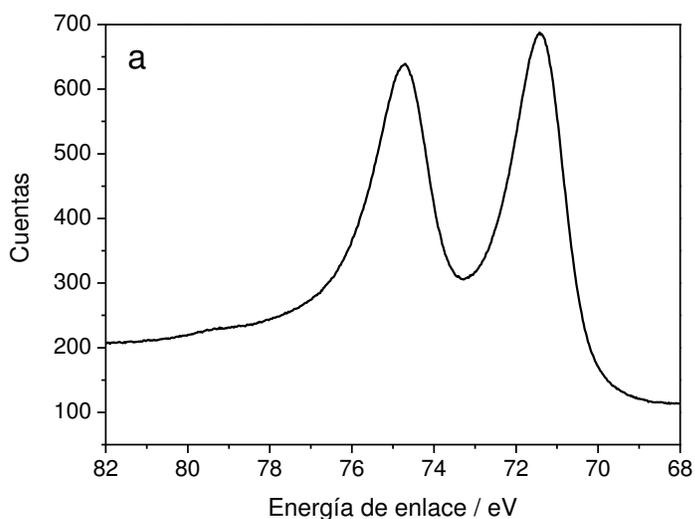
En éste espectro se puede ver la presencia de picos a una energía de 9,441 eV pertenecientes al nivel L_α de Pt y el pico a 2,558 eV pertenecientes al nivel L_α de Ru. Además de estos picos, se pueden observar señales correspondientes a Si(K_α = 1,740), Cr(K_α = 5,414) y Au(M_α = 9,712), correspondientes al soporte de electrodeposición.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X:

Análisis sistemáticos de XPS muestran la presencia de Pt (y Ru en los catalizadores de aleaciones de Pt/Ru) y la esperada contaminación con C y O. Sin embargo no se observó

la presencia de ningún otro elemento. Así las medidas de XPS confirman la ausencia de impurezas metálicas, en acuerdo con los análisis de EDX.

Las composiciones de la superficie de películas delgadas de Pt y de las aleaciones de Pt/Ru mesoporosas se determinaron por XPS. En la Figura 4.4a se muestran los espectros Pt 4f XP de dos catalizadores mesoporosos (Pt y Pt₈₅Ru₁₅). En todos los casos se observa el doblete esperado con energías de enlace de 71,2 eV (Pt 4f^{7/2}) y 74,5 eV (Pt 4f^{5/2}) que es indicativo de Pt metálico.



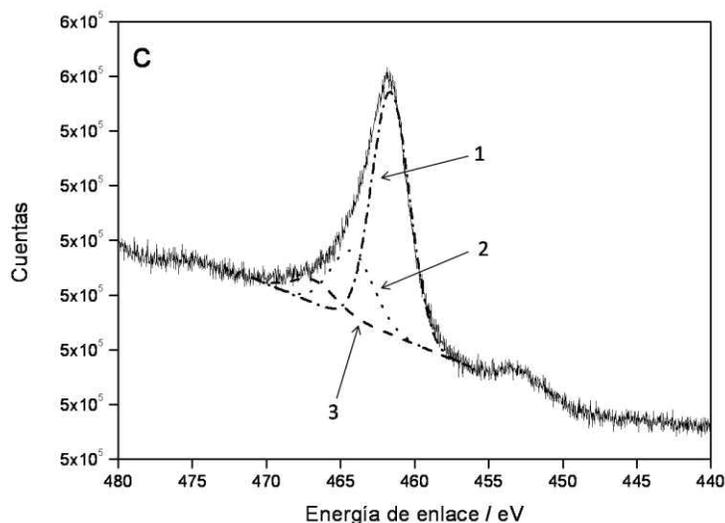


Figure 4.4: a. Espectro Pt4f XP de un film delgado de Pt, b. Espectro Pt4f XP de Pt₈₅Ru₁₅ mesoporoso. c. Espectro Ru 3p^{3/2} de Pt₈₅Ru₁₅ mesoporoso junto con la correspondiente deconvolución de óxidos. (----) Ru Metálico, (····) RuO₂ y (-----) RuO_xH_y.

En la Figura 4.4c se muestra el espectro correspondiente a Ru 3p^{3/2} XP de un catalizador mesoporoso de aleación Pt₈₅Ru₁₅. Como se esperaba, en el caso de la película de Pt puro no hay señal presente en la región de Ru 3p^{3/2} del espectro (no mostrado), mientras que en el caso de la aleación de Pt₈₅Ru₁₅ se encuentra presente un pico a una energía de enlace de 461,7 eV. Los valores obtenidos para la composición de la superficie (presentados en la Tabla 4.1) fueron estimados a partir de la integración de los picos Pt 4f y Ru 3p^{3/2} XP y están en excelente acuerdo con las composiciones estimadas por EDX. El hecho que las composiciones estimadas por EDX y XPS sean muy similares indica que no hay segregación de Ru en la superficie, lo que resulta en un catalizador con una composición homogénea.

La posición de las energías de enlace (71,2 eV -Pt 4f^{7/2}- y 74,5 eV -Pt 4f^{5/2}-) refleja el estado de oxidación del Pt y que corresponde al metálico Pt. La presencia de óxidos de Pt con Pt 4f^{7/2} picos de espera en las energías de enlace superior a 72 eV es claramente insignificante y por lo tanto se puede descartar. En el caso de Ru, la posición del pico 3P^{3/2} XP es consistente con la presencia de óxidos, por lo tanto, se debe realizar una cuantificación de los mismos deconvolucionando los espectros. Con el fin de obtener un ajuste apropiado, el espectro tuvo que ser deconvolucionado en tres componentes que se muestran como 1, 2 y 3. Los componentes 1, 2 y 3 se atribuyen a señales de Ru, RuO₂ y RuO_xH_y, respectivamente. Teniendo en cuenta las áreas integradas de estos tres

componentes, se calcularon las composiciones de Ru en estos tres estados de oxidación. Estos resultados se presentan en la Tabla 4.2 para diferentes catalizadores.

En todos los catalizadores se observa entre 15 y 20 % de RuO_2 , mientras que la relación de RuO_xH_y es entre 10 a 15 %, con la mayor parte del Ru en estado metálico. Diversos estudios han demostrado que en catalizadores de aleaciones de Pt/Ru, el Pt se encuentra casi totalmente en estado metálico, mientras que el Ru se encuentra no solo en estado metálico, sino también en sus especies oxidadas, debido a su mayor facilidad de para oxidarse, lo cual está en buen acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo[21,22].

Tabla 4.2: Composición de óxidos de Ru obtenidas por XPS para los diferentes catalizadores sintetizados.

	Ru / %	RuO_2 / %	RuO_xH_y / %
Pt₅₀Ru₅₀	64.5	22.9	12.6
Pt₆₅Ru₃₅	70.4	22.1	7.5
Pt₈₅Ru₁₅	65.1	16.2	18.7
Pt₉₇Ru₀₃	73.4	13.6	13

Microscopía de barrido electrónico:

Se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido de baja resolución (40.000 x) para analizar si la muestra de catalizador tiene una estructura homogénea granular, o exhibe fracturas. En la Figura 4.5a-d se pueden observar diferentes morfologías para Pt (Figuras 4.5a y b) y los catalizadores de Pt/Ru (Figura 4.5c y d), obtenidos a diferentes sobre-potenciales de electrodeposición. Para los catalizadores depositados a sobre-potenciales bajos (-100 mV vs. RHE para Pt y -200 mV para la aleación de $\text{Pt}_{97}\text{Ru}_{03}$), se obtuvieron estructuras poco rugosas formadas por pequeñas partículas (Figura 4.5a y c). A mayores sobre-potenciales (< -250 mV vs. RHE) se observaron para ambos catalizadores (Figuras 4.5b y d) estructuras granulares, formadas por partículas más grandes que las de los catalizadores obtenidos a bajos sobre-potenciales.

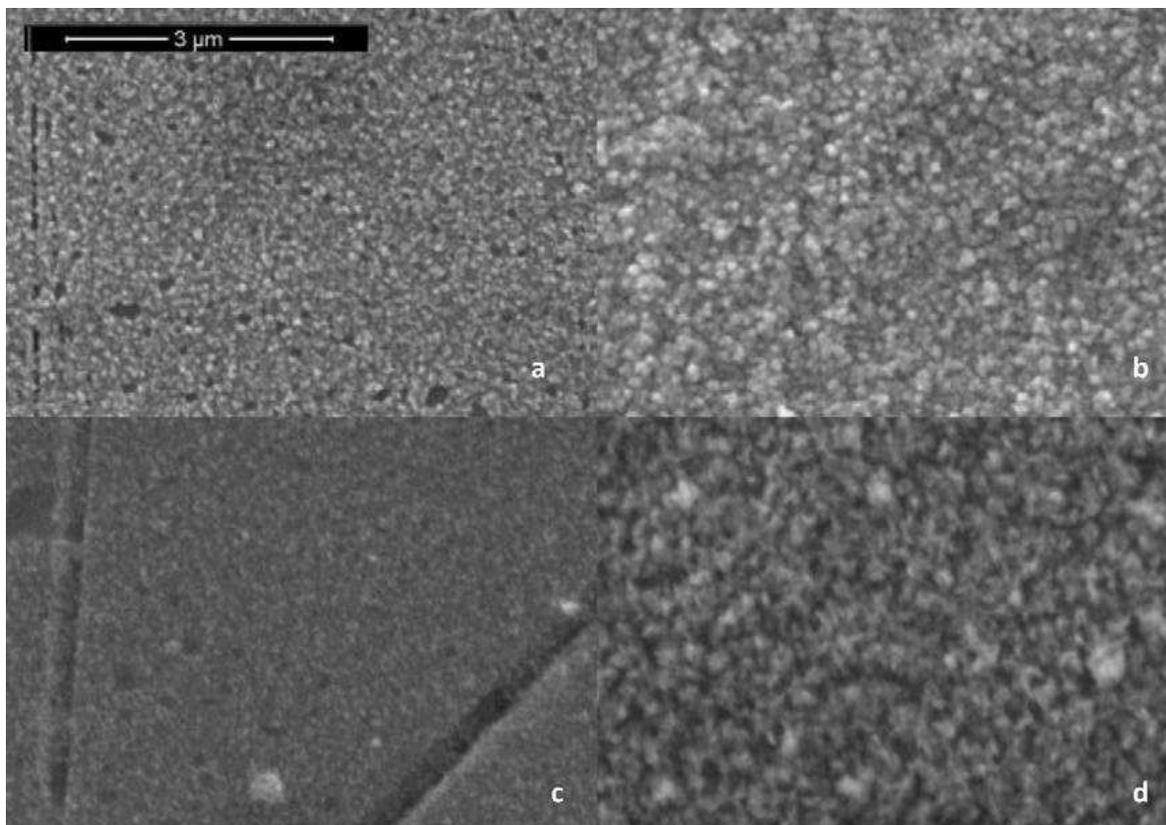


Figura 4.5: Micrografías SEM de Pt y aleaciones Pt/Ru obtenidas a diferentes potenciales. (a) Pt obtenido a -100 mV; (b) Pt obtenido a -200 mV; (c) aleación Pt/Ru obtenida a -200 mV; (d) aleación Pt/Ru obtenida a -225 mV. La magnificación de todas las micrografías es de $40.000\times$. Todos los potenciales son referidos a RHE.

A partir de esta información estructural llegamos a la conclusión de que las mejores estructuras se obtienen a sobre-potenciales bajos (-100 mV vs. RHE para Pt y -200 mV para la aleación de $\text{Pt}_{97}\text{Ru}_{03}$) los cuales corresponden a una corriente de aproximadamente $-0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Microscopía de barrido electrónico de alta resolución:

Las micrografías electrónicas de alta resolución de Pt y Pt/Ru confirman la estructura mesoporosa de los catalizadores. La Figura 4.6 muestra la micrografía FESEM del catalizador de Pt mesoporoso obtenido a -100 mV (vs. RHE).

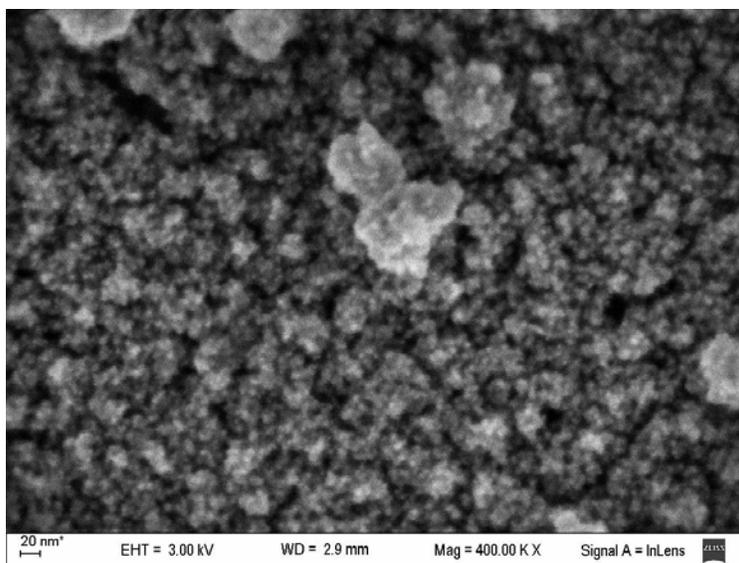


Figura 4.6: Micrografía FESEM de catalizador mesoporoso de Pt. Magnificación: 400.000 x.

La Figura 4.7 muestra las micrografías SEM para las diferentes aleaciones de Pt/Ru mesoporoso que revela el tamaño y la estructura de los poros obtenidos a -200 mV (vs. RHE). Como se explicó en las secciones anteriores, cuando se presentaron los resultados de EDX y XPS respectivamente, cuatro composiciones diferentes fueron obtenidas para las aleaciones de Pt/Ru partiendo de las composiciones nominales presentadas en la Tabla 4.1. Las micrografías FESEM para estas cuatro composiciones de Pt/Ru son mostradas en la Figura 4.7.

Puede verse en las micrografías FESEM presentadas en las Figuras 4.6 y 4.7 que las capas de catalizador están formadas por esferas porosas que tienen 60 - 100 nm de diámetro con un diámetro de poro de ~ 10 nm (medido directamente de la imagen FESEM). Tanto, el catalizador de Pt como los catalizadores de Pt/Ru muestran la misma estructura mesoporosa.

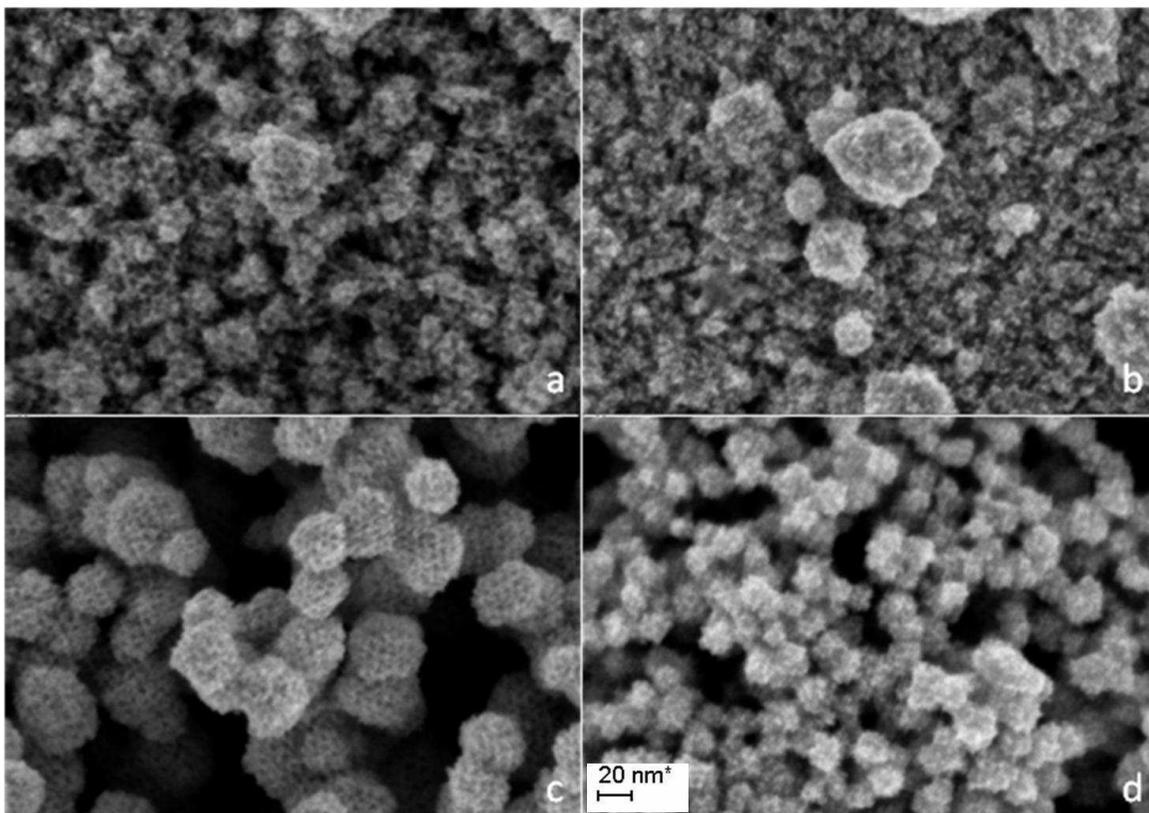


Figura 4.7: Micrografías SEM obtenidas de las diferentes aleaciones de Pt/Ru. a. Pt₉₇Ru₀₃, b. Pt₈₅Ru₁₅, c. Pt₆₅Ru₃₅, d. Pt₅₀Ru₅₀. Magnificación: 400,000 x.

Scattering de rayos X de bajo ángulo:

Mediciones de SAXS fueron llevadas a cabo en el modo de transmisión con incidencia normal. Los difractogramas obtenidos muestran fuertes spots de difracción característicos que señalan que las muestras están constituidas por una estructura de mosaico (es decir, sin orden x-y) con dominios que presentan planos mesoporos altamente ordenados paralelos al sustrato [31,23]. Los patrones de puntos presentan en todos los casos una simetría 2D-hexagonal (p6m) bien definida. Las muestras de Pt puro presentan un parámetro de celdas hexagonales $a = 13,7 \pm 0,2$ nm. La celda presenta una notable contracción uniaxial de los poros correspondientes a 14 % a lo largo del eje z (Figura 4.8a).

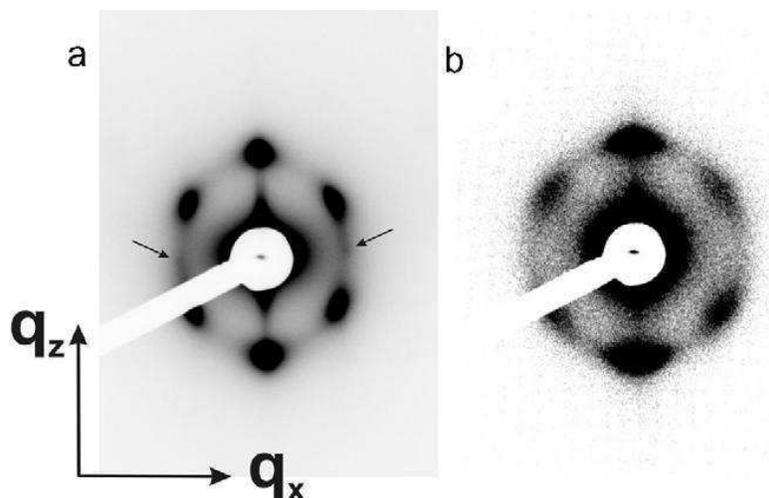


Figura 4.8: Patrones SAXS obtenidos en transmisión a 3° de films delgados de (a) Pt mesoporoso y (b) Pt₆₅/Ru₃₅ mesoporoso depositados sobre láminas de vidrio recubiertas de oro. Las flechas en (a) indican las señales correspondientes a las reflexiones en el plano [1 1 0] de una mesofase cubica Im3m.

Además del patrón p6m, se pueden observar dos puntos débiles en $q_z = 0$, que son característicos de reflexiones en el plano una red cúbica Im3m [24,25]. La presencia de estos puntos podría ser indicativa de una mezcla de mesofases hexagonal y cúbica, o fases intermedias, lo cual es debido a su relación epitaxial [26-28]. La presencia de dominios similares al cúbico 3D pueden facilitar el transporte de masa, ya que permitiría que exista una interconexión entre los poros, que son principalmente paralelos a la superficie del sustrato. Sin embargo, debido a la baja intensidad en los spots correspondientes a los dominios 3D, consideramos este no sería un efecto importante en nuestros catalizadores.

Las muestras Pt/Ru presentan una mesoestructura puramente hexagonal con un parámetro de celda $a = 11,6 \pm 0,1$ nm, y una ligera distorsión a lo largo de la dirección z del 5% (Figura 4.8b). Aunque en ambos casos, platino y aleación de Pt/Ru mesoporosos sintetizados vía Pluronic F127[®], se obtiene una mesofase hexagonal 2D con poros cilíndricos paralelos a la superficie. Tres factores pueden contribuir al transporte de masa en la dirección normal al electrodo:

(a) la presencia de materiales anfífilicos con plantilla de copolímero bloque con micro-porosidad residual debido a la fuerte interacción entre el bloque de PEO y las paredes inorgánicas que mejora el transporte de moléculas [29].

(b) la presencia de canales mesoporos no mono-orientados, con una textura similar a mosaico; defectos localizados en los límites entre los dominios con diferentes orientaciones de poro en el plano, que permite cierta accesibilidad al electrodo [30].

(c) la presencia de algunos dominios cúbicos (como en la muestra pura de Pt).

Microscopía de efecto túnel:

El análisis STM se llevó a cabo con el objetivo de elucidar la estructura de los electrodepósitos a escala nanométrica. En la Figura 4.9 se observa que la estructura de los catalizadores, tanto de Pt, como de aleaciones de Pt/Ru, está formada por una matriz de esferas resultantes en una disposición hexagonal de poros [35]. Las vistas en corte, a la izquierda de las imágenes STM, indican que el tamaño de partícula (que conforman la pared interporo) es de aproximadamente 9 nm, y considerando una disposición hexagonal, se espera que el tamaño de los poros sea del mismo orden de tamaño de partícula, que es comparable al espesor esperado para la pared interporo (de acuerdo con las medidas de SAXS y FESEM). Todos los catalizadores muestran estructuras similares a la mostrada en la Figura 4.9.

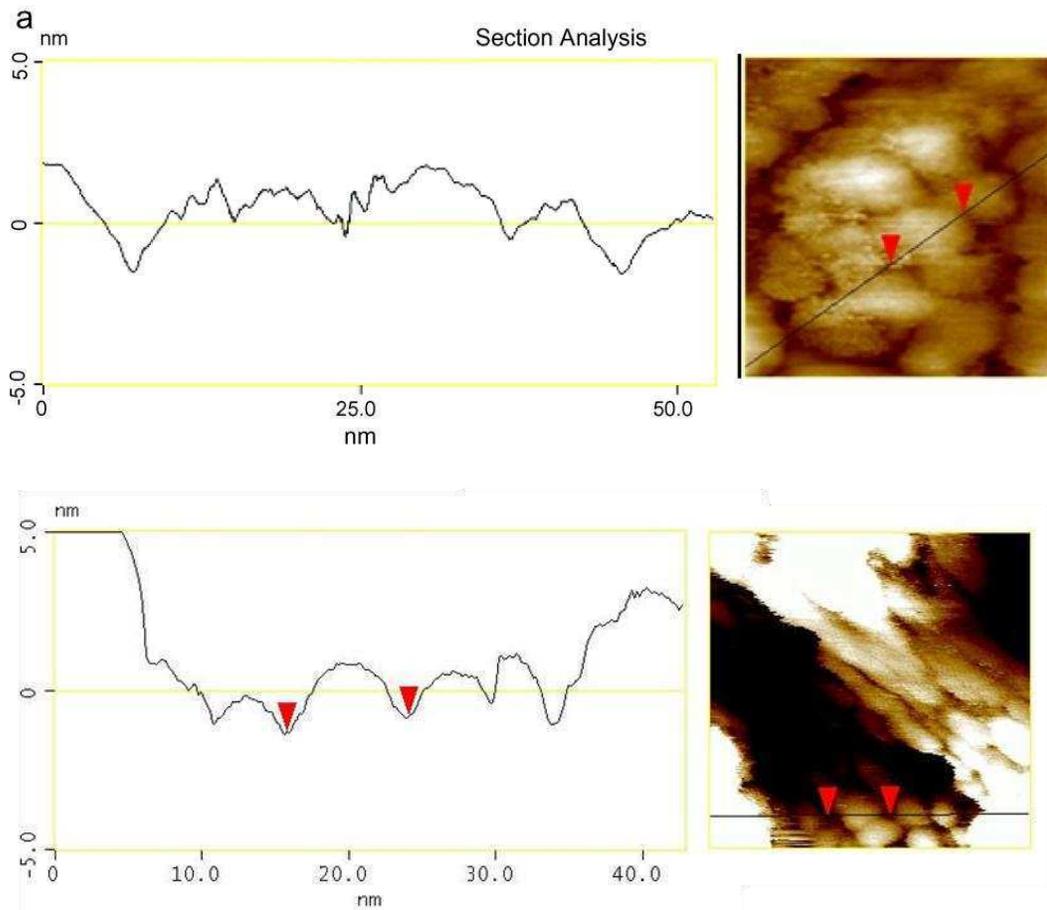


Figura 4.9: Imagen STM (50x50x10) nm de: a) catalizador mesoporoso de Pt electrodepositado. b) Catalizador mesoporoso de aleación Pt₆₅Ru₃₅. Ambas imágenes presentadas junto a un corte transversal donde se muestra su estructura de esferas.

Se observa en la Figura 4.10 una representación esquemática a escala del corte transversal de la capa de catalizador, con los tamaños de poro y de partícula (pared interporo) obtenidos por medio de las medidas de SAXS, FESEM y STM antes presentadas. En esta representación 2D la línea roja indica la estructura de poros hexagonales, y se puede observar que las paredes interporo están formadas por partículas (pared interporo) de tamaño similar al diámetro de poro. En esta estructura se observa un poro en cada vértice del hexágono, y uno en el centro.

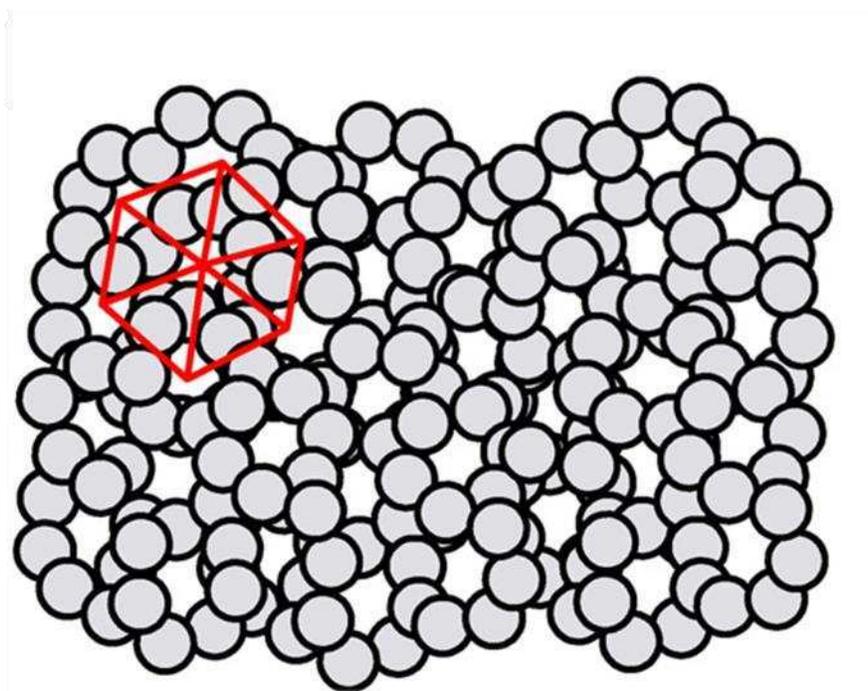


Figura 4.10: Vista esquemática del corte transversal de la capa de catalizador, mostrando el arreglo hexagonal de poros (línea roja) y las paredes interporo formadas por nanoesferas como las mostradas en la Figura 4.9.

Difracción de rayos X:

Los difractogramas de rayos X del catalizador mesoporoso de Pt se muestran en la Figura 4.11. Se observan picos típicos de las nanopartículas metálicas que forman las paredes de los poros. El parámetro de celda de Pt obtenido fue de $3,92 \pm 0,01 \text{ \AA}$, en buen acuerdo con valores de bibliografía [31]. Se calculó un tamaño medio de cristal de $9 \pm 1 \text{ nm}$ usando la ecuación de Scherrer [32-34], lo cual es consistente con las mediciones de STM.

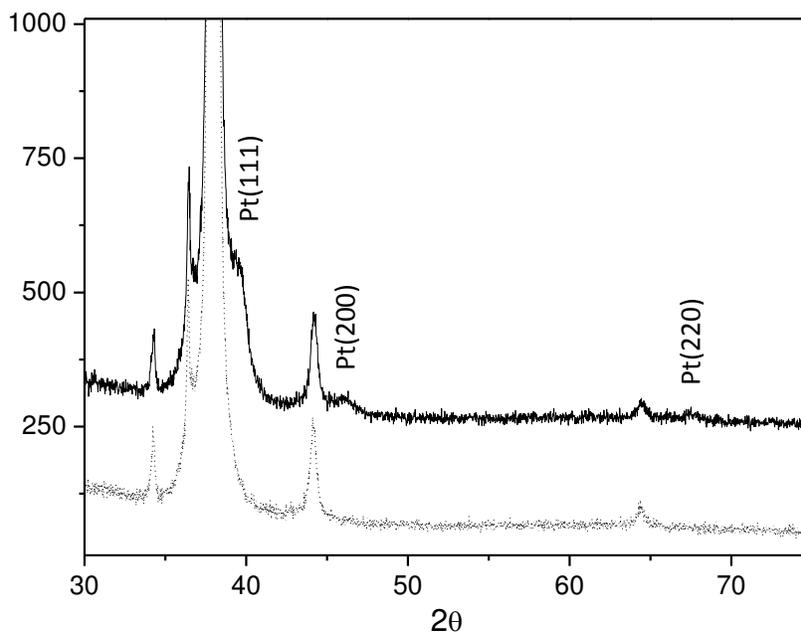


Figura 4.11: Patrones XRD de Pt mesoporoso depositado sobre sustratos de oro (línea llena) y oro sin catalizador (línea punteada).

Se midieron los difractogramas de rayos X de diferentes catalizadores de aleaciones de Pt/Ru mesoporosos. Los parámetros de celda de las aleaciones y el tamaño medio de los cristales, calculados a partir de la ecuación de Scherrer [32-34], se presentan en la Tabla 4.3. Los parámetros obtenidos están en buen acuerdo con la literatura para aleaciones con composiciones de Pt/Ru similares, aunque en literatura no se presentan datos para todas las composiciones sintetizadas en este trabajo [31,35].

Tabla 4.3: Parámetros de red, y tamaño de partícula (pared interporo) obtenidos mediante la ecuación de Scherrer y grado de aleación calculado para las aleaciones de Pt/Ru.

Catalizador	Parámetro / Å	Tamaño de partícula / nm	Grado de Aleación	REF
Pt₆₅Ru₃₅	3,8994	7 ± 1	17	este trabajo
Pt₈₅Ru₁₅	3,90962	8 ± 1	9	este trabajo
Pt₉₇Ru₀₃	3,90171	5 ± 1	15	este trabajo
Pt₅₀Ru₅₀	3,8993		13,1	35
Pt₅₀Ru₅₀	3,8998		12,7	35
Pt₇₂Ru₂₈	3,891			31
Pt₆₅Ru₃₅	3,881			31

Los tamaños medios de cristal son consistentes con las mediciones STM. El grado de aleación se calculó siguiendo el método descrito por Antolini et al. [36,37]. Los grados de aleación obtenidos para los catalizadores de Pt/Ru se presentan en la Tabla 4.3. Los valores obtenidos son consistentes con los de la literatura [35,37].

4. Conclusiones de la caracterización estructural.

Se consiguió sintetizar catalizadores mesoporosos a través de electrodeposición utilizando como nanomolde el copolímero bloque comercial Pluronic F127[®]. Se sintetizaron catalizadores de Pt puro, y cuatro aleaciones de Pt/Ru con concentración creciente de Ru. Existe una clara diferencia entre las concentraciones de Pt y Ru utilizadas en las mezclas de electrodeposición y las concentraciones obtenidas en las aleaciones sintetizadas. Se evidencia que y tal como se discute en el **Capítulo 4 (Sección 3.2.1)**, el Pt tiene mayor tendencia a electrodepositarse que el Ru, lo cual puede verse en las composiciones obtenidas por EDX y XPS.

Los catalizadores obtenidos muestran una estructura reproducible. La utilización del Pluronic F127[®], a temperatura ambiente, permite la reutilización de la mezcla de electrodeposición hasta 6 veces, lo cual facilita tanto la obtención de muestras para realizar los análisis, como también aumenta la eficiencia en el uso de los precursores metálicos.

Se analizaron diferentes condiciones de electrodeposición y se seleccionaron las apropiadas para el tipo de catalizador que se busca sintetizar.

En los próximos capítulos se presentarán los resultados de la caracterización electroquímica de estos catalizadores tanto para la electroreducción de oxígeno en cátodos, como para la electrooxidación de metanol en ánodos de mini celdas de combustibles de metanol directo.

-
- [1] Alexandridis, P., Hatton, T.A.; (1995) *Colloid Surf. A*, 96, 1.
 - [2] Wanka, G., Hoffmann, H., Ulbricht, W.; (1994) *Macromolecules*, 27, 4145.
 - [3] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D.; (1998) *Science*, 279, 548.
 - [4] Zhao, D.Y., Huo, Q.S., Feng, J.L., Chmelka, B.F., Stucky, G.D.; (1998) *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024.
 - [5] Zhao, D.Y., Sun, J.Y., Li, Q.Z., Stucky, G.D.; (2000) *Chem. Mater.*, 12, 275.
 - [6] Zhang, F.Q., Yan, Y., Yang, H.F., Meng, Y., Yu, C.Z., Tu, B., Zhao, D.Y.; (2005) *J. Phys. Chem. B*, 109, 8723.
 - [7] Yu, C.Z., Fan, J., Tian, B.Z., Zhao, D.Y., Stucky, G.D.; (2002) *Adv. Mater.*, 14, 1742.

-
- [8] Huang, L., Wang, H., Wang, Z., Mitra, A., Zhao, D., Yan, Y.; (2002) *Chem. Mater.*, 14, 876.
- [9] Van der Voort, P., Benjelloun, M., Vansant, E.F.; (2002) *J. Phys. Chem. B*, 106, 9027.
- [10] Takai, A., Saida, T., Sugimoto, W., Wang, L., Yamauchi, Y., Kuroda, K.; (2009) *Chem. Mater.*, 21, 3414.
- [11] Jiang, J., Kucernak, A.; (2004) *Chem. Mater.*, 16, 1362.
- [12] Knutson, T.L., Bollinger, M.L., Smyrl, W.H.; (2008) *J. Electrochem. Soc.*, 155, F17.
- [13] Attard, G.S., Leclerc, S.A.A., Maniguet, S., Russell, A.E., Nandhakumar, I., Bartlett, P.N.; (2001) *Chem. Mater.*, 13, 1444.
- [14] Lizcano-Valbuena, W., Paganin, V.A., Leite, C.A.P., Galembeck, F., Gonzalez, E.R.; (2003) *Electrochim. Acta*, 48, 3869.
- [15] Lin, M.L., Huang, C.C., Lo, M.Y., Mou, C.Y.; (2008) *J. Phys. Chem. C*, 112, 867.
- [16] Guo, J.W., Zhao, T.S., Prabhuram, J., Chen, R., Wong, C.W.; (2005) *Electrochim. Acta*, 51, 754.
- [17] Duarte, M.M.E., Pilla, A.S., Sieben, J.M., Mayer, C.E.; (2006) *Electrochem. Commun.*, 8, 159.
- [18] Kawamura, Y.L., Sakka, T., Ogata, Y.H.; (2005) *J. Electrochem. Soc.*, 152, C701.
- [19] Khelladi M.R., Mentar L., Azizi A., Sahari A., Kahoul A.; (2009) *Mater. Chem. Phys.*, 115, 385.
- [20] Lai, Y., Liu, F., Li, J., Zhang, Z., Liu, Y.; (2010) *J. Electroanal. Chem.*, 639, 187.
- [21] Lewera, A., Zhou, W.P., Vericat, C., Chung, J.H., Haasch, R., Wieckowski, A., Bagus, P.S.; (2006) *Electrochim. Acta*, 51, 3950.
- [22] Shukla, A.K., Neergat, M., Bera, P., Jayaram, V., Hegde, M.S.; (2001) *J. Electroanal. Chem.*, 504, 111.
- [23] Klotz, M., Albouy, P.A., Ayrat, A., Menager, C., Grosso, D., Van der Lee, A., Cabuil, V., Babonneau, F., Guizard, C.; (2000) *Chem. Mater.*, 12, 1721.
- [24] Soler-Illia, G.J., Crepaldi, E.L., Grosso, D., Durand, D., Sanchez, C.; (2002) *Chem. Commun.*, 2298.
- [25] Crepaldi, E.L., Soler-Illia, G.J.A.A., Grosso, D., Ribot, F., Cagnol, F., Sanchez, C.; (2003) *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9770.
- [26] Ivanova, R., Alexandridis, P., Lindmann, B.; (2001) *Colloid Surf. A*, 185, 41–53.
- [27] Qi, S., Wang, Z.G.; (1998) *Polymer*, 19, 4639.
- [28] Clerc, M., Levelut, A.M., Sadoc, J.F.; (1991) *J. Phys. II France*, 1, 1263.
- [29] Soler-Illia, G.J.A.A., Crepaldi, E.L., Grosso, D., Sanchez, C.; (2003) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8, 109.
- [30] Etienne, M., Quach, A., Grosso, D., Nicole, L., Sanchez, C., Walcarius, A.; (2007) *Chem. Mater.*, 19, 844.
- [31] Arico, A.S., Antonucci, P.L., Modica, E., Baglio, V., Kim, H., Antonucci, V.; (2002) *Electrochim. Acta*, 47, 3723.

- [32] Li, W.Z., Zhou, W.Z., Li, H.Q., Zhou, Z.H., Zhou, B., Sun, G.Q., Xin, Q.; (2004) *Electrochimica Acta*, 49, 1045.
- [33] Tian, Z.Q., Jiang, S.P., Liang, Y.M., Shen, P.K.; (2006) *J. Phys. Chem. B*, 110, 5343.
- [34] Hou, Z., Yi, B., Yu, H., Lin, Z., Zhang, H.J.; (2003) *J. Power Sources*, 123, 116.
- [35] Ma, L., Liu, C., Liao, J., Lu, T., Xing, W., Zhang, J.; (2009) *Electrochim. Acta*, 54, 7274.
- [36] Antolini, E., Cardellini, F.; (2001) *J. Alloys Compd.*, 315, 118.
- [37] Antolini, E., Giorgi, L., Cardellini, F., Passalacqua, E.; (2001) *J. Solid State Electrochem.*, 5, 131.

Capítulo 5

**Catalizador de Platino mesoporoso vía nanomolde
Pluronic F127[®]**

Caracterización Electroquímica

Reacción de Reducción de Oxígeno

Reacción de Oxidación de Metanol

Caracterización Electroquímica. Catalizador de Platino mesoporoso vía Pluronic F127[®]

1. Objetivos.

1. Caracterizar electroquímicamente el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía electrodeposición con Pluronic F127[®] en relación a la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).
2. Estudiar el comportamiento de este catalizador mesoporoso como posible candidato a cátodo de mini celdas de combustible de metanol directo.
3. Caracterizar electroquímicamente el catalizador en relación a la reacción de oxidación de metanol (ROM), el cual podría llegar a la superficie del catalizador de platino mesoporoso como resultado del crossover de metanol a través de la membrana de intercambio protónico.

2. Introducción.

En ésta sección se describen los experimentos realizados con el objetivo de caracterizar electroquímicamente el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía electrodeposición con Pluronic F127[®] respecto a la reacción de reducción de oxígeno

La RRO ha sido ampliamente estudiada en relación a su rol como proceso determinante en la conversión electroquímica en celdas de combustible PEM [1-5]. El mecanismo de reacción en medio ácido y básico ha sido ampliamente investigado [6,7] y se ha analizado el efecto de numerosos parámetros, tales como el pH [6,7], pre-tratamiento del electrodo [6], tipo de electrolitos [6-9], concentración de electrolito [9,10], planos cristalinos expuestos en el catalizador [11,12], y el tamaño de la partícula [13].

En la literatura se han reportado diferentes mecanismos para la electro-reducción de oxígeno sobre catalizadores de platino, la mayoría de ellos mostrando la producción paralela de H₂O y H₂O₂ [14-16]. A pesar de que la RRO es un proceso de transferencia de carga multi-electrónico que podría proceder por diversos mecanismos, puede ser analizado sobre la base de un modelo simple como el propuesto por Damjanovic et al [14]. Este modelo establece que la RRO en solución acuosa puede ocurrir por un mecanismo de dos vías indicadas en el Esquema 1.2.

La eficiencia del catalizador hacia la formación de H₂O₂ (o H₂O) se puede cuantificar empleando técnicas de electrodo de disco rotante (Rotating Disk Electrode,

RDE) y de anillo/disco rotante (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE) [17-19]. Para la aplicación de estas técnicas se deben suponer tres condiciones: (i) la ausencia de la descomposición catalítica de H_2O_2 , (ii) que el equilibrio de adsorción/desorción de H_2O_2 se alcanza rápidamente, (iii) que la constante de velocidad para la oxidación de H_2O_2 (k_2) es despreciable. La lentitud de la RRO es una de las principales causas de que las celdas de combustible tipo PEM no alcancen una mayor eficiencia. En las celdas de combustible de metanol directo PEM existe también el problema del crossover de metanol desde el ánodo al cátodo, que produce una disminución en el rendimiento de las celdas debido a la corriente parasitaria de oxidación y el bloqueo de sitios catalíticos debido a la formación de CO [20-22].

Las nanopartículas de Pt exhiben diferentes planos cristalográficos expuestos dependiendo de sus tamaños [23], y la comprensión de la relación estructura/actividad catalítica de catalizadores de Pt mesoporoso es un factor clave en el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor actividad y un mejor aprovechamiento del metal.

La investigación en materiales para electro-catálisis comúnmente se centra en reducir la carga de metal noble con la adición de un segundo o tercer metal en la forma de una aleación. La adición de metales de transición tales como Fe, Ni, Co, Ru, etc. fueron exploradas como alternativas, tanto para reducir el uso de metales nobles como para aumentar la actividad electro-catalítica del platino [24-26], pero estos metales son muy inestables bajo el entorno altamente oxidante de un cátodo DMFC con electrolito ácido. Aunque han sido probadas un gran número de aleaciones binarias y ternarias [19,27-29], el Pt metálico actualmente es el electro-catalizador catódico más ampliamente utilizado en celdas de combustible alimentadas con aire u oxígeno [30,31].

Los métodos utilizados para obtener estructuras con planos cristalinos relativamente bien definidos son generalmente caros y se obtienen estructuras con baja área electroquímica. El uso de copolímeros de bloque permite la obtención de estructuras mesoporosas bien definidas, y con tamaños de partículas (que conforman la pared interporo) monodispersos, en una forma simple y reproducible, lo que lleva a mejores propiedades catalíticas, tales como velocidades de envenenamiento más bajas y mayores eficiencias de conversión de O_2 a H_2O (o de metanol a CO_2) que los catalizadores nanoparticulados, lo que podría ser incluso aumentado por la adición de un segundo o tercer metal [32].

3. Experimental.

3.1. Caracterización electroquímica de catalizadores mesoporosos vía Pluronic F127[®].

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la caracterización electroquímica respecto a la electroreducción de oxígeno complementaria a los resultados de caracterización estructural presentados en el **Capítulo 4**. Para estos análisis se utilizó el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía Pluronic F127[®].

Área electroquímica. Adsorción/desorción de H₂.

El catalizador exhibe picos de adsorción/desorción de H₂ bien definidos en la región de potencial de 0 a 300 mV (vs. RHE), después de 10 ciclos entre 0 y 950 mV (vs. RHE) a 100 mV s⁻¹ (Figura 5.1).

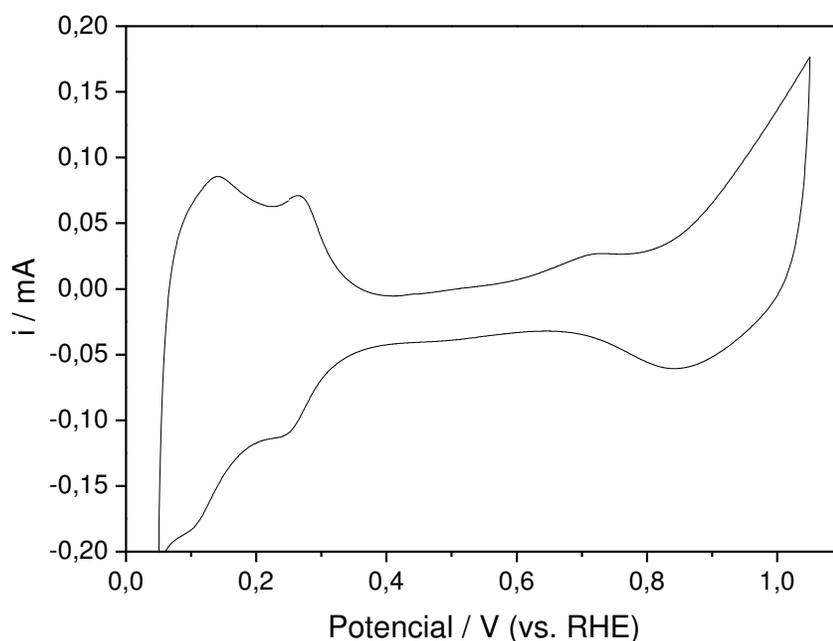


Figura 5.1: Voltamperometría cíclica de platino mesoporoso en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C.

Las áreas superficiales electroquímicamente activas (H-ECSA) de los catalizadores se calcularon utilizando la carga integrada de adsorción / desorción de H₂, y para todos los electrodos utilizados en el presente trabajo (RRO y experimentos MOR) los valores obtenidos estuvieron en el rango 23-25 m²·g⁻¹.

Análisis de reacción de reducción de oxígeno por electrodo de disco rotante.

El análisis de la actividad de los catalizadores mesoporosos de platino hacia la RRO se llevó a cabo a través de las técnicas de electrodo de disco rotante y anillo/disco rotante, como se describe en el **Capítulo 2 (Sección 5.1)**.

La Figura 5.2 muestra un conjunto de curvas de densidad corriente vs. potencial obtenidas por RDE, en solución de H_2SO_4 0,5 M saturada con O_2 a 20 °C. Estas exhiben zonas de corrientes bien definidas con control cinético por transferencia de carga, control mixto difusional/cinético, y corrientes limitada por difusión. Un comportamiento similar se observó para las curvas de densidad de corriente vs. potencial medido a otras temperaturas.

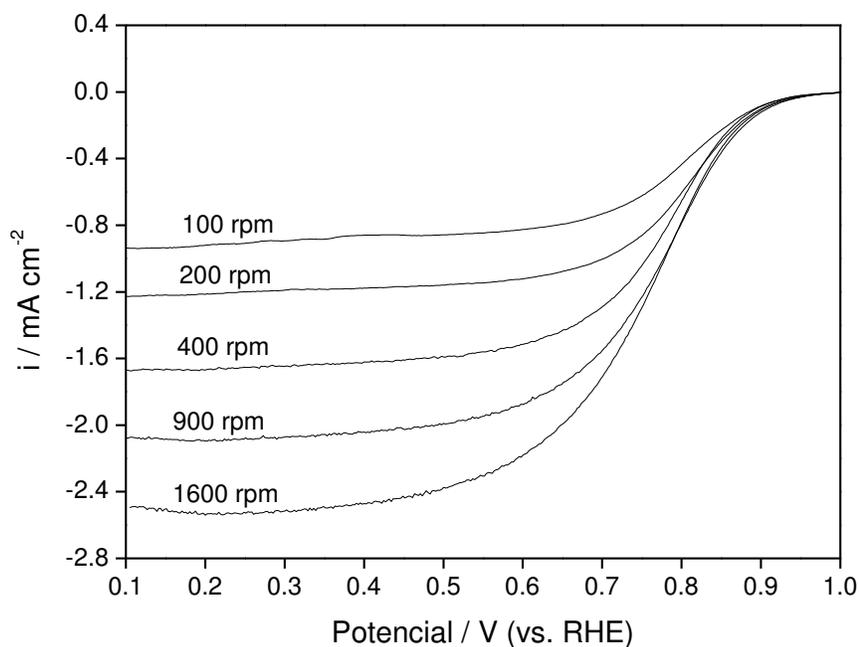


Figura 5.2: Curvas corriente potencial obtenidas en H_2SO_4 0,5 M para RRO en platino mesoporoso a diferentes velocidades de rotación.

Las pendientes de las curvas de KL (no mostradas) nos permiten calcular el número de electrones que participan en la RRO. La pendiente teórica calculada fue de $9,41 \times 10^{-2} \text{ mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{rpm}^{1/2}$ (teniendo en cuenta un proceso de 4 electrones), mientras que la pendiente experimental observada para Pt mesoporoso es aproximadamente de $9,45 \times 10^{-2} \text{ mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{rpm}^{1/2}$ (medido a 25 °C). Esta pendiente de KL permite obtener un número de electrones de 3,98 (considerando un coeficiente de transferencia de $\alpha = 0,5$) que lleva a la conclusión de que la RRO en catalizador mesoporoso de Pt procede directamente a la formación de H_2O con la transferencia de carga de 4 electrones. Vamos a validar ésta

conclusión mediante el análisis RRDE, resultados que serán mostrados en la siguiente sección.

Los análisis de Tafel también se realizaron a temperaturas entre 20 y 40 °C, con el fin de obtener información del mecanismo de reducción de O₂ sobre Pt mesoporoso a través de la pendiente de Tafel (b) y la densidad de corriente de intercambio (j₀). Comúnmente, los gráficos de Tafel para la RRO en electrodos de platino muestran diferentes pendientes bien definidas, dependiendo de si se miden a bajas o altas densidades de corriente.

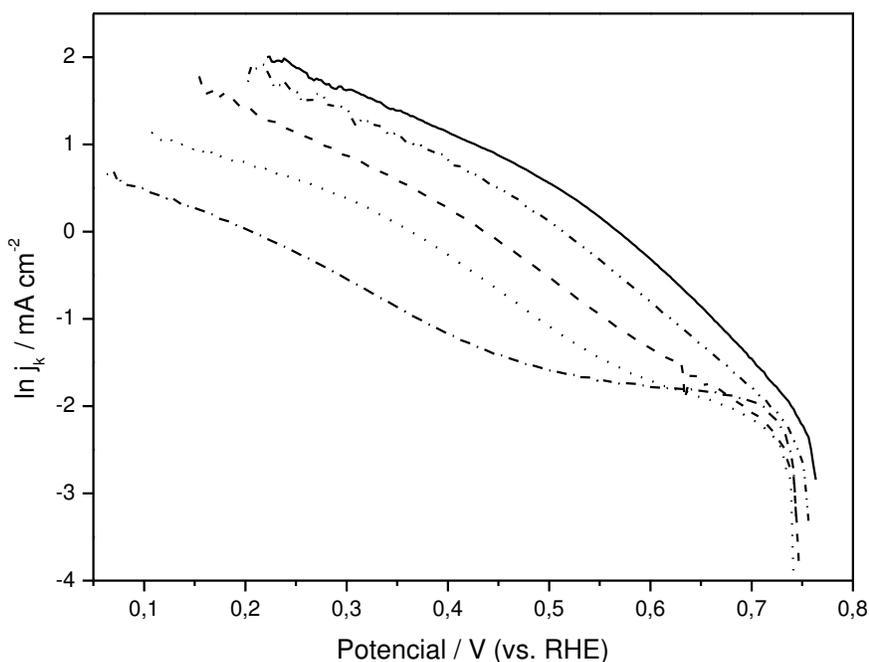


Figura 5.3: Curvas de Tafel para platino mesoporoso medidas a diferentes temperaturas; 20 °C (—), 25 °C (— · —), 30 °C (— — —), 35 °C (· · ·) y 40 °C (— — —).

En la Figura 5.3 se muestran las curvas de Tafel para platino mesoporoso medidas a diferentes temperaturas. Puede verse como la pendiente a altas densidades de corriente (relacionada con la transferencia de 2 e⁻) es constante con la temperatura, mostrando que no existe un cambio en el mecanismo de reacción a altas densidades de corriente. Se realizó el análisis de los parámetros de Tafel a bajas densidades de corriente (relacionadas con la transferencia de 4 e⁻) cuyos valores se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Parámetros de Tafel de la RRO sobre platino mesoporoso en solución de H₂SO₄ 0,5 M.

Temperatura / °C	j ₀ / mA·cm ⁻²	b / mV·dec ⁻¹
20	2,8x10 ⁻⁵	-95
25	1,2x10 ⁻⁴	-106
30	4,1x10 ⁻⁴	-121
35	6,3x10 ⁻⁴	-124
40	2,6x10 ⁻³	-152

La densidad de cambio corriente de intercambio, j₀, obtenida extrapolando el ln(j_k) a sobre-potencial cero, se evaluó en función de la temperatura, teniendo en consideración el potencial de electrodo reversible de oxígeno, E_r, a cada temperatura. La dependencia de E_r con la temperatura se evaluó utilizando la ecuación de Nernst, $E_r = -\Delta G_{(H_2/O_2)}^0 / 2F$ con la siguiente dependencia de la temperatura [33] con $\Delta G_{(H_2/O_2)}^0$:

$$\Delta G_{(H_2/O_2)}^0 (\text{Jmol}^{-1}) = -296,658 - 33.6T \ln T + 389.8T \quad (1)$$

Como puede verse en la Tabla 5.1, ambos, b y j₀, varían con la temperatura. El comportamiento de b es consistente con un posible cambio en el mecanismo de reacción con la temperatura [34,35], lo que podría ser causado por cambios en la geometría de adsorción de especies oxigenadas sobre la superficie del catalizador [16], dando lugar a una variación en el rendimiento de H₂O₂ [16]. El aumento de j₀ con la temperatura, ha sido ampliamente reportado en la literatura [18,19].

Análisis de la reacción de reducción de oxígeno por electrodo de anillo/disco rotante.

El análisis RRDE nos permite calcular el porcentaje de H₂O₂ generado durante la reducción de O₂, a través del Camino 2 mostrado en el Esquema 1.2, utilizando la ecuación [36]:

$$\% H_2O_2 = \frac{200I_R / N}{I_D + I_R / N} \quad (2)$$

donde N es la eficiencia de recolección experimental que corresponde a la relación de I_R/I_D (N = 0,18). El procedimiento para la obtención de N fue el descrito en el **Capítulo 2 (Sección 5.1)**.

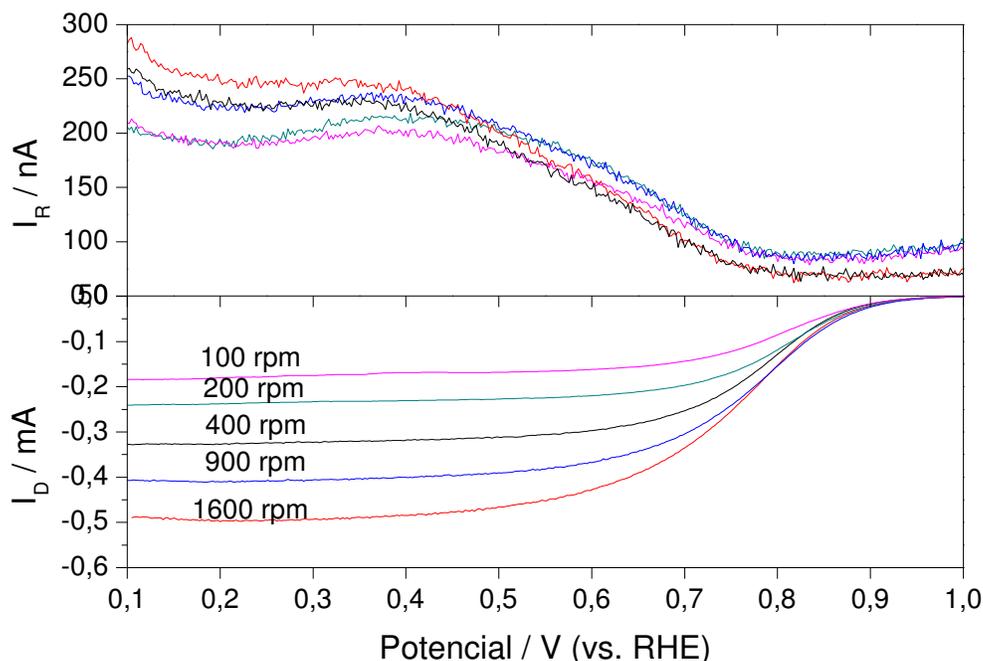


Figura 5.4: Curvas de polarización medidas a diferentes velocidades de rotación para la RRO en disco de platino mesoporoso. Anillo de platino a un potencial de 1,4 V (vs. RHE). Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

En la Figura 5.4 se muestran las corrientes de disco y de anillo vs. potencial de disco obtenido en experimentos RRDE para el catalizador de Pt mesoporoso. El comportamiento electroquímico de las corrientes de anillo, asociadas con la oxidación de H_2O_2 , dependen de la velocidad de rotación a los diferentes potenciales analizados.

De acuerdo con Damjanovic et al. [14] la relación entre las corrientes de disco y de anillo proporciona información sobre la influencia de los diferentes caminos de reacción en el mecanismo de reacción total.

El gráfico I_D/I_R vs. $\omega^{-1/2}$ (Figura 5.5), mostrando valores obtenidos a diferentes potenciales, parece validar un mecanismo en el que la formación de H_2O a través de la transferencia de 4 electrones, y por intermedio de H_2O_2 , a través de la transferencia consecutivas de 2 electrones, se producen simultáneamente como se explica en el **Capítulo 2 (Sección 5.1)**.

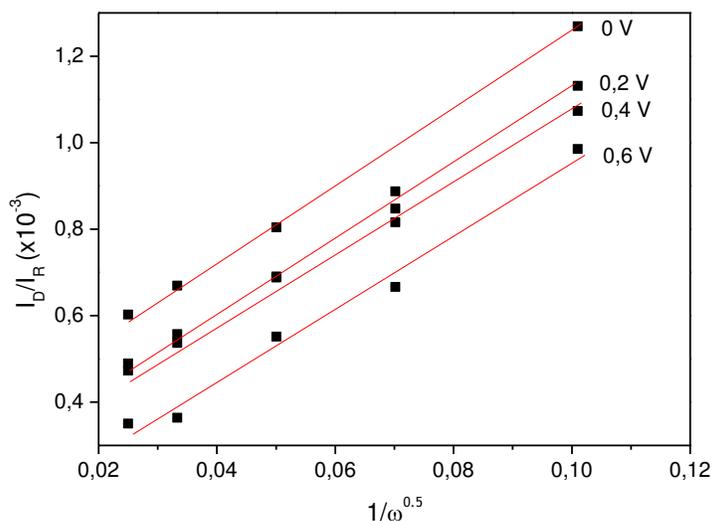


Figura 5.5: Gráfico de I_D/I_R vs $\omega^{-1/2}$.

Los porcentajes de H_2O_2 producidos en función del potencial de electrodo de disco a diferentes velocidades de rotación se muestran en la Figura 5.6 (medidos a 25 °C). La cantidad máxima de H_2O_2 , entre 0,5 y 1,4% dependiendo de la velocidad de rotación, se forma entre 0,35 – 0,45 V (vs. RHE). Este resultado indica que, a 25 °C, la RRO procede principalmente por la vía de 4 electrones para dar H_2O , con un rendimiento de ~ 99 %, pero, aunque la producción de H_2O_2 es baja, no es despreciable y presenta una clara dependencia del potencial aplicado.

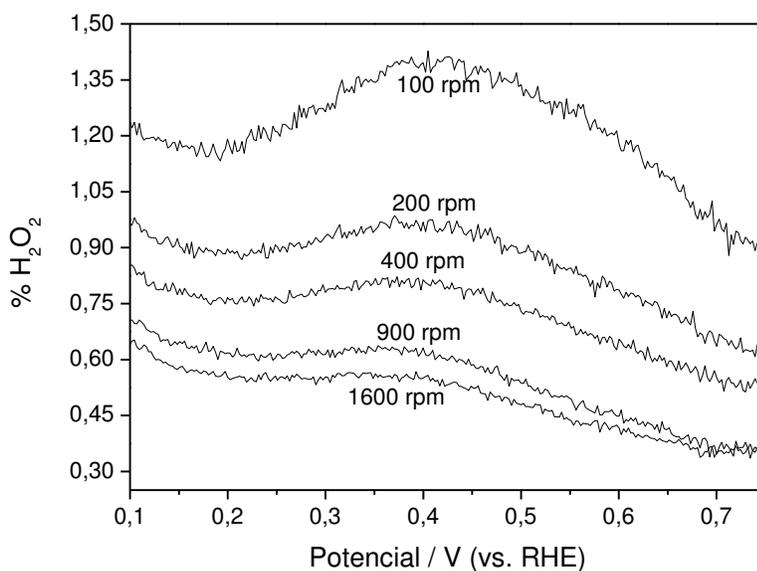


Figura 5.6: Porcentaje de H_2O_2 producido en función del potencial de disco a diferentes velocidades de rotación (25 °C).

En la Figura 5.7 se muestra que la eficiencia de producción de H_2O_2 aumenta al aumentar de la temperatura. Esto puede ser indicativo de un cambio en los parámetros cinéticos con la temperatura favoreciendo el Camino 2, donde se libera el H_2O_2 en la solución antes que la formación de H_2O se lleve a cabo.

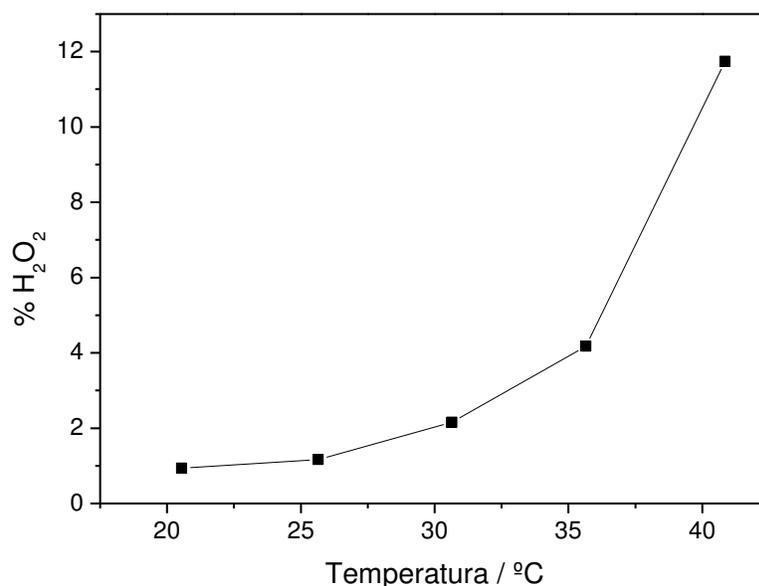


Figura 5.7: Porcentaje de H_2O_2 producido en función de la temperatura medido a 0,4 V (vs. RHE). Velocidad de rotación: 200 rpm.

Este cambio en los parámetros cinéticos es consistente con el cambio de pendiente de Tafel observado (ver Tabla 5.1). La variación en el rendimiento de H_2O_2 con la temperatura vuelve imposible el cálculo del coeficiente de transferencia, α , que si bien fue considerado 0,5 a 25 °C, su valor puede modificarse con la temperatura en valores tan amplios como 0,3 a 0,7. Esto se debe a que el cambio en n no puede ser desacoplado del coeficiente de transferencia, puesto que el cálculo coeficiente de transferencia requiere que el valor de n se mantenga constante con la temperatura.

Las eficiencias de conversión de la RRO hacia H_2O_2 informadas para diferentes tipos de catalizadores a 25 °C, 0,4 V, y a diferentes velocidades de rotación [37-41], se resumen en la Tabla 5.2.

Se puede observar que el catalizador de Pt mesoporoso sintetizado mediante electrodeposición usando Pluronic F127[®] muestra una menor producción de H₂O₂ en toda la gama de velocidades de rotación estudiadas.

Tabla 5.2: Comparación de las eficiencias de conversión de H₂O₂ (RRDE) y CO₂ (DEMS) de diferentes catalizadores. Todos los valores reportados fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, excepto [35] (20 mV s⁻¹) y a 25 °C, excepto los valores con (*), reportados a temperatura ambiente.

RRDE	Catalizador	rpm	% H ₂ O ₂	Ref	
	Mo-Ru-Se	100 - 1000	2,6 - 3	37	
	W-Se-Os(CO) _n	100 - 900	2,5 – 2,9	38	
	Pt/C (20% p/p)	2400	3 – 3,5	39	
	RuWSe	3500	2	40	
	RuMoSe	No informado	1,9	41	
	Pt Mesoporoso	100-1600	0,55 – 1,4	Este trabajo	
DEMS	Catalizador	Conc. CH ₃ OH /M	Flujo / mlmin ⁻¹	Ef. %	Ref
	Pt _{poly}	0,1 – 0,2	0,1 – 1,8	25,3–40,5	42*
	Pt _{poly} , Pt ₍₁₁₁₎ , Pt ₍₃₃₂₎	0,1	0,3	20 - 28	43
	Pt/C 40 % p/p	0,1 – 0,001	0,3	30 - 48	44*
	MPPt	1	0,4	31	35
	MPPt/Ru	1	0,4	20	35
	MPPt/Ru (decorado)	1	0,4	37	35
	Pt _{PC}	0,2	0,6	~20	45*
	Pt/C 50 % p/p Etek	0,2	0,6	~50	45*
	Pt/C 20 % p/p Etek	0,2	0,6	~35	45*
	Pt Mesoporoso	1	0,4	51	Este trabajo

Análisis de la reacción de oxidación de metanol por DEMS.

Se llevaron a cabo análisis de DEMS con el fin de analizar la eficiencia de la oxidación de metanol hacia el CO₂ en catalizador mesoporoso de Pt. Los experimentos fueron realizados tal como fueron descritos en el **Capítulo 2 (Sección 2.1)**. Se sabe que una baja eficiencia de conversión de metanol a CO₂ implica una gran producción de intermedios de reacción, como CO y HCOOH. Por otro lado, el CO se adsorbe fuertemente

sobre la superficie del electrodo, bloqueando los sitios catalíticos y disminuyendo la eficiencia del catalizador.

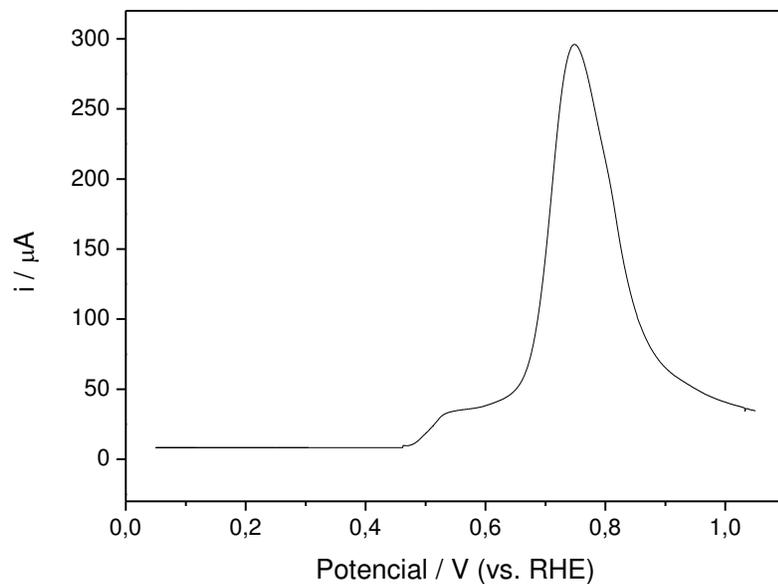


Figura 5.8: Voltamperometría cíclica anódica para la oxidación de CO_{ads} en platino mesoporoso.

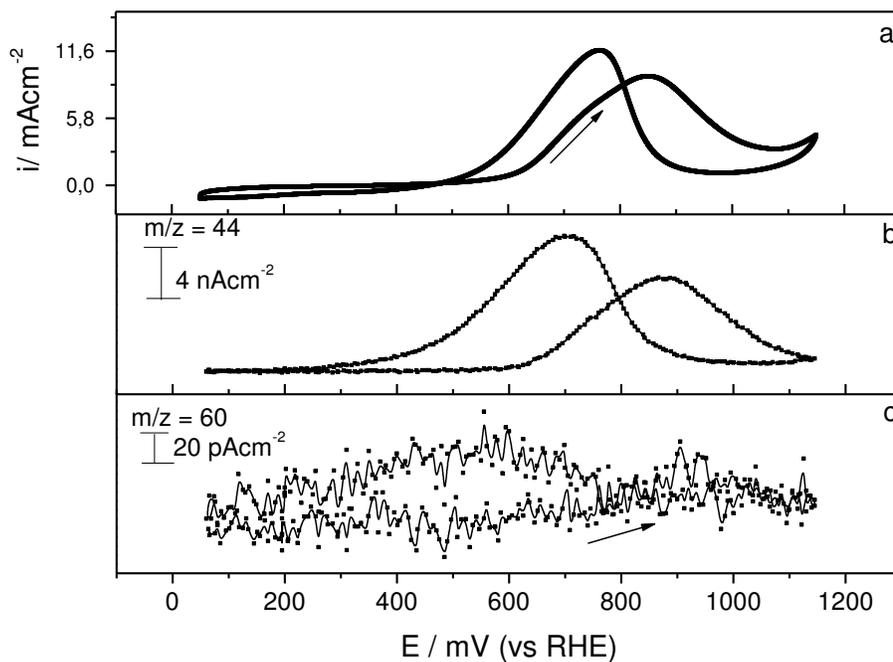


Figura 5.9: CV (a) y MSCVs para CO₂ (m/z = 44)(b) y HCO₂H (m/z = 60)(c) formado durante la electrooxidación de CH₃OH 1 M / H₂SO₄ 0,5 M en Pt₆₅Ru₃₅ a 25 °C. Velocidad de barrido: 5 mVs⁻¹.

En la Figura 5.8 se muestra un espectro de adsorción y redisolución (“stripping”) electroquímico de CO quimiosorbido, llevado a cabo con el fin de obtener la constante de celda ($K(44) = 2,5 \times 10^{-5}$), donde se puede observar un pico bien definido con un inicio a ~ 0,5 V (vs. RHE), el cual es un valor típico para Pt bajo estas condiciones. La Figura 5.9 muestra la CV para electrooxidación de metanol en solución de CH₃OH 1 M en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C, junto con las señales de masa correspondientes a CO₂ (m/z = 44) y ácido fórmico (analizado a través de la formación de metilformiato, m/z = 60) durante la electrooxidación de metanol a 25 °C.

Se obtuvo una eficiencia de conversión promedio de metanol a CO₂ del 51 % a partir de los barridos anódico y catódico. Este porcentaje es similar al obtenido por Wang et al. [45] para Pt/C (50 % p/p), bajo condiciones similares, y ~ 10 % más alto que el obtenido para Pt/C (20 % p/p). Además, la eficiencia obtenida es 10 a 20 % mayor que el reportado para catalizadores mesoporosos de Pt con un diámetro de poro más pequeño (2-3 nm) [46]. Esto indica que la oxidación del metanol es más eficiente en la superficie del catalizador mesoporoso obtenido a través de Pluronic F127[®] que en catalizadores de platino obtenidos usando Brij 56[®] como agente estructurante. Aunque no están claras las causas de esta elevada actividad superficial, es probable que una estructura de poros más abierta, tal como la que presenta el catalizador mesoporoso obtenido a través de Pluronic F127[®], permita un transporte de masa más eficiente, alterando el balance de productos/subproductos sobre la superficie del electrodo y permitiendo una mejor liberación del CO₂ generado. Los resultados para la eficiencia de conversión de metanol a CO₂ para diferentes tipos de catalizadores [35,42-45], son comparadas en la Tabla 5.2 con la eficiencia obtenida para el catalizador de Pt mesoporoso preparado en este trabajo.

Energía de Activación.

Las energías de activación para barridos anódico y catódico se calcularon utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln i = \text{const.} - E_a / RT$$

Para éste fin, se realizaron voltamperometrías cíclicas a 10 mVs⁻¹ entre 0 y 800 mV (vs. RHE) a diferentes temperaturas entre 5 °C a 45 °C con pasos de 5 °C. En la Figura 5.10 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para platino mesoporoso a diferentes temperaturas, a partir de los cuales se construyeron los gráficos de Arrhenius tomando las

corrientes obtenidas a diferentes potenciales (cada 25 mV), de modo de obtener la tendencia de las energías de activación con el potencial.

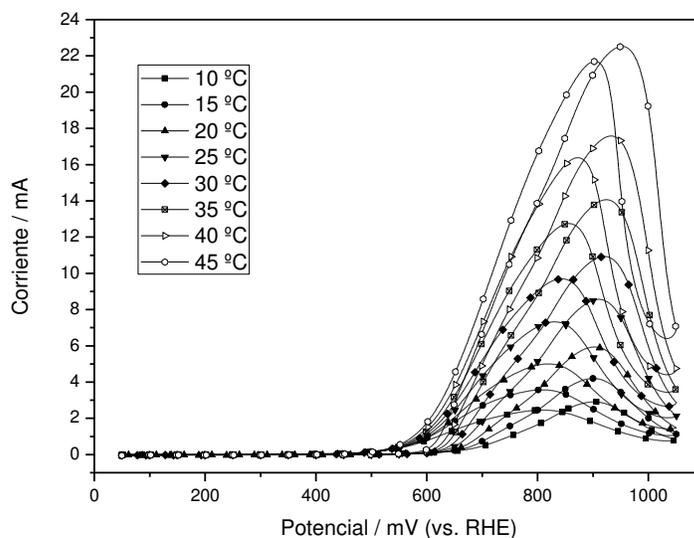


Figura 5.10: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para platino mesoporoso a diferentes temperaturas.

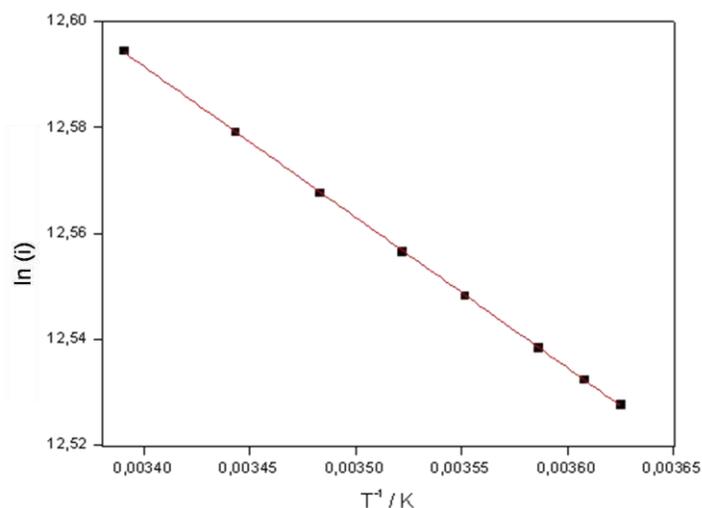


Figura 5.11: Gráfico de Arrhenius obtenido a un potencial de 800 mV (vs. RHE) durante el barrido anódico. Gráficos similares fueron obtenidos a intervalos de 25 mV para los barridos anódicos y catódicos.

Gráficos de Arrhenius (similares al mostrado en la Figura 5.11) fueron obtenidos separadamente para el barrido anódico y catódico a intervalos periódicos de 25 mV con el objetivo de analizar los cambios en la energía de activación dependiendo del proceso que ocurre a cada potencial.

La Figura 5.12 muestra las energías de activación dependientes de potencial correspondientes a los barridos anódicos y catódicos junto con una voltamperometría cíclica de ejemplo para Pt mesoporoso, con el objetivo de comparar la tendencia en las energías de activación con el comportamiento electroquímico del catalizador. Puede verse en la Figura 5.12, durante el barrido anódico, un claro aumento en la energía de activación con el potencial.

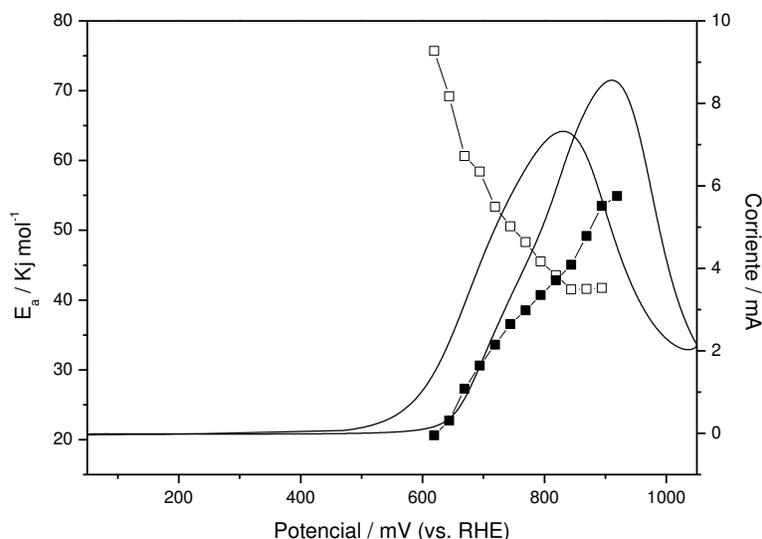


Figura 5.12: Energías de activación dependientes de potencial correspondientes a los barridos anódicos (-■-) y catódicos (-□-) para Pt mesoporoso junto con una voltamperometría cíclica de ejemplo (Línea llena).

4. Comparación de catalizadores de platino mesoporoso obtenidos vía Brij 56[®] y vía Pluronic F127[®].

En el caso del Pt mesoporoso, la respuesta cronoamperométrica muestra una disminución rápida de corriente en tiempos cortos que puede atribuirse al envenenamiento de la superficie del catalizador [47]. La tasa de decaimiento de corriente se convierte en exponencial en un tiempo más largo y se alcanza una actividad másica límite de $2,42 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (alcanzado en 120 min en CH_3OH 1 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) considerando el área geométrica del

electrodo, que es aproximadamente 5% mayor que la obtenida para el catalizador comercial de Pt/C (E-TEK) ($2,29 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$).

En la Figura 5.13 se muestra una comparación de los perfiles cronoamperométricos obtenidos (alcanzados en 10 min en CH_3OH 1 M a 600 mV vs. RHE y 25°C) para platino mesoporoso sintetizado utilizando como nanomolde Brij 56[®] y el Pluronic F127[®]. Puede verse como el decaimiento de la corriente es mucho más pronunciado en el catalizador obtenido vía Brij 56[®], mientras que tanto la actividad másica como la densidad de corriente (normalizada al área electroquímica) son mayores para el catalizador de platino obtenido vía Pluronic F127[®].

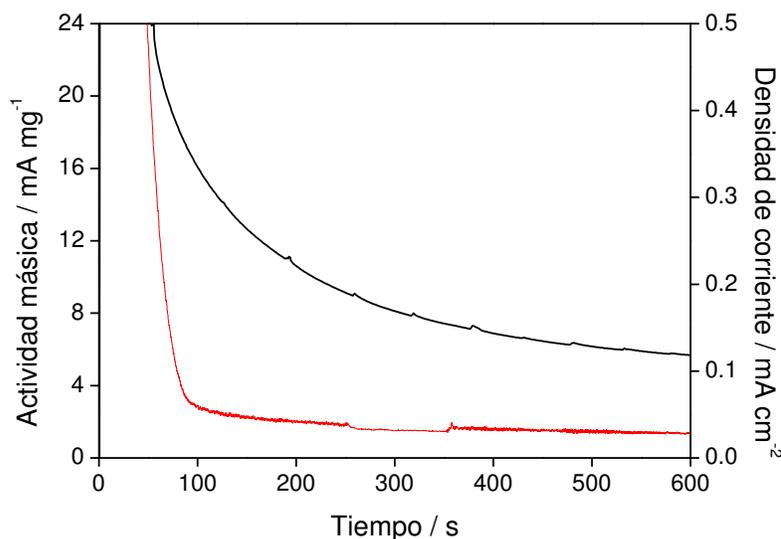


Figura 5.13: Comparación de las cronoamperometrías para un catalizador mesoporoso de platino obtenido vía nanomolde Brij 56[®] (---), y el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía nanomolde Pluronic F127[®] (---).

Recientemente, Takai y colaboradores [48] prepararon un catalizador mesoporoso de platino con una estructura hexagonal 2D con un diámetro de poro de 3 nm, utilizando un método de doble plantilla usando Brij 56[®] como plantilla meso-estructurante y membranas porosas de alúmina como plantilla estructurante de mayor tamaño. El catalizador obtenido exhibe una ECSA de $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y una actividad másica de $1,6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (alcanzado en 30 min en CH_3OH 1 M a 500 mV vs. RHE y 60°C). En contraste, nuestro catalizador de Pt mesoporoso tiene, a 25°C , una ECSA superior ($23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), y una actividad másica superior para la oxidación de metanol ($7,9 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ alcanzado en 30 min en CH_3OH 1 M a 600 mV vs. RHE y 25°C) que los reportados por Takai et al. [48], y que sería aún mayor si la comparación se llevara a cabo a la misma temperatura [49].

Por otra parte es necesario considerar las diferencias en las condiciones de caracterización. El menor potencial utilizado por Takai et al. (500 mV vs. RHE en comparación con los 600 mV vs. RHE utilizados en este trabajo) genera que la densidad de corriente obtenida sea menor a la que hubiera obtenido utilizando 600 mV vs. RHE. Además, la temperatura utilizada (60 °C) permite obtener densidades de corrientes mayores a las que obtendrían utilizando una temperatura de 25 °C (como la utilizada en este trabajo). Si bien estas diferencias en las condiciones de caracterización hace que la comparación cuantitativa no sea estrictamente correcta, existen muy pocos resultados de estos tipos de catalizadores de aleaciones de Pt/Ru mesoporosos por lo que la comparación, aunque no debe ser considerada estrictamente cuantitativa, sirve como un indicativo de las diferencias en las actividades de ambos catalizadores. La comparación de las áreas electroquímicas de los dos catalizadores ($20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el catalizador obtenido por Takai et al y $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el catalizador obtenido vía Pluronic F127[®] en este trabajo), indica que, un catalizador con un tamaño de poro de 2,5 - 3 nm, el cual debería presentar un área electroquímicamente activa mayor a un catalizador con tamaño de poro mayor (debido a que está formado por partículas (que conforman la pared interporo) de menor tamaño) presenta un área similar a la obtenida vía Pluronic F127[®] con poros de ~ 10 nm. Esto puede deberse a que, en el catalizador sintetizado por Takai et al., no toda el área es electroquímicamente accesible.

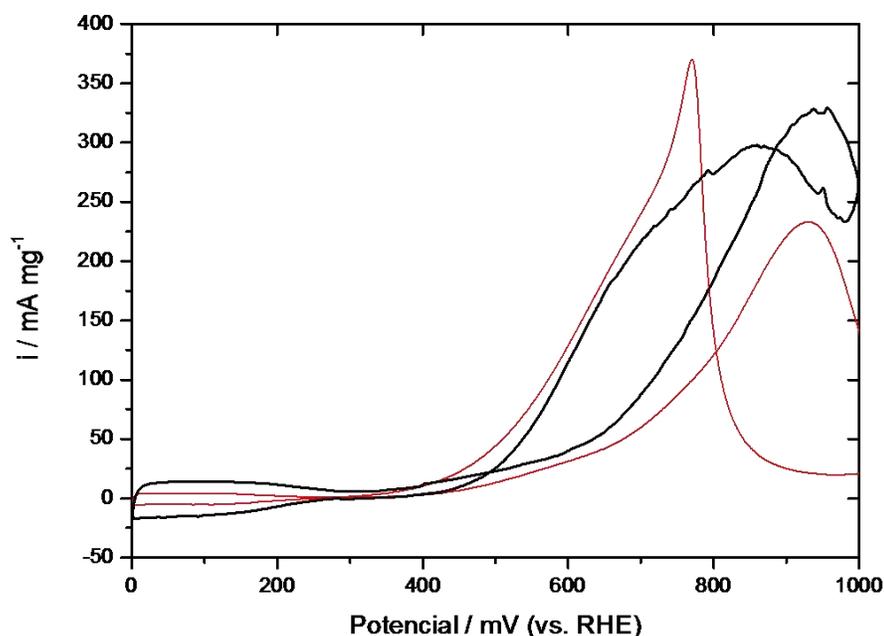


Figura 5.14: Comparación de las voltamperometrías cíclicas para un catalizador mesoporoso de platino obtenido vía nanomolde Brij 56[®] (---), y el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía nanomolde Pluronic F127[®] (---).

En la Figura 5.14 se muestra una comparación de las voltamperometrías cíclicas obtenidas para dos catalizadores mesoporosos de platino, uno obtenido vía nanomolde Brij 56[®] (presentado en el **Capítulo 3**) y el catalizador de platino mesoporoso obtenido vía nanomolde Pluronic F127[®]. El catalizador obtenido vía Brij 56[®] presenta un área H-ECSA de 27 m²·g⁻¹, mientras que el obtenido vía Pluronic F127[®] es de 23 m²·g⁻¹.

Como se mencionó anteriormente, la H-ECSA para un material con un diámetro de poro pequeño, como el catalizador presentado en el **Capítulo 3**, se espera que sea mayor que para un catalizador con tamaño de poro grande, como el obtenido por electrodeposición utilizando Pluronic F127[®] como agente estructurante. Convencionalmente, una mayor área electroquímicamente activa deriva en una mayor actividad, por tener una mayor área disponible para realizar la reacción. Sin embargo, puede verse tanto en los valores obtenidos por cronoamperometría, como de la voltamperometría cíclica presentada en la Figura 5.14, que la actividad másica de los catalizadores obtenidos vía Pluronic F127[®], es mayor que la de los catalizadores obtenidos vía Brij56[®]. Este comportamiento inesperado puede explicarse considerando que nuestro catalizador, con una estructura hexagonal mesoporosa similar a la obtenida con Brij 56[®], pero con mayor tamaño de poro, tiene mayor accesibilidad al metanol, que permite una mayor movilidad de los reactivos a los sitios activos. Por otro lado, el potencial de inicio para la oxidación metanol observado es similar para ambos catalizadores.

5. Conclusiones.

El procedimiento descrito en este trabajo para la preparación de catalizador mesoporoso de Pt por electrodeposición, usando el copolímero bloque Pluronic F127[®] como plantilla, proporciona un método para la generación catalizadores catódicos de alto rendimiento para DMFC. Estos catalizadores mesoporosos de Pt exhiben un alto grado de conversión de oxígeno vía el Camino 1 (en el Esquema 1.2) para la formación de H₂O, que indica también, una baja producción de H₂O₂, un producto secundario no deseado en el cátodo de pilas de combustible PEM.

Se demostró que este catalizador mesoporoso de Pt sintetizado utilizando Pluronic F127[®] muestra una menor producción de H₂O₂ en todo el intervalo de velocidades de rotación estudiadas. También se encontró que este catalizador de Pt mesoporoso tiene mayores eficiencias de conversión de metanol a CO₂ que catalizadores mesoporosos de Pt con menor diámetro de poro, pero similares a algunos catalizadores nanoparticulados convencionales soportados sobre sustratos carbonosos [45].

El aumento en la cantidad de H₂O₂ al aumentar la temperatura, teniendo en cuenta el mecanismo considerado, podría ser debido tanto a un aumento de k_{des} y/o una disminución de k_1 . En este caso, los cambios cinéticos, en el coeficiente de transferencia, y en el número

de electrones transferidos por molécula de O₂, como lo demuestra el cambio en la eficiencia de formación de H₂O₂ hacen imposible un cálculo fiable de los parámetros cinéticos del mecanismo. Los catalizadores mesoporosos sintetizados a través de Pluronic F127[®] exhiben una alta eficiencia de conversión a CO₂, incluso con soluciones concentradas de metanol. El tamaño de los mesoporos y la estructura superficial de nuestros catalizadores mesoporosos de Pt podría ayudar a prevenir el envenenamiento con CO, manteniendo de la superficie del catalizador accesible para el oxígeno.

En resumen, el catalizador de Pt estudiado en este trabajo es fácil de sintetizar, y tiene una alta eficiencia de conversión y actividades catalíticas en comparación con otros catalizadores mesoporosos, e incluso algunos catalizadores nanoparticulados de Pt.

-
- [1] Faubert, G., Guay, D., Dodelet, J.P.; (1998) *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2985.
- [2] Eikerling, M., Kornyshev, A.A.; (1998) *J. Electroanal. Chem.*, 453, 89.
- [3] Fukada, S., (2001) *Energy Conver. Manag.*, 42, 1121.
- [4] Shukla, A.K., Neergat, M., Bera, P., Jayaram, V., Hegde, M.S.; (2001) *J. Electroanal. Chem.*, 504, 111.
- [5] Yu, E.H., Scott, K., Reeve, R.W.; (2003) *Fuel Cells*, 4, 169.
- [6] Damjanovic, A., Brusic, V.; (1967) *Electrochim. Acta*, 12, 615.
- [7] Sepa, D.B., Vojnovic, M.V., Damjanovic, A.; (1981) *Electrochim. Acta*, 26, 781.
- [8] Hsueh, K.L., Gonzalez, E.R., Srinivasan, S.; (1983) *Electrochim. Acta*, 28, 691.
- [9] Hsueh, K.L., Gonzalez, E.R., Srinivasan, S.; Chin, D.T., (1984) *J. Electrochem. Soc.*, 131, 823.
- [10] Park, S.M., Ho, S., Aruliah, S., Weber, M.F., Ward, C.A., Venter, R.D., Srinivasan, S.; (1986) *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1641.
- [11] Tripković, V., Skúlason, E., Siahrostami, S., Nørskov, J.K., Rossmeisl, J.; (2010) *Electrochim. Acta*, 55, 7975.
- [12] Stamenkovic, V., Mun, B.S., Mayrhofer, K.J.J., Ross, P.N., Markovic, N.M., Rossmeisl, J., Greeley, J., Nørskov, J.K.; (2006) *Ang. Chem. Int. Ed.*, 45, 2897.
- [13] Greeley, J.P., Rossmeisl, J., Hellman, A., Nørskov, J.K.; (2007) *Zeit. Phys. Chem.*, 221, 1209.
- [14] Damjanovic, A., Geshav, M.A., Bockris, J.O.'M.; (1966) *J. Chem. Phys.*, 45, 4057.
- [15] Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jónsson, H.; (2004) *J. Phys. Chem. B*, 108, 17886.
- [16] Pillai, K.C., Bockris, J.O.'M.; (1984) *J. Electrochem. Soc.*, 131, 568.
- [17] Sepa, D.B., Vojnovic, M.V., Vracar, L.M., Damjanovic, A.; (1984) *Electrochim. Acta*, 29, 1169.
- [18] Gonzalez-Huerta, R.G., Pierna, A.R., Solorza-Feria, O.; (2008) *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 11, 63.
- [19] Suárez-Alcántara, K., Solorza-Feria, O.; (2010) *Fuel Cells*, 10, 84.

-
- [20] Paganin, V.A., Sitta, E., Iwasita, T., Vielstich, W.; (2005) *J. Appl. Electrochem.*, 35, 1239.
- [21] Deryn, C., Gilman, S.; (1994) *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1770.
- [22] Qi, Z., Kaufman, A.; (2002) *J. Power Sources*, 110, 177.
- [23] Raimondi, F., Scherer, G.G., Kötz, R., Wokaun, A.; (2005) *Ang. Chem. Int. Ed.*, 44, 2.
- [24] Roth, C., Martz, N., Fuess, H.; (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 315.
- [25] Yang, H., Coutanceau, C., Léger, J.M., Alonso-Vante, N., Lamy, C.; (2005) *J. Electroanal. Chem.*, 576, 305.
- [26] Baglio, V., Arico, A.S., Stassi, A., D'Urso, C., Di Blasi, A., Castro Luna, A.M., Antonucci, V.; (2006) *J. Power Sources*, 159, 900.
- [27] Sotelo-Mazón, P., Gonzalez-Huerta, R.G., Cabañas-Moreno, J.G., Solorza-Feria, O.; (2007) *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2, 523.
- [28] Zhang, L., Lee, K., Zhang, J.; (2007) *Electrochim. Acta*, 52, 7964.
- [29] Ramos-Sánchez, G., Pierna, A.R., Solorza-Feria, O.; (2008) *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 5165.
- [30] Chen, A., Holt-Hindle, P.; (2010) *Chem. Rev.*, 110, 3767.
- [31] Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., Wagner, F.T.; (2005) *Appl. Catal. B: Environmental*, 56, 9.
- [32] Kucernak, A., Jiang, J.; (2003) *Chem. Eng. J.*, 93, 81.
- [33] Suárez-Alcántara, K., Rodríguez-Castellanos, A., Dante, R., Solorza-Feria, O.; (2006) *J. Power Sources*, 157, 114.
- [34] Clouser, S.J., Huang, J.C., Yeager, E.; (1993) *J. Appl. Electrochem.*, 23, 597.
- [35] Kriksunov, L.B.; (1995) *Electrochim. Acta*, 40, 2553.
- [36] Gasteiger, H.A., Gu, W., Makharia, R., Mathias, M.F., Sompalli, B., in: Vielstich, W., Gasteiger, H.A., Lamm, A. (2003), *Handbook in Fuel Cell*, vol. 3, John Wiley & Sons, Chicester, West Sussex, United Kingdom.
- [37] Alonso-Vante, N., Tributsch, H., Solorza-Feria, O.; (1995) *Electrochim. Acta*, 40, 567.
- [38] Castellanos, R.H., Campero, A., Solorza-Feria, O.; (1998) *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 1037.
- [39] Benitez, R., Chaparro, A.M., Daza, L.; (2005) *J. Power Sources*, 151, 2.
- [40] Suarez-Alcantara, K., Solorza-Feria, O.; (2010) *Fuel Cells*, 10, 84.
- [41] Suarez-Alcantara, K., Solorza-Feria, O.; (2008) *Electrochim. Acta*, 53, 4981.
- [42] Abd-El-Latif, A.A., Baltruschat, H.; (2011) *J. Electroanal. Chem.*, 662, 204.
- [43] Wang H., Baltruschat H.; (2007) *J. Phys. Chem. C*, 111, 7038.
- [44] Wang, H., Wingender, C., Baltruschat, H., Lopez, M., Reetz, M.T.; (2001) *J. Electroanal. Chem.*, 509, 163.
- [45] Wang, H., Alden, L.R., Di Salvo, F.J., Abruña, H.D.; (2009) *Langmuir*, 25, 7725.
- [46] Pastor, E., Planes, G.A., García, G.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 839.
- [47] Guo, J.W., Zhao, T.S., Prabhuram, J., Chen, R., Wong, C.M.; (2005) *Electrochim. Acta*, 5, 1754.

[48] Takai, A., Saida, T., Sugimoto, W., Wang, L., Yamauchi, Y., Kuroda, K.; (2009) *Chem. Mater.*, 21, 3414.

[49] Cohen, J.L., Volpe, D.J., Abruña, H.D.; (2007) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 49.

Capítulo 6

Aleaciones de Pt/Ru mesoporoso vía nanomolde Pluronic F127[®]

Caracterización Electroquímica

Reacción de Oxidación de Metanol

Caracterización Electroquímica.

Aleaciones de Pt/Ru mesoporoso vía nanomolde Pluronic F127[®]

1. Objetivos.

1. Caracterizar electroquímicamente catalizadores de aleaciones de platino/rutenio mesoporosos obtenidos vía electrodeposición con Pluronic F127[®] en relación a la reacción de oxidación de metanol.
2. Estudiar el comportamiento de estos catalizadores mesoporosos como posibles candidatos a ánodos de mini celdas de combustible de metanol directo.

2. Introducción.

Se han desarrollado catalizadores para micro celdas de combustible metanol directo con membrana de intercambio de protones (DMPEM) basados en metales como el platino y aleaciones de Pt/Ru utilizando una serie de técnicas de electrodeposición [1-3], lo que permite la integración de los componentes (catalizadores y capas difusoras de gases) y la reducción de la resistencia de contacto entre ellos. Pueden obtenerse películas de metal con una nanoestructura periódica mesoporosa bien definida por reducción de precursores metálicos disueltos en los dominios acuosos de las fases líquidas cristalinas de tensioactivos [4-9]. Los materiales mesoporosos sintetizados exhiben una matriz regular de poros hexagonales empaquetados [10] combinando altas superficies específicas y una estrecha distribución de poros abiertos [11,12].

Los materiales mesoporosos presentan un gran área electroactiva. Sin embargo, el transporte de masa puede verse dificultado, generando que los catalizadores con este tipo de estructura tengan un funcionamiento electrocatalítico pobre. Diversos trabajos indican que debe haber un compromiso en el tamaño de los poros con el fin de maximizar los procesos catalíticos y el transporte de masa [13-15].

En éste capítulo se presentan los resultados para la ROM de catalizadores mesoporosos de Pt/Ru de alta actividad, que tienen diferentes relaciones de Pt/Ru. Los catalizadores, con disposición hexagonal de poros 2D [16], se sintetizaron por electrodeposición de mezclas de precursores de Pt y Ru sobre un sustrato de oro, usando Pluronic F127[®] como plantilla de nano-estructuración. Existe amplia evidencia disponible que apoya la idea de que las estructuras obtenidas empleando Pluronic F127[®] como una

plantilla permite la formación de capas de catalizador con tamaño de poro mayor (~ 10 nm) que sus análogos derivados de los tensioactivos de bajo peso molecular (~ 2,5 nm) [17-20]. Los resultados indican que las aleaciones de Pt/Ru con nanoestructura de poro hexagonal 2D son más activas no sólo que los catalizadores mesoporosos de Pt/Ru con diámetro pequeño (2,5 - 3 nm), sino también que los catalizadores de Pt/Ru soportados sobre Vulcan [3,21], carbono mesoporoso [22] y CNT [23], con composiciones de Pt/Ru similares. Planteamos como hipótesis que los catalizadores mesoporosos que tienen un diámetro de poro grande (~ 10 nm) serían más activos hacia la reacción de oxidación de metanol, ya que tendrían una mayor accesibilidad al combustible y una menor tendencia a ser bloqueados por burbujas de CO₂.

3. Resultados.

3.1. Caracterización Electroquímica.

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la caracterización electroquímica de catalizadores de aleaciones Pt/Ru respecto a la electrooxidación de metanol complementarios a los resultados de caracterización estructural presentados en el **Capítulo 4**.

Área superficial electroquímica.

Se realizaron experimentos de adsorción y redisolución electroquímica de CO quimiosorbido con el fin de obtener el área superficial electroquímica (CO-ECSA), debido a que para catalizadores de aleaciones de Pt/Ru, las medidas de adsorción/desorción de hidrógeno sobreestima el ECSA, originado en la imposibilidad de descontar correctamente la formación de óxidos de rutenio [23,24].

Mediciones de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C con el fin de analizar el área de los picos de adsorción/desorción de H₂, para comparar la superficie electroquímica obtenido por este método (H-ECSA) con la obtenida por el método de Stripping de CO (CO-ECSA) [25].

Análisis de la oxidación de metanol.

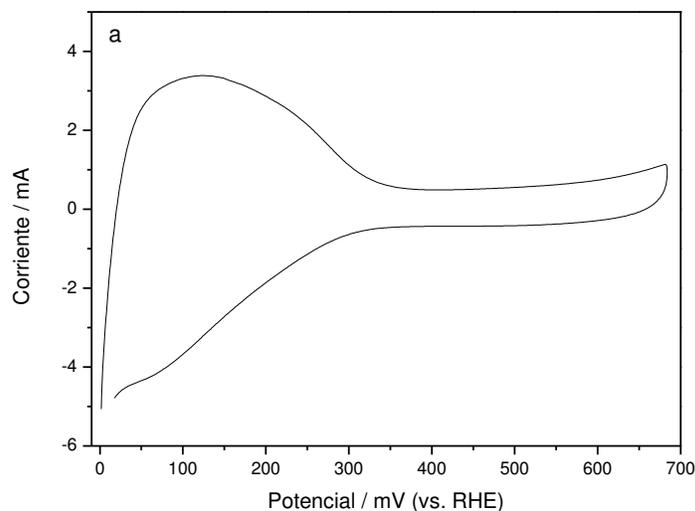
Se realizaron experimentos electrooxidación de metanol en soluciones de H₂SO₄ 0,5 M / CH₃OH 1,0 M purgadas con nitrógeno de alta pureza durante 15 minutos. Se midieron perfiles cronoamperométricos mediante la aplicación de un salto potencial desde 244 a 644 mV (vs. RHE) y registrando la corriente durante 2 horas (25 °C) [17]. Se llevaron a cabo

experimentos de voltamperometría cíclica utilizando una solución de H_2SO_4 0,5 M / CH_3OH 1 M barriendo desde 0 a 800 mV (vs. RHE) a velocidades entre 5 a $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica con el objetivo de obtener los valores de energía de activación, variando la temperatura desde 10 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ a intervalos de $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se llevaron a cabo análisis DEMS en solución de metanol con el fin de obtener la eficiencia de conversión de metanol a CO_2 ($m/z = 44$) de estos catalizadores a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tal como se describen en el **Capítulo 2 (Sección 3.1)**. El caudal ($0,15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) fue controlado por la presión hidrostática del electrolito en el depósito utilizando un sistema de flujo de dos cámaras, donde la solución de metanol pasa a través de un tubo capilar de PEEK (Poliéter éter cetona) desde una cámara de reserva hacia el electrodo de DEMS (a través de un orificio ubicado en el centro del electrodo) el cual se encuentra en una celda electroquímica (descrita en el **Capítulo 2 (Sección 2.1)**, Figura 2.14), la cual constituye la segunda cámara del sistema de flujo.

Área electroquímica. Comparación entre métodos.

Los catalizadores analizados exhiben picos de CO bien definidos con un onset de oxidación de $0,30 - 0,35 \text{ V}$ (vs. RHE), que es un valor habitual para las aleaciones de Pt/Ru bajo estas condiciones. Un ejemplo de Stripping de CO para un catalizador de $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ se muestra en la Figura 6.1a. Todas las áreas obtenidas se presentan en la Tabla 6.1, junto con las áreas superficiales electroquímicas calculadas de los catalizadores utilizando la carga integrada en la región de adsorción/desorción de H_2 .



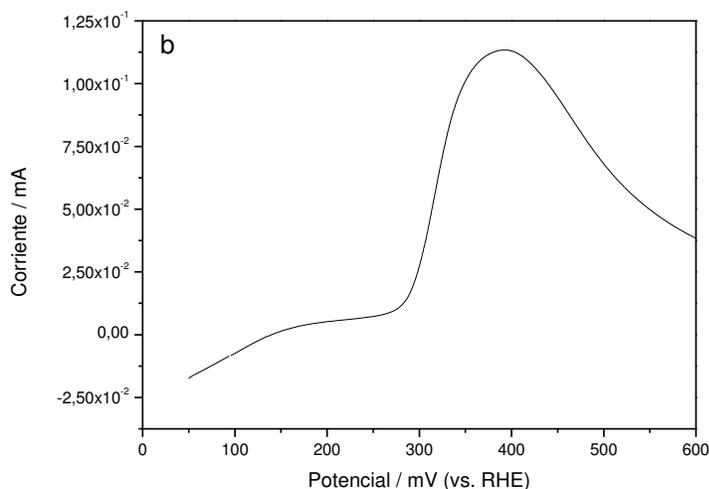


Figura 6.1: a. Voltamperometría cíclica de aleación de $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ mesoporoso en H_2SO_4 0,5 M a 25 °C. b. Barrido anódico para la oxidación de CO_{ads} en $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ mesoporoso.

En la Figura 6.1b se muestra un voltamperograma cíclico para una aleación de $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ obtenido en una solución de H_2SO_4 0,5 M. Puede verse que, a diferencia del voltamperograma cíclico presentado en la Figura 5.1 para un catalizador de platino mesoporoso, éste catalizador no presenta picos bien definidos de adsorción/desorción de H_2 . Este es un comportamiento típico para catalizadores de aleaciones de platino, lo cual es debido a los cambios en la energía superficial del catalizador al alear el platino. Los cambios en la energía superficial derivan en cambios en los potenciales de adsorción/desorción de H_2 ensanchando los picos mostrados en la Figura 5.1.

Se puede observar que las CO-ECSA son, en general, ligeramente menores que las H-ECSA. La diferencia se origina en las áreas medidas por los diferentes métodos y es consistente con una sobreestimación de la H-ECSA, debido a las dificultades de descontar correctamente la carga originada por la formación de óxidos de rutenio en la región de adsorción/desorción de H_2 [23,24]. Todos los valores indicados de ECSA para catalizadores obtenidos a través de Pluronic F127[®] son similares, lo cual indican una alta reproducibilidad en el método de síntesis.

En el caso del catalizador de $\text{Pt}_{97}\text{Ru}_{03}$, la proporción de Ru es tan baja que la diferencia observada entre los valores de H-ECSA y CO-ECSA se deben a las diferencias entre los métodos utilizados para realizar los cálculos, mientras que el error asociado a la formación de óxidos de rutenio sería despreciable.

Tabla 6.1: Valores de H-ECSA y CO-ECSA medidos para los diferentes catalizadores sintetizados y las correspondientes masas electrodepositadas.

Catalizador	H-ECSA / m^2g^{-1}	CO-ECSA / m^2g^{-1}	Masa medida / mg
Pt₉₇Ru₀₃	23,5	24,8	0,117
Pt₈₅Ru₁₅	27,8	23,6	0,099
Pt₆₅Ru₃₅	29,0	21,0	0,163
Pt₅₀Ru₅₀	23,6	19,8	0,089

Análisis cronoamperométrico.

Las respuestas cronoamperométricas de las aleaciones de Pt/Ru mesoporosas se muestran en la Figura 6.2.

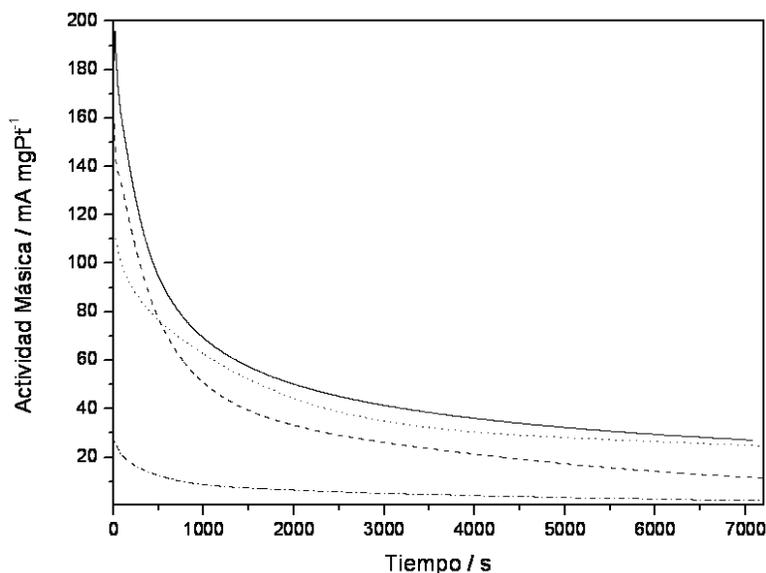


Figura 6.2: Curvas cronoamperométricas para la oxidación de metanol en CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M obtenidos a 600 mV vs. RHE; Pt₉₇Ru₀₃ (---); Pt₈₅Ru₁₅ (--); Pt₆₅Ru₃₅ (···); y Pt₅₀Ru₅₀ (—).

La tasa de decaimiento de la corriente es exponencial y, a tiempos largos, se alcanza un pseudo-estado estacionario. Se calcularon diferentes parámetros electrocatalíticos a partir de la corriente pseudo-estable obtenida por cronoamperometría a 25 °C, tales como la velocidad de envenenamiento (δ [s^{-1}]), la actividad másica (i [$\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$]), y la densidad de corriente (j [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]). Los valores de densidad de corriente fueron calculados

considerando los valores de CO-ECSA y de actividad másica obtenidos para cada catalizador. Las velocidades de envenenamiento y los valores de densidad de corriente para los catalizadores mesoporosos preparados se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Velocidad de envenenamiento y densidad de corriente de catalizadores mesoporosos de Pt/Ru.

Catalizador	δ / s^{-1}	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$
Pt₉₇Ru₀₃	0,0172	30,3
Pt₈₅Ru₁₅	0,021	47,9
Pt₆₅Ru₃₅	0,0203	117,1
Pt₅₀Ru₅₀	0,0177	135,3

Los valores de δ obtenidos disminuyen con el aumento de la fracción atómica de Ru en las aleaciones lo cual es consistente con el mecanismo bifuncional que asume que los núcleos de Ru impiden el envenenamiento de Pt por CO [26].

Para el caso particular del catalizador Pt₉₇Ru₀₃, el valor de δ es similar al del catalizador Pt₅₀Ru₅₀ debido a que el primero tiene una cantidad muy baja de rutenio, que no es suficiente para limpiar la superficie del catalizador, lo cual genera que después de 20 minutos, el CO esté fuertemente adsorbido sobre Pt [27]. Así, la velocidad de envenenamiento de un catalizador ya cubierto con CO debe ser baja, haciendo que el valor de Pt₉₇Ru₀₃ sea similar al del Pt₅₀Ru₅₀. Para los catalizadores con mayores proporciones de Ru (Pt₈₅Ru₁₅; Pt₆₅Ru₃₅; y Pt₅₀Ru₅₀) se observa una clara dependencia de δ con la proporción de Ru, lo cual indica que se requieren proporciones de rutenio mayores al 3 % para eliminar el CO la superficie del catalizador. Los valores de δ encontrados para nuestros catalizadores mesoporosos son comparables a los reportados en la literatura para aleaciones PtRu/C nanoparticulados de similar composición [4,8].

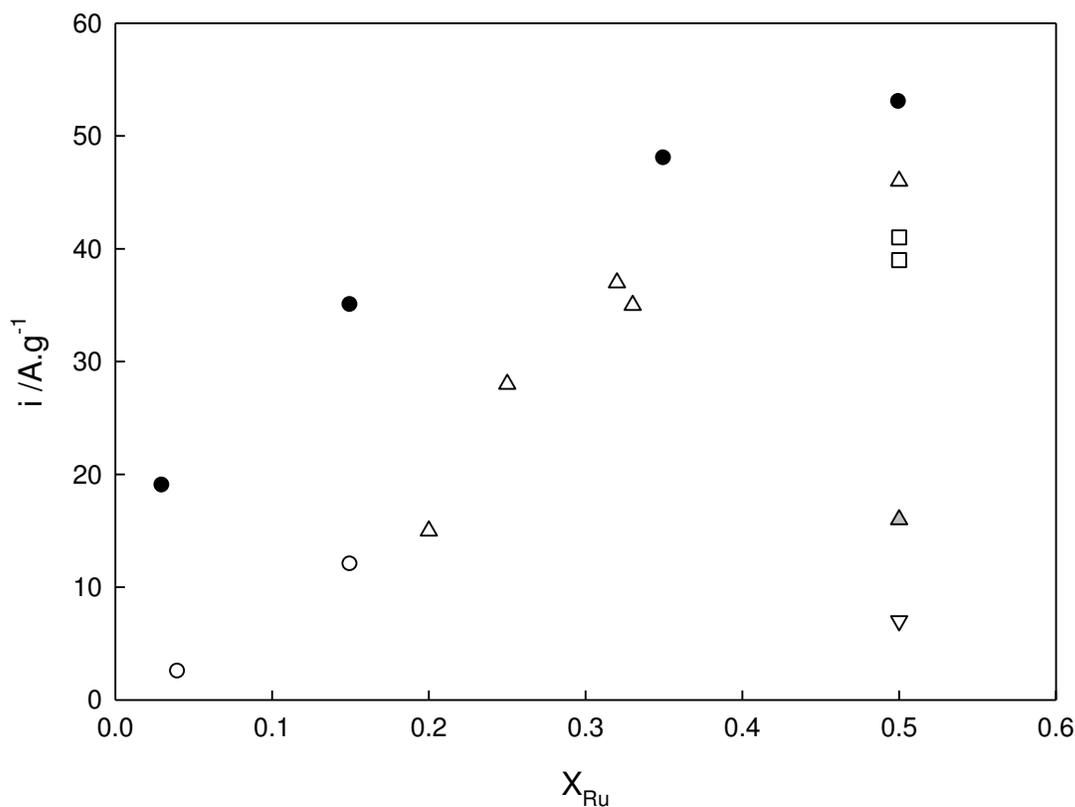


Figura 6.3: Actividad másica para la oxidación de metanol en solución de ácido sulfúrico obtenidos de experimentos cronoamperométricos luego de 1800 s: (●) este trabajo, en CH_3OH 1 M, a 0,6 V (vs. RHE), y 25 °C (▼) catalizador ETEK, en CH_3OH 1 M, a 0,6 V (vs. RHE), y 25 °C [21]; (Δ) Pt/Ru NP/Vulcan, en CH_3OH 2 M, a 0,64 V (vs. RHE), y 25 °C [4]; (▲) Pt/Ru NP/Vulcan, en CH_3OH 1 M, a 0,6 V (vs. RHE), y 25 °C [21] (□) Pt/Ru NP/CNT, en CH_3OH 1 M, a 0,64 V (vs. RHE), y 25 °C [23]; (○) Pt/Ru MP/no soportado, en CH_3OH 0,5 M, a 0,5 V (vs. RHE), y 60 °C [28]

La Figura 6.3 muestra una comparación del rendimiento electrocatalítico de nuestros catalizadores mesoporosos de Pt/Ru con las de catalizadores soportados sobre Vulcan [4,21], CNT [23], y también a un catalizador mesoporoso de composición similar, pero con un tamaño de poro menor (2,5 nm), considerados como altamente activos [27]. Se puede observar que nuestros catalizadores mesoporosos presentan mayores actividades másicas y densidades de corriente en comparación con los mencionados anteriormente (obtenido por cronoamperometría, a tiempos de 1800 s y a un potencial de ~ 600 mV (vs. RHE) en soluciones de metanol 0,5 - 1 M / H_2SO_4 a temperaturas de 25 y 60 °C [4,21,23].

Análisis de Tafel.

Se investigó el mecanismo de la ROM sobre catalizadores de aleaciones de Pt/Ru analizando las pendientes de Tafel obtenidas a través de voltamperogramas de barrido lineal a potenciales entre 0,45 V a 0,65 V (velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Se obtuvieron pendientes de Tafel (b) cercanas a $120 \text{ mV}^{-1}\cdot\text{dec}^{-1}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), para todos los catalizadores (ver Tabla 6.3), las cuales son similares a las pendientes reportadas en la literatura [29-31]. Si se supone un coeficiente de transferencia de $\alpha = 0,5$, los valores de pendiente de Tafel indican que el paso determinante de la velocidad corresponde a la transferencia de un electrón ($n \approx 1$), lo que indica que el proceso limitante debe ser uno de los dos procesos de transferencia de un electrón, es decir, la primera desprotonación de CH_3OH o la descarga de agua en los núcleos de Ru [32].

Tabla 6.3: Parámetros cinéticos calculados de la pendiente de Tafel para la oxidación de metanol. Rendimiento de CO_2 obtenido de las medidas DEMS. P.E.: Potencial de Equilibrio.

Catalizador	$b/ \text{ mV dec}^{-1}$	P.E. / mV	n	Rendimiento de $\text{CO}_2 / \%$
Pt₉₇Ru₀₃	149,9	220	0,79	53
Pt₈₅Ru₁₅	110,7	101	1,07	51
Pt₆₅Ru₃₅	118,5	-35	0,99	50
Pt₅₀Ru₅₀	135,15	-27	0,87	No medido

De acuerdo con el modelo bifuncional de electro-oxidación de metanol mostrado en el Esquema 1.1 [26,33], hay dos procesos que implican la transferencia de un electrón ($n = 1$), que pueden ser la descarga de agua que se produce en los sitios de Ru con la formación de grupos Ru-OH en la superficie del catalizador y la primera desprotonación del CH_3OH para dar Pt- CH_2OH (o Pt- CH_3O). La desprotonación de agua es considerado como el determinante de la velocidad por muchos investigadores [34,35], requiere la transferencia de un electrón y se produce a sobrepotenciales entre 0,45 - 0,65 V (vs. RHE) [36,37]. Así, la deshidrogenación de metanol en el intervalo de bajo potencial, donde puede ser afectada la oxidación de CO por el número de sitios vecinos de Ru [38], es similar en todos los catalizadores. La descarga de agua sobre los núcleos de rutenio tiene una clara dependencia con la proporción de rutenio en la aleación. En la Tabla 6.3 se puede observar que con el aumento del contenido de Ru en la aleación hay un desplazamiento del potencial de equilibrio (P.E. - Potencial al cual, para un dado sistema electroquímico, sobrepotencial es cero-) a valores más reductivos. El cambio en el P.E. es más apreciable cuando el contenido de Ru va desde 3 a 35 % mientras que de 35 a 50 % es despreciable. Una explicación consistente con estos resultados se fundamenta en que, para un contenido más bajo que el

35 %, la etapa limitante es la desprotonación de agua para formar Ru-OH, mientras que para cantidades mayores Ru es la deprotonación del metanol en núcleos de Pt, un proceso que aparece a potenciales más reductores.

Energía de activación.

Las energías de activación para barridos anódico y catódico se calcularon utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln i = \text{const.} - E_a / RT$$

Para este fin, se midieron voltamperometrías cíclicas a 10 mVs^{-1} entre 0 y 800 mV (vs. RHE) a diferentes temperaturas entre $5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ con pasos de $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 6.4 muestra las energías de activación dependientes de potencial correspondientes a los barridos anódicos y catódicos para $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ y $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ junto con una voltamperometría cíclica de muestra (obtenida para $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$), con el objetivo de comparar el comportamiento de la energía de activación con la tendencia observada en la oxidación de metanol. Se puede ver cómo al aumentar la relación de Ru a Pt, aumenta las energías de activación anódica (comienzo de la oxidación de metanol). Esto puede ser debido a cambios electrónicos en la superficie originados por la presencia de óxidos de rutenio, como se describe en la sección anterior.

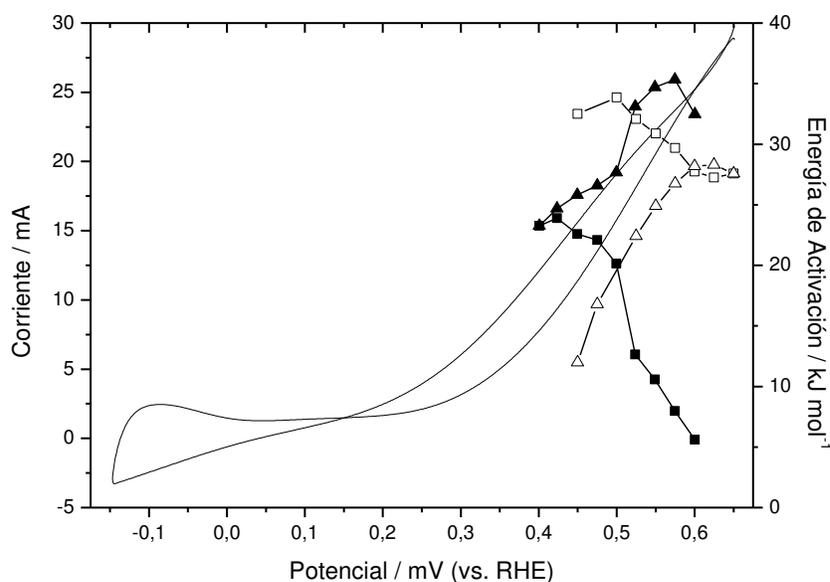


Figura 6.4: Energías de activación vs. Potencial aplicado para diferentes catalizadores.

En triángulos se presentan los barridos anódicos y en cuadrados los catódicos. (-▲-) Pt₆₅Ru₃₅ barrido anódico, (-■-) Pt₆₅Ru₃₅ barrido catódico, (-Δ-) Pt₈₅Ru₁₅ barrido anódico, (-□-) Pt₈₅Ru₁₅ barrido catódico. Se presenta también una voltametría cíclica obtenida para Pt₆₅Ru₃₅ a modo comparativo.

Se observa que la energía de activación en el barrido catódico disminuye considerablemente al aumentar la proporción de rutenio, lo cual podría deberse al aumento en la cantidad de grupos superficiales de oxígeno que facilitan la formación de CO₂ a partir de grupos de Pt-CO, evitando el envenenamiento de la superficie.

Estas energías de activación son significativamente inferiores a las reportadas en la literatura para Pt [39] y algunas aleaciones Pt/Ru [29]. Las energías de activación para Pt₅₀Ru₅₀ muestran valores muy similares a las Pt₆₅Ru₃₅. Este comportamiento puede explicarse de la misma manera como se hizo en la sección anterior para los análisis de Tafel.

Espectroscopía electroquímica diferencial de masas.

La Figura 6.5 muestra los voltamperogramas cíclicos (CVs) y los voltamperogramas cíclicos de espectrometría de masas (MSCVs) para el CO₂ (m/z = 44) y HCO₂CH₃ (m/z = 60) formados durante la oxidación de metanol en un catalizador de Pt₈₅Ru₁₅ mesoporoso. La eficiencia de conversión de CO₂ en todos los catalizadores mesoporosos fue mayor que 50 % a 25 °C, es decir, el mismo comportamiento observado para algunos catalizadores de Pt/Ru soportado sobre carbón [40].

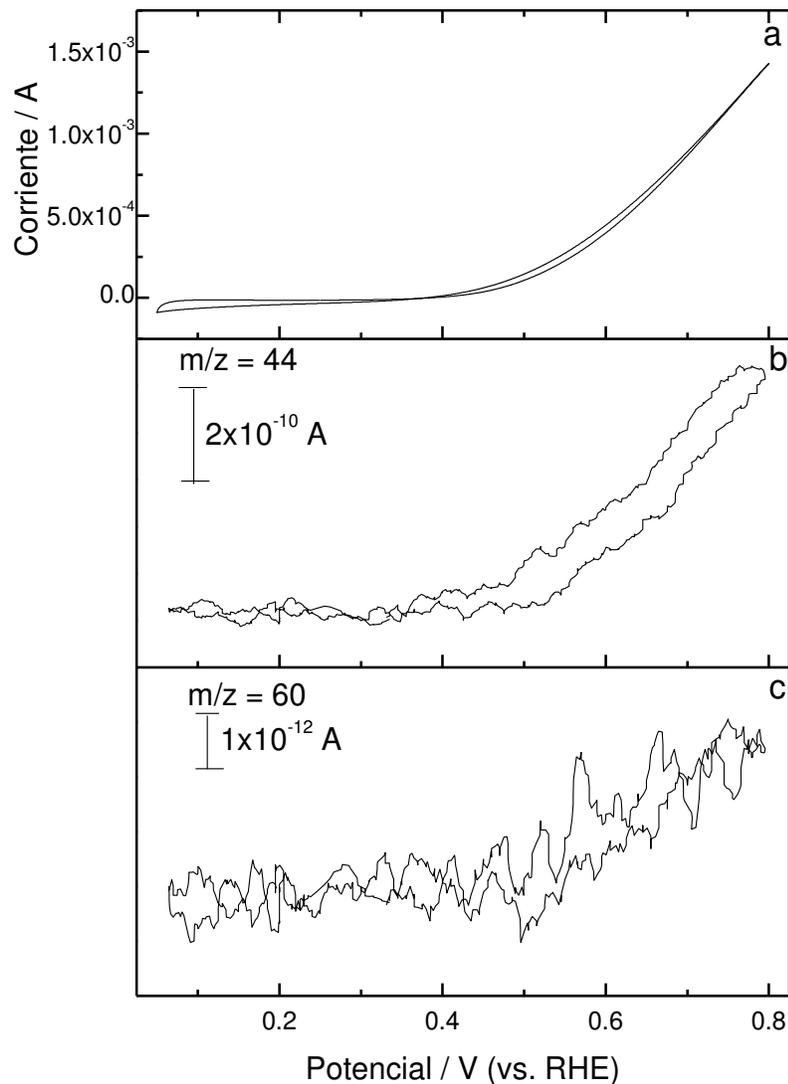


Figura 6.5: CV (a) y MSCVs para CO_2 ($m/z=44$)(b) y HCO_2H ($m/z=60$)(c) formados durante la electrooxidación de metanol de CH_3OH 1 M / H_2SO_4 0,5 M en $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}$ a 25 °C. Velocidad de barrido = $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pastor y colaboradores [41,42] realizaron un estudio detallado de catalizadores de Pt y Pt/Ru mesoporosos con tamaño de poro de ~ 3 nm preparados utilizando como nanomolde el cristal líquido Brij 56[®], con los cuales obtuvieron eficiencias de conversión de metanol a CO_2 de aproximadamente 30 - 40 % para (catalizadores de Pt y Pt/Ru mesoporosos con un diámetro de poro de 2,5 – 3 nm, respectivamente). Comparando sus resultados con los obtenidos en este trabajo, se observa una mejora (ca. 10 %) en la eficiencia de conversión

de CO₂ para los catalizadores mesoporosos con mayor tamaño de poro electrodepositado con la plantilla Pluronic F127[®]. Este resultado demuestra que el catalizador nanoestructurado con mayor tamaño de poro no sólo mejora la actividad másica, sino también la eficiencia de conversión de metanol a CO₂.

4. Conclusiones.

Se sintetizaron con éxito catalizadores mesoporosos de diferentes proporciones de Pt/Ru con arreglos de poros hexagonales 2D utilizando una plantilla de Pluronic F127[®], sobre un soporte de oro. La caracterización electroquímica demuestra que estos catalizadores tienen una alta actividad para la ROM.

Se encontró que estos catalizadores tienen una eficiencia de conversión de metanol hacia CO₂ mayor que los catalizadores mesoporosos con menor diámetro de poros, y similar a catalizadores convencionales soportados sobre partículas de carbono.

El procedimiento descrito en este trabajo para la preparación de catalizadores mesoporosos de Pt/Ru por electrodeposición, usando el copolímero bloque Pluronic F127[®] como plantilla, puede proporcionar un método para la generación de ánodos para DMFC de alto rendimiento.

-
- [1] Sieben, J. M., Duarte, M. M. E., Mayer, C. E.; (2010) *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 2018.
- [2] Martín, A.J., Chaparro, A.M., Gallardo, B., Folgado, M.A., Daza, L.; (2009) *J. Power Sources* 192 14.
- [3] Wang, C.H., Du, H.Y., Tsai, Y.T., Chen, C.P., Huang, C.J., Chen, L.C., Chen, K.H., Shih, H.C.; (2007) *J. Power Sources*, 171, 55.
- [4] Guo, J. W., Zhao, T. S., Prabhuram, J., Chen, R., Wong, C. W.; (2005) *Electrochim. Acta*, 51, 754.
- [5] Attard, G. S., Bartlett, P. N., Coleman, N. R. B., Elliott, J. M., Owen, J. R., Wang, J. H.; (1997) *Science*, 278, 838.
- [6] Cui, X., Shi, J., Zhang, L., Ruan, M., Gao, J.; (2009) *Carbon*, 47, 186.
- [7] Kim, H., Kim, P., Joo, J. B., Kim, W., Song, I. K., Yi, J.; (2006) *J. Power Sources*, 157, 196.
- [8] Kucernak, A., Jiang, J.; (2003) *Chem. Eng. J.*, 93, 81.
- [9] Attard, G.S., Leclerc, S.A.A., Maniguet, S., Russell, A.E., Nandhakumar, I., Bartlett, P.N.; (2001) *Chem. Mater.*, 13, 1444.

-
- [10] Elliott, J.M., Attard, G.S., Bartlett, P.N., Coleman, N.R.B., Merckel, D.A.S., Owen, J.R.; (1999) *Chem. Mater.*, 11, 3602.
- [11] Attard, G.S., Goltner, C.G., Patent PCT/GB1998/000587, WO 1998/037997, (1998).
- [12] Attard, G.S., Bartlett, P.N., Coleman, N.R.B., Elliott, J.M., Owen, J.R.; (1998) *Langmuir*, 14, 7340.
- [13] Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Nishida, H.; (2001) *J. Ceramic Soc. J.*, 109, 840.
- [14] Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Nishida, H.; (2002) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 3800.
- [15] Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, Kamomae, Y.; (2000) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 1199.
- [16] Alexandridis, P., Hatton, T. A.; (1995) *Coll. Surf. A.*, 96, 1.
- [17] Zhao, D.Y., Huo, Q.S., Feng, J.L., Chmelka, B.F., Stucky, G.D.; (1998) *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024.
- [18] Zhao, D.Y., Sun, J.Y., Li, Q.Z., Stucky, G.D.; (2000) *Chem. Mater.*, 12, 275.
- [19] Zhang, F.Q., Yan, Y., Yang, H.F., Meng, Y., Yu, C.Z., Tu, B., Zhao, D.Y.; (2005) *J. Phys. Chem. B*, 109, 8723.
- [20] Yu, C.Z., Fan, J., Tian, B.Z., Zhao, D.Y., Stucky, G.D.; (2002) *Adv. Mater.*, 14, 1742.
- [21] Sivakumar, P., Tricoli, V.; (2006) *Electrochim. Acta*, 51, 1235.
- [22] Viva F.A., Bruno M.M., Jobbágy M., Corti H.R.; *J. Phys. Chem. C*, 116, 6, 4097.
- [23] Prabhuram J., Zhao T.S., Liang Z.X., Chen R.; (2007) *Electrochim. Acta*, 52, 2649.
- [24] Jiang J., Kucernak A.; (2003) *J. Electroanal. Chem.*, 543, 187.
- [25] Trasatti S., Petrii O.A.; (1991) *Pure & Appl. Chem.*, 63, 711.
- [26] Umeda, M., Sugii, H., Uchida, I.; (2008) *J. Power Sources.*, 179, 489.
- [27] Chrzanowski, W., Wieckowski, A.; (1998) *Langmuir*, 14, 1967.
- [28] Takai, A., Saida, T., Sugimoto, W., Wang, L., Yamauchi, Y., Kuroda, K.; (2009) *Chem. Mater.*, 21, 3414.
- [29] Li, L., Xing, Y.; (2009) *Energies*, 2, 789.
- [30] Roth, C., Marty, N., Hahn, F., Leger, J. M., Lamy, C., Fuess, H.; (2002) *J. Electrochem. Soc.*, 149, 433.
- [31] Meli, G., Leger, J. M., Lamy, C.; (1993) *J. Appl. Electrochem.*, 23, 197.
- [32] Inada, R., Shimazu, K., Kita, H.; (1990) *J. Electroanal. Chem.*, 277, 315.
- [33] Ticianelli, E., Berry, J. G., Paffet, M. T., Gottesfeld, S.; (1977) *J. Electroanal. Chem.*, 81, 229.
- [34] Zhu, Y., Uchida, H., Yajima, T., Watanabe, M.; (2001) *Langmuir*, 17, 146.
- [35] Umeda, M., Kokubo, M., Mohamedi, M., Uchida I.; (2003) *Electrochim. Acta.*, 48, 1367.
- [36] Iwasita, T.; (2002) *Electrochim. Acta*, 47, 3663.
- [37] Kashima, K., Umeda, M., Yamada, A., Uchida, I.; (2006) *Electrochemistry.*, 74, 166.

- [38] Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N., Cairns, E.J.; (1993) *J. Phys. Chem.*, 97, 12020.
- [39] Cohen, J.L., Volpe D.J., Abruña, H.D.; (2007) *Phys Chem Chem Phys*, 9, 49.
- [40] Wang, H., Wingender, C., Baltruschat, H., Lopez, M., Reetz, M.T.; (2001) *J. Electroanal. Chem.*, 509, 163.
- [41] Planes, G.A., García, G., Pastor, E.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 839.
- [42] García, G., Florez-Montaña, J., Hernandez-Creus, A., Pastor, E., Planes, G.A.; (2010) *J. Power Sources*, 196, 2979.

Capítulo 7

**Síntesis y Caracterización de Electrodo
Mesoporoso Difusor de Gases obtenido vía
Pluronic F127[®]**

Síntesis de Electroodos Mesoporosos Difusores de Gases obtenidos vía nanomolde Pluronic F127[®]

1. Objetivos.

1. Adaptar los catalizadores mesoporosos obtenidos vía nanomolde Pluronic F127[®] para la construcción de diferentes Electroodos Mesoporosos Difusores de Gases (GDE).
2. Caracterizar estructural y electroquímicamente los electroodos sintetizados.
3. Analizar la posible adaptación de estos GDE a conjuntos membrana-electrodo.

2. Introducción.

En la tendencia a fabricar una fuente de alimentación pequeña a base de celdas de combustible PEM, los materiales nanoestructurados son buenos candidatos para aplicaciones innovadoras [1,2]. Sin embargo, la actividad del electro-catalizador también se ve afectada por la accesibilidad de los reactivos gaseosos o líquidos a la superficie de los catalizadores, la liberación de los productos de reacción, o el bloqueo de la zona electroactiva del catalizador. Por lo tanto, el rendimiento de las celdas de combustible podría mejorarse más allá de las propiedades intrínsecas de los materiales utilizados por un diseño adecuado y la integración de los diferentes componentes en el dispositivo.

En las últimas dos décadas, han surgido varias rutas para controlar las propiedades de los materiales [3]. Un estudio reciente ha demostrado que los catalizadores de Pt mesoporosos depositados sobre oro tienen un rendimiento superior al de catalizadores de Pt nanoparticulado soportado sobre carbón comercial empleando una carga de platino similar [4].

Recientemente, se ha propuesto el uso de carbón monolítico con una distribución jerárquica de tamaño de poro como capa difusora de gas en celdas de combustible PEM [5,6]. El carbón monolítico jerárquico está formado por esferas de tamaño nanométrico (cuyo empaquetamiento genera mesoporos), y capilares rectos atravesando de lado a lado el material masivo (Figura 1.10). Se espera que el transporte de gas a través de los capilares sea más eficiente que a través de los mesoporos [7], Sin embargo, una vez que los gases reactivos llegan a la capa de catalizador se podría redistribuir el flujo en la dirección lateral por los mesoporos que rodean los capilares.

El uso de un copolímero de bloque viscoso como nano-molde en la electrodeposición de catalizadores de Pt asegura que el catalizador estructurado se deposite solamente en la región exterior del soporte de carbono, permitiendo la integración del catalizador con el carbono monolítico estructurado que actúa como capa difusora de gases y colector de corriente [8]. Así, se evitaría la utilización del soporte de polvo de carbono. Además, el proceso de electrodeposición reduce la resistencia de contacto entre la GDL y la

capa catalítica, también reduce el espesor del GDE, que a su vez facilita el contacto del catalizador con la membrana optimizando la zona de tres fases [9]. Por otra parte, el procedimiento de electrodeposición replica la forma de la superficie de la capa difusora de gas reduciendo el problema de la imperfección de los contactos interfaciales [10,11].

3. Resultados.

3.1. Caracterización de los soportes de electrodeposición.

En la Figura 1.10 se muestran imágenes SEM del carbón con estructura jerárquica de poro inicial. Se pueden observar capilares de un diámetro de alrededor de 15 μm , que conecta ambos lados del soporte (Figura 1.10a). La Figura 1.10b muestra la superficie monolítica formada por partículas esféricas más pequeñas que 100 nm. El empaquetamiento de éstas partículas forma la estructura porosa (Figura 1.10b) [12,13].

Sin embargo, el alta área superficial BET de este material ($690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) no puede explicarse sólo a partir de la superficie de las partículas esféricas, lo que sugiere que el área superficial total alcanzada es el resultado de la agrupación de nanopartículas de carbono más pequeñas, cuyo embalaje produce microporos ($< 2 \text{ nm}$).

Por lo tanto, el material obtenido tiene una estructura jerárquica de poros (micro, meso y macro). Como se mencionó antes, la densidad superficial de capilares se puede controlar fácilmente ajustando la cantidad de la plantilla de polipropileno utilizado en el método de fabricación que da un ajuste adicional en la macroporosidad y el peso de la GDL final. La estructura de microporos proporciona sitios de anclaje para el catalizador.

En la Figura 1.7a se muestra una imagen SEM de la tela de carbón comercial usado como GDL en el presente trabajo, la cual presenta una estructura muy diferente a la de la GDL mesoporosa (Figura 1.10). La morfología del material exhibe sólo macroporosidad compuesta por la matriz de fibra de carbono. La tela de carbón comercial debió ser sometida a un pre-tratamiento de oxidación superficial electroquímica con el objetivo de generar sitios de anclaje para los catalizadores que se electrodepositarán posteriormente [14]. Para esto se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos convencional, con un contraelectrodo de oro de gran área, y un electrodo de referencia de calomel saturado. La activación de la superficie fue realizada en una solución de ácido sulfúrico 1 M aplicando un potencial de 1,5 V vs. RHE durante 15 minutos; posteriormente una reducción a -0,2 V vs. RHE durante 15 minutos, y por último voltametrías cíclicas entre -0,2 – 1 V vs. RHE a una velocidad de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con el objetivo de generar grupos superficiales oxigenados que servirían como sitios de anclaje para el catalizador. Luego de esto, los electrodos de tela de carbón fueron lavados sucesivamente con agua milliQ hasta llegar a pH neutro.

4. Síntesis de los catalizadores.

Se prepararon soluciones de metal precursor mezclando vigorosamente 1 g de Pluronic F127[®] con 1 ml de ácido hexacloroplatínico (HCPA) 0,1 M usando una varilla de vidrio. La mezcla viscosa se vertió en la misma celda electroquímica utilizada para la síntesis de catalizadores soportados sobre oro. Se utilizaron condiciones de reducción galvanostáticas ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 90 minutos) para tener un control apropiado de la masa de los catalizadores electrodepositados ($\sim 0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de catalizador). Fueron utilizados como electrodos de trabajo carbón con estructura jerárquica de poro y tela de carbón comercial con el fin de analizar la influencia del soporte de catalizador sobre la actividad electro-catalítica. En la Figura 7.1 se muestran imágenes de carbón jerárquico y tela de carbono antes (Figura 7.1a y c) y después (Figura 7.1b y d) de la electrodeposición del catalizador. Los compuestos residuales formados durante la electrodeposición se retiraron del catalizador mesoporoso formado sobre carbón jerárquico (CMCJ) y sobre tela de carbono (CMTC) por sucesivos lavados con agua durante 72 h. Finalmente, las muestras se secaron en una estufa de vacío a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche.

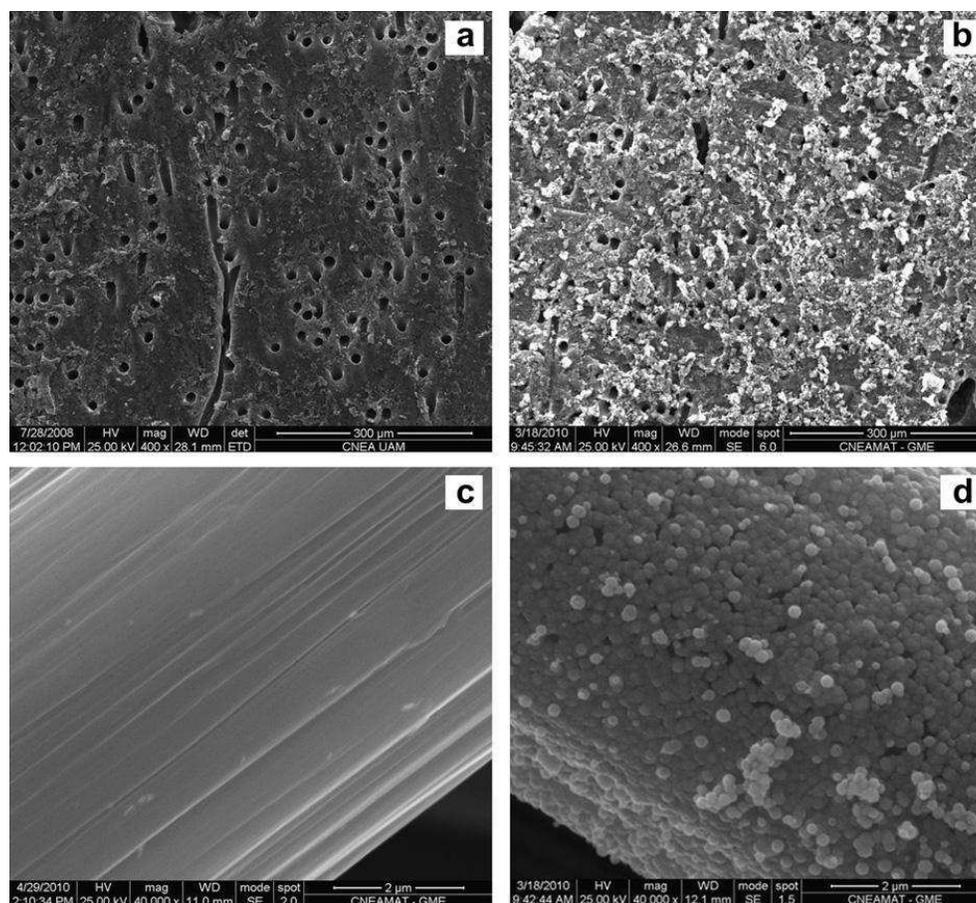


Figura 7.1: Micrografías SEM de GDL antes y después de la electrodeposición de catalizador mesoporoso. Carbón jerárquico antes (a) y después (b) de la electrodeposición. Tela de carbón antes (c) y después (d) de la electrodeposición.

Las masas de los catalizadores electrodepositados se obtuvieron mediante pesada directa de los electrodos antes y después de la electrodeposición, siendo estas en promedio de $\sim 0,50 \pm 0,05 \text{ mg cm}^{-2}$.

5. Caracterización de electrodos difusores de gases.

Se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones tendientes a obtener información de estos catalizadores. Estas caracterizaciones pueden dividirse en dos grandes grupos, caracterizaciones estructurales, y caracterizaciones electroquímicas. A continuación se listan los resultados obtenidos para cada uno de los análisis realizados.

5.1. Caracterización estructural.

La Figura 7.2 muestra imágenes FESEM de los CMTC y CMCJ. Las micrografías electrónicas de alta resolución confirman que ambos sustratos poseen una estructura mesoporosa de Pt, tipo esponja con poros abiertos. Como se mencionó previamente, esta capa de catalizador está formada por esferas porosas con un diámetro de poro de 10 nm.

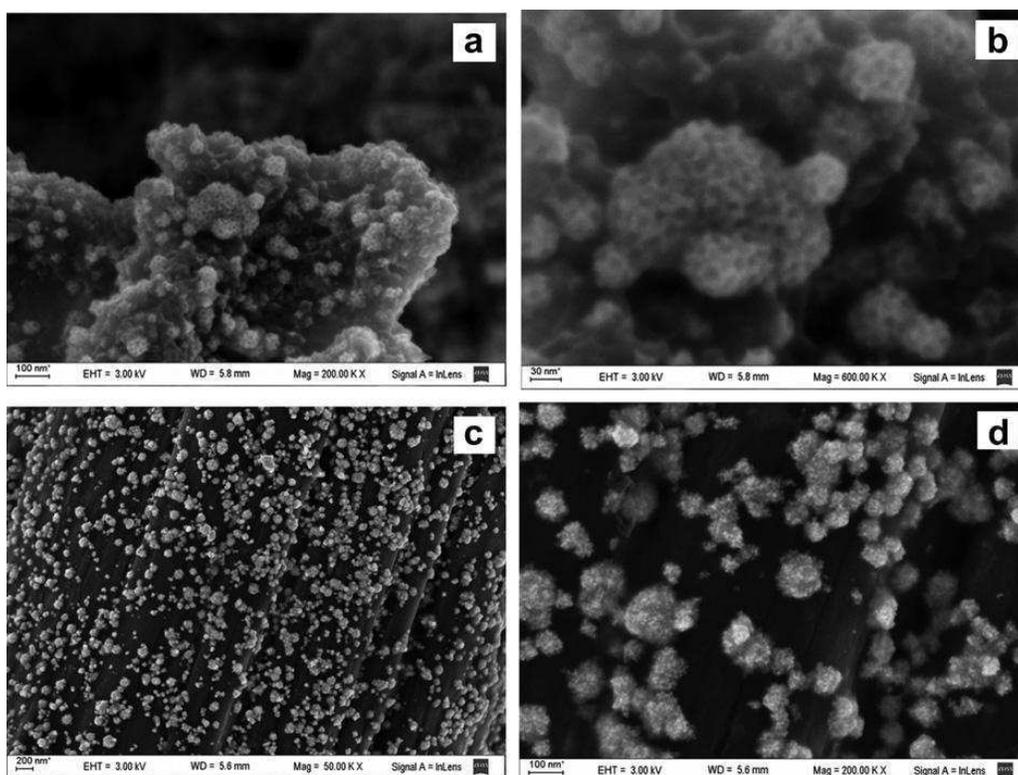


Figura 7.2: Micrografía FESEM de platino (área blanca) electrodepositado sobre (a, b) carbón jerárquico (área negra) y (c, d) tela de carbón.

Las esferas se empaquetan formando estructuras mesoporosas tipo mosaico con defectos localizados en los límites entre los dominios, permitiendo una buena accesibilidad del combustible al catalizador. Esta estructura es muy similar a la observada en catalizadores soportados sobre soportes de oro y, por esta razón, se puede inferir que el soporte no altera las propiedades estructurales del catalizador.

Las micrografías FESEM para los electrodos mesoporosos de $Pt_{65}Ru_{35}$ muestran una estructura similar a las presentadas en la Figura 7.2.

Luego de la electrodeposición se analizó por micrografía SEM que los capilares permanecieran abiertos y no se encuentren ocluidos por el catalizador o el copolímero. En la Figura 7.3 se muestra una micrografía SEM de un capilar con un diámetro de alrededor de 10 μm . Puede verse que éste se encuentra libre de obstrucciones, y no fue ocluido durante la electrodeposición del catalizador. En una exploración sistemática no se encontraron capilares ocluidos.

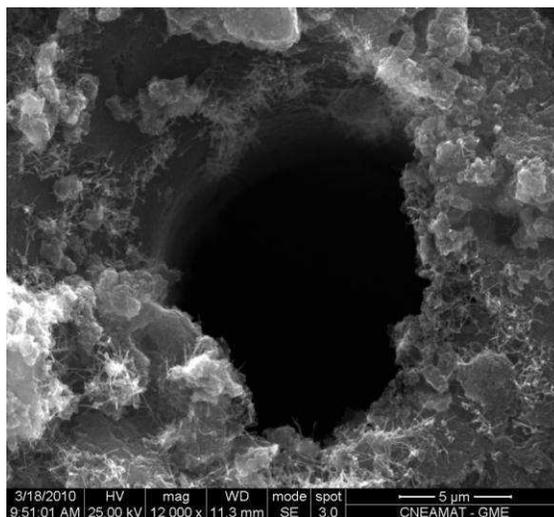


Figura 7.3: Micrografía SEM de capilar después de la electrodeposición.

En la Figura 7.4 se muestran las imágenes de SEM y los mapeos EDX de los átomos de platino en los sistemas CMTC y CM CJ con el fin de analizar la distribución del catalizador en los diferentes soportes carbonosos. El mapeo EDX del CMTC en la Figura 7.4d muestra una distribución homogénea del catalizador sobre la superficie de las fibras de la tela de carbono. Las regiones blancas indican la presencia del catalizador, mientras que

las oscuras corresponden a las zonas donde el catalizador está ausente. En el caso particular de la CMCJ, se confirma a través de la imagen transversal que el catalizador se encuentra electrodepositado únicamente sobre la superficie del carbón con estructura jerárquica de poro. En el caso del CMTC, la mezcla de electrodeposición se introduce dentro de los macroporos de la tela de carbón por lo que la electrodeposición se realizó no solo en las fibras más próximas a la superficie, sino también en las fibras interiores de la GDL lo cual disminuye el aprovechamiento del catalizador. El catalizador electrodepositado en las fibras interiores de la GDL tiene pocas probabilidades de estar en contacto con la membrana, luego de formarse el conjunto membrana electrodo, por lo que este catalizador no será activo.

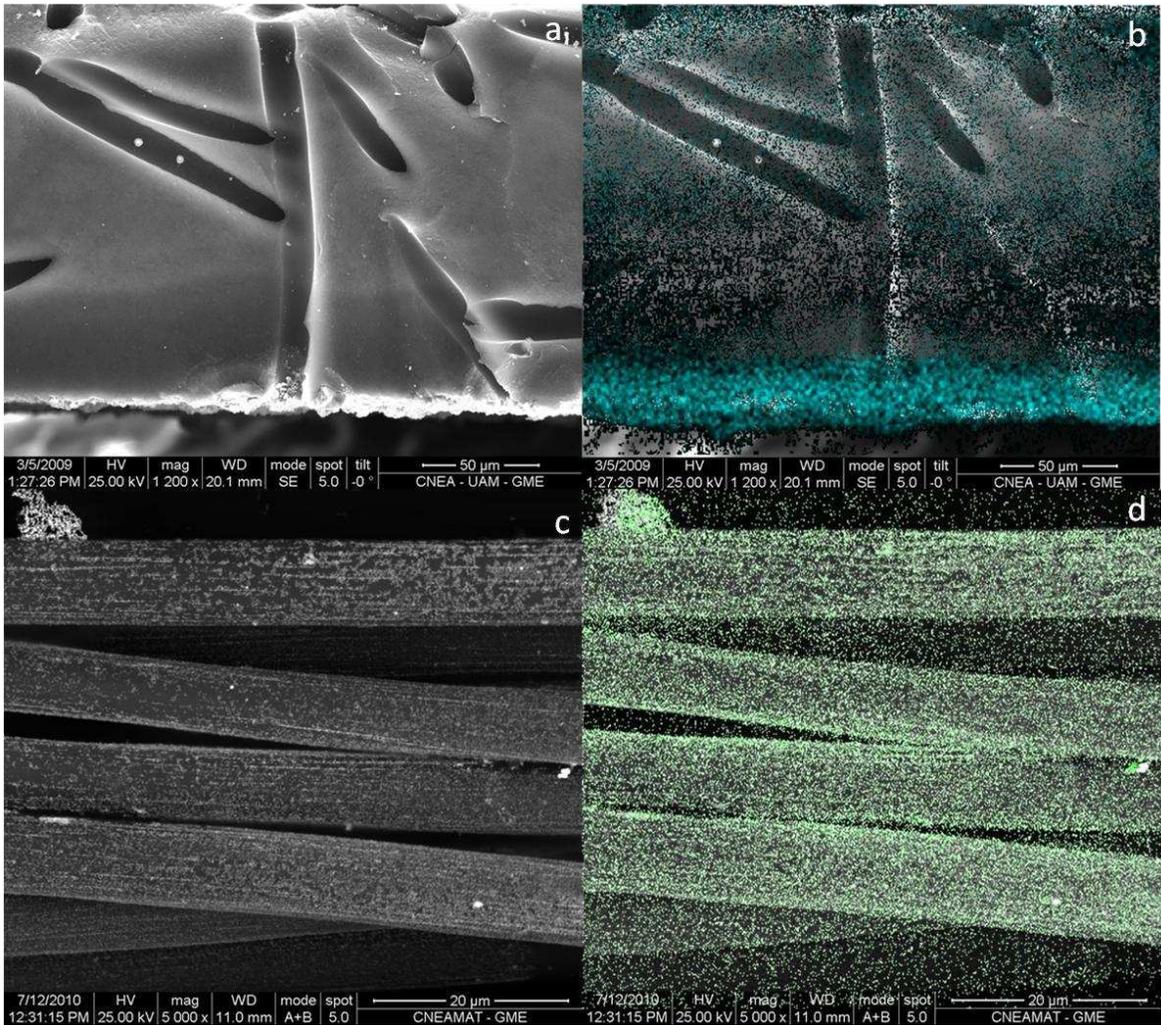


Figura 7.4: (a) Micrografía SEM (Magnificación 1200 x) y (b) Mapeo EDX de carbón jerárquico con el depósito de platino mesoporoso. (c) Micrografía SEM (Magnificación 5000 x) y (d) Mapeo EDX de tela de carbón con el depósito de carbón mesoporoso.

La imagen SEM del sistema CMCJ que se muestra en la Figura 7.4a confirma que los capilares permanecen abiertos, mientras que a través del análisis de mapeo EDX podemos asegurar que el catalizador no se ha electro-depositado en el interior de las paredes de los capilares.

El procedimiento de electrodeposición utilizando un nanomolde Pluronic F127[®] como plantilla promueve la electrodeposición del catalizador en la región exterior del soporte de carbón mesoporoso. Al mismo tiempo, se obtuvo una estructura mesoporosa del catalizador con buena adherencia de forma independiente del sustrato carbonoso utilizado, en contraste con la mala adhesión de las películas de catalizadores y nanopartículas en las superficies de carbono reportadas en la literatura [15,16]. La gran superficie de los materiales de carbono representa un incremento en el número de grupos oxigenados superficiales, los cuales juegan un papel importante en la estabilidad del sistema CMCJ [17]. Sin embargo, todavía no está claro el mecanismo por el cual estos grupos favorecen el anclaje de los catalizadores [18].

La rugosidad, causada por la mesoporosidad de la superficie, también podría proporcionar buenos sitios físicos de anclaje para la capa de catalizador electrodepositado [19]. El procedimiento de electrodeposición empleado deja la mayor parte del catalizador en la superficie del carbón jerárquico, como se muestra en la Figura 7.4d. En la MEA esta superficie está en contacto directo con la membrana y por lo tanto, el catalizador se encontraría mas disponible para conformar la zona de tres fases. Por otro lado, en la tela de carbón el catalizador no sólo se distribuye sobre las fibras exteriores, sino también en las más internas, debido a la macroporosidad inherente, como se muestra en la Figura 7.4b. Por lo tanto, no todo el catalizador se encuentra disponible para formar parte de la zona de tres fases de donde se espera que el CMCJ funcione mejor en celda de combustible.

Se realizaron análisis similares para las GDE obtenidas por electrodeposición de aleaciones Pt₆₅Ru₃₅. En la Figura 7.5 muestran las imágenes de SEM y los mapeos EDX de los átomos de platino (amarillo) y rutenio (rojo) en los sistemas CMTc y CMCJ obtenidos para un catalizador de Pt₆₅Ru₃₅ con el fin de analizar la distribución del catalizador en los diferentes soportes carbonosos. El mapeo EDX del CMTc en la Figura 7.5 muestra una distribución homogénea del catalizador sobre la superficie de las fibras de la tela de carbono. Una distribución similar del catalizador se observó en el CMCJ. Al igual que para la CMCJ obtenida con platino mesoporoso, la electrodeposición se realizó sobre la superficie del carbón con estructura jerárquica de poros, sin ingresar dentro de los capilares. Por otra parte no se observa segregación del platino y rutenio, si bien la resolución de la técnica de EDX no permite un análisis detallado. Las regiones blancas indican la presencia del catalizador, mientras que las oscuras corresponden a las zonas donde el catalizador está ausente.

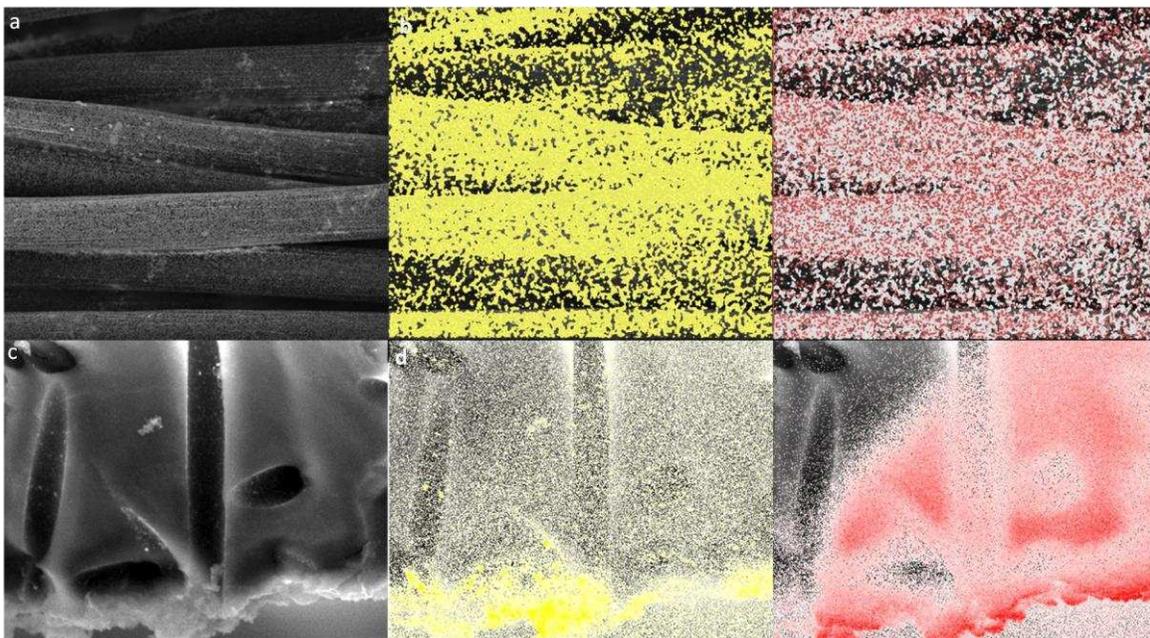


Figura 7.5: (a) Micrografía SEM y (b) Mapeo EDX de tela de carbón con el depósito de Platino(amarillo)/Rutenio(rojo) mesoporoso. (c) Micrografía SEM y (d) Mapeo EDX de carbón jerárquico con el depósito de Platino(amarillo)/Rutenio(rojo) mesoporoso. (Magnificación: 5000 x)

5.2. Caracterización Electroquímica.

Construcción de los conjuntos membrana electrodo.

Se utilizó el procedimiento descrito en el **Capítulo 2 (Sección 5.2)** para la construcción de MEAS utilizando como ánodo platino mesoporoso y aleaciones de Pt₆₅Ru₃₅ mesoporoso. Se realizaron pruebas preliminares en condiciones de celdas de combustibles de H₂/O₂ para los CMCJ de platino mesoporoso, y de metanol/O₂ para los CMCJ y CMTC de PtRu mesoporoso.

5.3. Catalizador mesoporoso de platino.

Pruebas preliminares en condiciones de celda de combustible H₂/O₂.

Los tres electrodos anódicos diferentes preparados y probados fueron: (i) catalizador mesoporoso de Pt electrodepositado sobre carbón jerárquico (CMCJ), (ii) catalizador mesoporoso de Pt electrodepositado sobre tela de carbono, sin tratamiento de PTFE (hidrofílico) (CMTC), (iii) el mismo electrodo de difusor de gas comercial (CGDE) que fue utilizado como electrodo catódico. Pruebas de barrido de polarización lineal se realizaron

desde el voltaje de circuito abierto hasta un potencial próximo al corto circuito (0,1 V). H₂ (RG 4,8, Indura) humidificado (humedad relativa = 100 %) y O₂ (RG 4,8, Indura) se distribuyeron en el ánodo y el cátodo, respectivamente, a un caudal de 50 sccm. Todas las mediciones se realizaron con un potenciostato Autolab PGSTAT302N.

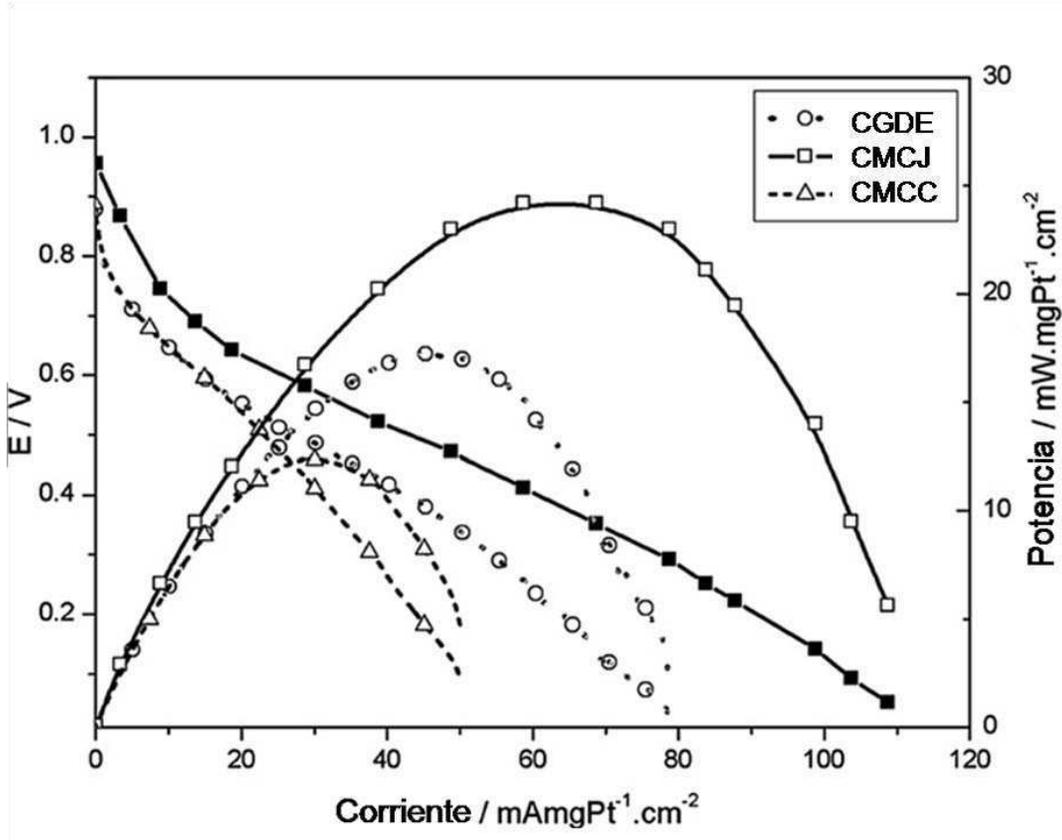


Figura 7.6: Curvas de I vs V y densidad de potencia, normalizadas por la masa de platino de diferentes monoceldas de combustibles con diferentes MEAs a 60 °C. Velocidad de flujo de H₂ y O₂: 50 Sccm

En la Figura 7.6 se muestran curvas de la polarización anódicas normalizada a la masa de Pt para los diferentes electrodos difusores de gases sintetizados, y se presentan las curvas de potencia de los tres MEAs analizadas. Los MEAs que tienen el CMTC y el electrodo comercial como ánodo muestran el mismo potencial de circuito abierto (0,95 V), mientras que el ánodo CMCJ presenta un OCV apreciablemente más alto (1,00 V), y su voltaje de celda se mantiene por encima de los otros dos MEAs en todo el barrido de corriente. Estos resultados indican claramente una polarización de activación más baja para el catalizador mesoporoso electro-depositado sobre el carbón mesoporoso. Por otro lado, las MEAs de CGDE y CMTC exhiben el mismo rendimiento hasta un voltaje de 0,6 V, donde la densidad de corriente por unidad de masa fue de 15 mA·mg Pt⁻¹·cm⁻². Al mismo potencial el CMCJ presentó una densidad de corriente por unidad de masa de 27 mA·mg Pt⁻¹·cm⁻².

$^1\text{cm}^{-2}$. A medida que la densidad de corriente se incrementa el potencial disminuye bruscamente para el MEA CMTC. Por debajo de 0,4 V se observó polarización por difusión en la CGDE. Un máximo de densidad de potencia de $12,4 \text{ mWmg Pt}^{-1}\text{cm}^{-2}$ se alcanzó con la CMTC y $17 \text{ mWmgPt}^{-1}\text{cm}^{-2}$ con la CGDE. Para las mismas condiciones de funcionamiento utilizadas en el ensayo, el CMCJ alcanzó el mejor rendimiento de celda, con una densidad de potencia de pico de $25 \text{ mWmg Pt}^{-1}\text{cm}^{-2}$, es decir, una densidad de potencia 50 – 100 % mayor en comparación con GDE comerciales con catalizadores de Pt/C.

Tabla 7.1: Principales características de las celdas de combustible de alimentadas con hidrógeno presentadas en literatura, con P_{max} en mW cm^{-2} , OCV es el potencial de circuito abierto en V, TA es temperatura ambiente y T para la temperatura de trabajo en $^{\circ}\text{C}$, y "aire" es alimentación pasiva de aire. NR: No Reportado.

Ref.	Sustrato	PEM	Catalizador	$P_{\text{max}} / \text{mW cm}^{-2}$	OCV / V	Oxidante	T / $^{\circ}\text{C}$
[20,21]	PMMA	Nafion 117 [®]	Pt(sputtering)	25	0,78	O ₂	TA
[22,23]	silicio	Flemion [®]	Pt	0,8	NR	Aire	TA
[24]	Cirlex	Nafion 115 [®]	Pt (Toray)	1,21	NR	O ₂	TA
[25,26]	PDMS	Nafion 112 [®]	Pt(sputtering)	0,8	0,79	Aire	60
[27,28]	silicio	Nafion 117 [®]	Pt(sputtering)	13,7	NR	O ₂	TA
Este trabajo	CMCJ	Nafion 117 [®]	Pt Mesoporoso	25	0,97	O ₂	60
Este trabajo	CMTC	Nafion 117 [®]	Pt Mesoporoso	12,4	0,9	O ₂	60

5.4. Catalizador mesoporoso de platino/rutenio.

Pruebas preliminares en condiciones de celda de combustible de metanol.

Se preparó un electrodo anódico de tipo CMCJ electrodepositando una aleación de Pt₆₅Ru₃₅ para realizar pruebas preliminares en condiciones de celda de metanol directo, mientras que se utilizó un electrodo difusor de gas comercial (CGDE) como electrodo catódico. Pruebas de barrido de polarización lineal se realizaron desde el voltaje de circuito abierto a una tensión próxima al corto circuito (0,1 V). El combustible fue una solución de metanol 1 M en el ánodo y se utilizó un caudal de 50 mLmin^{-1} y O₂ en el cátodo a un caudal de 50 sccm (RG 4,8, Indura). Todas las mediciones se realizaron con un potencióstato Autolab PGSTAT302N.

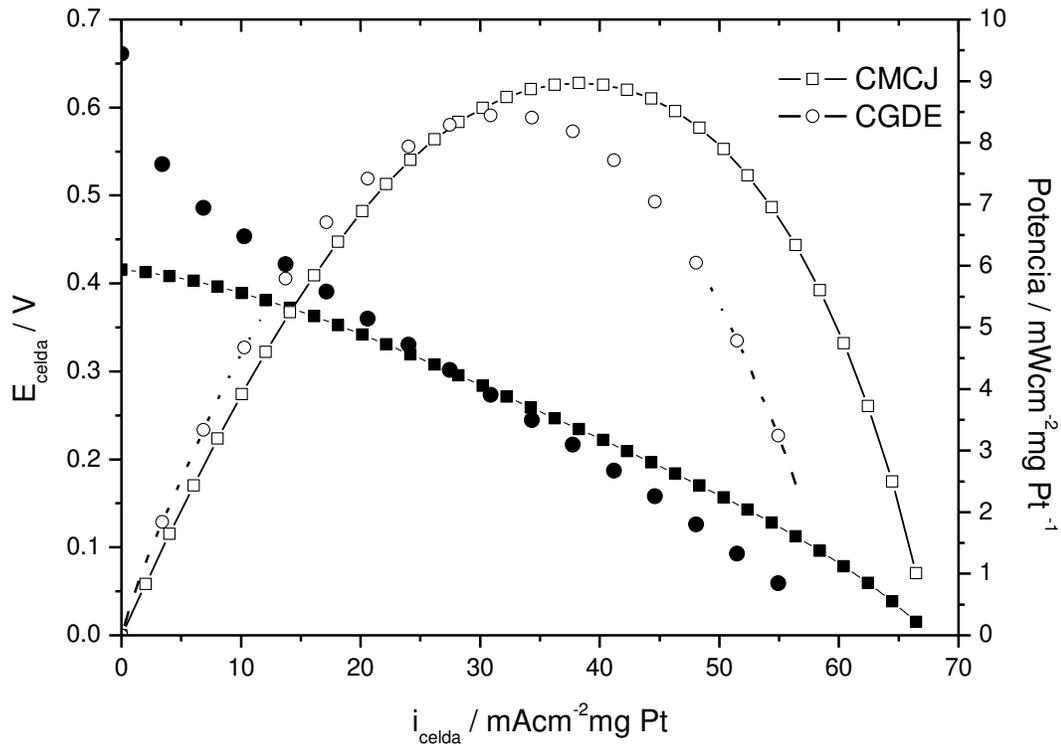


Figura 7.7: Curvas de I vs V y densidad de potencia normalizadas por la masa de platino de diferentes monoceldas de combustibles con diferentes MEAs a 25 °C. Velocidad de flujo de O₂: 20 mL min⁻¹. Solución de Metanol 1 M a 0,5 mL min⁻¹.

En la Figura 7.7 se muestran curvas de la polarización anódicas normalizada a la masa de Pt para el electrodo difusor de gas sintetizado, junto con la curva de potencia correspondiente. El ánodo CMCJ presenta un OCV de 0,42 V, el cual es un potencial de circuito abierto bajo para este tipo de celdas (0,6 – 0,65 [29,30]). A bajas densidades de corriente no se observa la brusca disminución del potencial asociado a la polarización de activación, lo cual podría ser un indicativo de que este tipo de electrodos mesoporosos difusores de gases presentan una baja pérdida de potencia por activación, lo cual estaría relacionado con las bajas energías de activación hacia la oxidación de metanol presentadas en el **Capítulo 6 (Sección 3.2)**.

Por otro lado, la MEA de CGDE (círculos) exhibe un voltaje de circuito abierto de 0,65 V. Un máximo de densidad de potencia de 8,5 mW·mg Pt⁻¹cm⁻² se alcanzó con la CGDE. Para las mismas condiciones de funcionamiento utilizadas en el ensayo, el CMCJ alcanzó un mejor rendimiento de celda, con una densidad de potencia máxima de 8,9 mW·mg Pt⁻¹cm⁻², es decir, una densidad de potencia ~5 % mayor en comparación con los materiales comerciales.

6. Conclusiones.

Se prepararon capas de catalizadores mesoporosos de Pt sobre carbón con estructura jerárquica de poros y tela de carbón comercial utilizando un copolímero de bloque (Pluronic F127[®]) como plantilla. La estructura del soporte de carbón jerárquico proporciona sitios de anclaje para el catalizador de Pt mesoestructurado, aumentando la densidad superficial de los centros de nucleación.

La integración de materiales estructurados muestra un mejor rendimiento en experimentos de celdas de combustible de H₂/O₂, alcanzando una potencia máxima de 25 mWmgPt⁻¹cm⁻² a 60 °C. El resultado obtenido podría ser debido a un efecto sinérgico sobre el proceso global anódico a través de un manejo adecuado de transporte de masa desde/hacia la región del catalizador. En resumen, todos estos resultados indican claramente que el CMCJ es un sistema integrado capa difusora de gases / soporte de catalizador prometedor que podría contribuir a la miniaturización de las celdas de combustibles para aplicaciones portátiles.

-
- [1] Antolini, E.; (2007) *Appl. Catal. B Environ.*, 74, 324.
 - [2] Antolini, E.; (2007) *Appl. Catal. B Environ.*, 74, 337.
 - [3] Lu, A.H., Zhao, D., Wan, Y.; (2010) *Nanosci. Nanotechnol.* RSC Publishing, Cambridge, UK.
 - [4] Planes, G.A., Garcia, G., Pastor, E.; (2007) *Electrochem. Commun.*, 9, 839.
 - [5] Yuan, Z.Y., Su, B.L.; (2006) *J. Mater. Chem.*, 16, 663.
 - [6] Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., Wilkinson, D.P.; (2006) *J. Power Sources*, 155, 95 *J. Power Sources*
 - [7] Gerteisen, D., Hellmann, T., Ziegler, C.; (2008) *J. Power Sources*, 177, 2, 348.
 - [8] Glora, M., Wiener, M., Petricevic, R., Probstle, H., Fricke, J.; (2001) *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 283.
 - [9] Martin, A.J., Chaparro, A.M., Gallardo, B., Folgado, M.A., Daza, L.; (2009) *J. Power Sources*, 192, 14.
 - [10] Swamy, T., Kumbur, E.C., Mench, M.M.; (2010) *J. Electrochem. Soc.*, 157, B77.
 - [11] Swamy, T., Kumbur, E.C., Mench, M.M.; (2011) *Electrochim. Acta*, 56, 3060.
 - [12] Bruno, M.M., Cotella, N.G., Miras, M.C., Barbero, C.A.; (2010) *Colloid. Surface A*, 362, 28.
 - [13] Yamamoto, T., Mukai, S.R., Endo, A., Nakaiwa, M., Tamon, H.; (2003) *J. Colloid. Interface Sci.*, 264, 532.
 - [14] Montes-Moran, M.A., Suarez, D., Menendez, J.A., Fuente, E.; (2004) *Carbon*, 42, 1219.
 - [15] Etienne, M., Walcarius, A.; (2005) *Electrochem. Commun.*, 7, 1449.
 - [16] Rodríguez-Reinoso, F.; (1998) *Carbon*, 36, 159.

-
- [17] Bleda-Martinez, M.J., Lozano-Castello, D., Morallon, E., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A.; (2006) *Carbon*, 44, 2642.
- [18] Fraga, M.A., Jordao, E., Mendes, M.J., Freitas, M.M., Faria, J.L., Figueiredo, J.L.; (2002) *J. Catal.*, 209, 355.
- [19] Viva, F.A., Bruno, M.M., Jobbagy, M., Corti, H.R.; (2012) *J. Phys. Chem., C*, 116, 4097.
- [20] Hsieh, S.S., Kuo, J.K., Hwang, C.F., Tsai, H.H.; (2004) *Microsyst. Technol.*, 10, 121.
- [21] Hsieh, S.S., Hwang, C.F., Kuo, J.K., Tsai, H.H., (2005) *J. Solid State Electrochem.*, 9, 121.
- [22] Min, K.B., Tanaka, S., Esashi, M.; (2003) *Proceedings of the 16th International Conference on MEMS*, Kyoto, Japan, 379.
- [23] Min, K.B., Tanaka, S., Esashi, M.; (2006) *J. Micromech. Microeng.*, 16, 505.
- [24] Park, B.Y., Madou, M.J.; (2006) *J. Power Sources*, 162, 369.
- [25] Shah, K., Shin, W.C., Besser, R.S.; (2003) *J. Power Sources*, 123, 172.
- [26] Shah, K., Shin, W.C., Besser, R.S.; (2004) *Sens. Actuators, B* 97, 157.
- [27] Xiao, Z., Yan, G., Feng, C., Chan, P.C.H., Hsing, I.M.; (2005) *Actuators and Microsystems transducers' 05*, in: *Proceedings of the 13th International Conference on Solid-State Sensors*, Seoul, Korea, 1856.
- [28] Xiao, Z., Yan, G., Feng, C., Chan, P.C.H., Hsing, I.M.; (2006) *J. Micromech. Microeng.*, 16, 2014.
- [29] Yu, J.S.; (2005) *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 10, 347.
- [30] Fang, B., Kim, M., Yu, J.S.; (2008) *App. Catal. B: Environ.*, 84, 100.

Conclusiones generales

Durante la primera parte de este trabajo de tesis pudo reproducirse correctamente la síntesis de un catalizador de platino mesoporoso utilizando la vía de electrodeposición empleando como nanomolde el cristal líquido comercial Brij 56[®]. El mismo fue caracterizado estructural y electroquímicamente con el objetivo de asegurar que sus propiedades son las apropiadas para la electrocatálisis de metanol. Posteriormente se consiguió sintetizar catalizadores mesoporosos a través de electrodeposición utilizando como nanomolde el copolímero bloque comercial Pluronic F127[®]. Se sintetizaron catalizadores de Pt puro, y cuatro aleaciones de Pt/Ru con concentración creciente de Ru. Los catalizadores obtenidos muestran una estructura estable y reproducible.

Un catalizador con un tamaño de partícula menor, debería presentar un área (por gramo de catalizador) mayor que la que presente un catalizador del mismo metal con un diámetro de partícula mayor. Las H-ECSA para los catalizadores de platino sintetizados por las dos vías son prácticamente iguales, sin embargo el tamaño de partícula (que conforma la pared interporo) es claramente mayor para los catalizadores sintetizados vía Pluronic F127[®]. Esto indicaría que, si bien los catalizadores obtenidos vía Pluronic F127[®] deben tener un área menor a la de los catalizadores con menor tamaño de partícula (y consecuentemente menor tamaño de poro), ésta sería más accesible. Esta posible diferencia en la accesibilidad electroquímica genera que las áreas activas de ambos catalizadores sean similares. Una ventaja adicional que surge de la utilización de catalizadores con mayor tamaño de partícula consiste en que las partículas de mayor tamaño son más estables que las partículas pequeñas, con lo que se espera que estos catalizadores sean más estables en el tiempo y tengan menor tendencia a la coalescencia (formando partículas de mayor tamaño y disminuyendo el área electroactiva) que las partículas de menor tamaño presentes en catalizadores sintetizados vía Brij 56[®]. Es sabido que este proceso de “coarsening” es uno de los principales mecanismos de pérdida de actividad de catalizadores en celdas de combustible.

Puede verse en la comparación de los análisis de DEMS para catalizadores sintetizados vía Pluronic F127[®] (sintetizados en el marco de esta tesis) y catalizadores de platino y aleaciones Pt/Ru sintetizados vía Brij 56[®] reportados en literatura, que la eficiencia de conversión de metanol se ve claramente modificada por el tamaño de poro, pasando de un 30 - 40 % para catalizadores de Pt y Pt/Ru mesoporosos con un diámetro de poro de 2,5 – 3 nm, respectivamente, a un 50 % para catalizadores con diámetro de poro de ~10 nm (tanto de Pt como de aleaciones Pt/Ru). Esto nos permite concluir que un control apropiado del tamaño de poro puede ayudar a controlar la eficiencia en la conversión de metanol a CO₂, mejorando la eficiencia de aprovechamiento de combustible de la celda.

Los catalizadores mesoporosos sintetizados vía Pluronic F127[®] muestran una baja producción de H₂O₂ a temperatura ambiente. El peróxido de hidrogeno es un subproducto indeseado en las celdas de combustibles ya que es un oxidante que reacciona degradando los diferentes componentes del conjunto membrana electrodo (membrana, soportes carbonosos, etc.), una baja producción de éste compuesto, además de aumentar la eficiencia de la celda de combustible, aumenta la vida útil del conjunto membrana electrodo.

Los análisis de fractura de los GDE sintetizados sobre carbón con estructura jerárquica de poro (como se muestra en los **Capítulos 3 (Sección 7.2, Figura 3.14)** y **7 (Sección 5.1, Figuras 7.4 y 7.5)** muestran que el espesor del electrodepósito (el cual corresponde al espesor de la capa catalítica) es de a lo sumo unos pocos micrones, mucho menor a los 30 μm usuales en capas catalíticas formadas con catalizadores convencionales de Pt/C (o PtRu/C). Adicionalmente no se observa que los catalizadores se formen dentro de los capilares ($\sim 15 \mu\text{m}$), por lo que el soporte mantendría sus propiedades de transporte. Puede verse, por otra parte, que durante el proceso de electrodeposición sobre telas de carbón comercial el catalizador se forma no solo sobre las fibras de carbón más superficiales (las cuales entrarán en contacto con la membrana durante la formación del conjunto membrana electrodo), sino también sobre las fibras más internas, de la tela de carbón. Esto se debe a que la porosidad de la tela de carbón comercial es mucho mayor a la presente en la GDL de carbón con estructura jerárquica de poros. Esta mayor penetración de los precursores de electrodeposición dentro de la capa difusora de gases deriva en un menor aprovechamiento del catalizador lo cual puede verse claramente en la comparación entre celdas de combustibles de H₂/O₂ construidas usando CMCJ y CMTC, donde para la misma carga de catalizador el GDE de CMCJ presenta una potencia de 25 mWcm^{-2} , mientras que la GDE de CMTC presenta una potencia de 12,4 mWcm^{-2} .

Adicionalmente, la celda de H₂/O₂ construida con la GDE de CMCJ (de Pt mesoporoso) presenta una potencia aproximadamente un 50 % mayor que una celda similar, construida con un ánodo comercial (Pt/C). La diferencia de potencias entre la celda con GDE de CMCJ (Pt/Ru mesoporoso) y la celda construida con un ánodo comercial (PtRu/C) prácticamente desaparece para celdas de combustibles de metanol directo, donde existe solo una mejora de aproximadamente 5 %, respecto a la potencia obtenida con catalizadores comerciales. Considerando que los catalizadores de PtRu mesoporosos durante los ensayos preliminares mostraron ser más activos respecto a la oxidación de metanol que los catalizadores de PtRu/C comerciales, la poca diferencia entre las actividades electroquímicas probablemente se deba a que, si bien la capa difusora de gases de carbón con estructura jerárquica de poros mejora el transporte de masa en el caso de H₂/O₂, no lo hace de igual manera en el caso de celdas de metanol directo (con una concentración de metanol 1 M). Recientemente (en el trabajo de tesis del Dr. Yohann Thomas realizado en nuestro grupo) se encontró que ésta capa difusora de gases con estructura jerárquica de poros, mejora su mojabilidad drásticamente cuando se utilizan

soluciones de metanol de concentraciones mayores a 2 molar, lo cual podría mejorar el transporte de masa (y también la potencia) en las celdas construidas usando CMCI.

Todos estos resultados indican claramente que el CMCI es un sistema integrado capa difusora de gases / soporte de catalizador prometedor que podría contribuir a la miniaturización de las celdas de combustibles para aplicaciones portátiles, especialmente para dispositivos móviles de baja potencia funcionando con H_2 , similares a los prototipos presentados por diversas empresas (Horizon, PowerTrek, etc.), mientras que para mini DMFC es necesario aún un aumento en la potencia (que posiblemente pueda lograrse optimizando las condiciones de operación de la celda de combustible).

Perspectivas

- Analizar el efecto del espesor de la capa de catalizador en la eficiencia en el uso del platino para catalizadores de Pt y Pt/Ru vía Pluronic F127[®].
- Evaluar los CMCJ (con catalizador de aleación de Pt/Ru) sintetizados a mayores concentraciones de metanol (2 – 3 M) con el objetivo de analizar el cambio en la potencia de la celda con los cambios reportados sobre la mojabilidad del carbón con estructura jerárquica de poro.
- Testear los CMCJ de platino sintetizados como cátodos para micro-celdas de combustibles alimentadas con metanol.
- Evaluar diferentes condiciones de síntesis de catalizadores mesoporosos (variando principalmente las concentraciones de Pluronic F127[®]) de modo de obtener otras estructuras mesoporosas con mayor interconexión de poros (por ejemplo Cúbica Im3m).
- Sintetizar electrodos de mayor tamaño.
- Analizar el efecto del tamaño de poro en la eficiencia de la reacción de formación de H₂O₂ durante la reducción de oxígeno.
- Analizar la eficiencia de oxidación de metanol por DEMS utilizando diferentes electrolitos líquidos, de modo de analizar la influencia de la adsorción de aniones en la eficiencia catalítica.
- Estudiar la posible adaptación de estos catalizadores a celdas de combustibles de etanol directo de media y alta temperatura.