



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y
SOPORTE EN EL DESEMPEÑO DEL CATALIZADOR PtSnNi/NTCMP PARA LA
OXIDACIÓN DE ETANOL**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

I. Q. CLAUDIA VERÓNICA TINOCO MUÑOZ

TUTOR: DRA. ANA LILIA OCAMPO FLORES

AÑO: 2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Omar Solorza Feria
Vocal: Dr. José Alejandro Baeza Reyes
Vocal: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Vocal: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 113

Departamento de Química Analítica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química

U.N.A.M.

ASESORA:

Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

SUSTENTANTE:

I.Q. Claudia Verónica Tinoco Muñoz

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por hacer posible la realización de este trabajo.

A mi tutora la Dra. Ana Lilia Ocampo con quien estoy muy agradecida por su apoyo, confianza, dirección de esta tesis y toda su comprensión.

Al jurado revisor de la tesis:

Dr. Omar Solorza Feria

Dr. José Alejandro Baeza Reyes

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Dr. Pedro Roquero Tejeda

Por sus valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar el trabajo y por el tiempo dedicado a la revisión del mismo.

Al I.Q. Iván Puente Lee, por la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna, por la obtención de patrones de difracción de rayos X de polvos. Ambos de la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

Se agradece el apoyo otorgado a través de los proyectos Conacyt 101755 y PAPIIT IN119710.

Parte de los resultados de este trabajo fue presentado en:

- ☞ El 45° Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México, celebrado del 18 al 22 de septiembre de 2010 en la ciudad de Rivera Maya, Q. Roo, en la modalidad de cartel.
 - ☞ El 26° Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, celebrado del 30 de mayo al 3 de junio de 2011 en la ciudad de México, D.F., en la modalidad de cartel.
-

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
<i>Resumen</i>	1
<i>Capítulo 1 Introducción</i>	2
1.1 Introducción	2
1.2 Objetivos.....	5
Objetivo General.....	5
Objetivos Específicos.....	5
<i>Capítulo 2 Marco Teórico</i>	6
2.1 Celdas de combustible.....	6
2.2 Ventajas de una celda de combustible	7
2.3 Operación de las celdas de combustible	9
2.4 Celda de combustible de etanol directo (DEFC).....	11
2.5 Oxidación de etanol	13
2.5.1 Metodologías de síntesis de los catalizadores.....	16
2.5.1.1 Precipitación química a bajas temperaturas	17
2.5.1.2 Coloidal.....	17
2.5.1.3 Sol-gel.....	17
2.5.1.4 Microemulsiones	17
2.5.1.5 Depósito electroquímico.....	18
2.5.1.6 Spray pirólisis.....	18
2.5.1.7 Depósito por vapor químico	19
2.5.1.8 Impregnación	19
2.5.2 Soportes catalíticos empleados en los catalizadores.....	19
2.5.2.1 Vulcan XC-72.....	20

2.5.2.2 TiO ₂	20
2.5.2.3 Nanoestructuras de carbono.....	20
2.5.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono	22
2.5.4 Tamaño de partícula y composición del catalizador	22
2.6 Técnicas de caracterización	23
2.6.1 Voltamperometría	23
2.6.2 Cronoamperometría.....	25
2.6.3 Difracción de rayos X (XRD).....	27
2.6.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	28
<i>Capítulo 3 Metodología experimental.....</i>	<i>29</i>
3.1 Materiales y reactivos	29
3.2 Síntesis de catalizadores.....	30
3.2.1 Funcionalización de los nanotubos de carbono	31
3.2.2 Método de síntesis de polirol.....	31
3.2.3 Método de síntesis de NaBH ₄	32
3.3 Caracterización electroquímica.....	33
3.3.1 Preparación del electrodo de trabajo	33
3.3.2 Voltamperometría cíclica (VC).....	33
3.3.3 Cronoamperometría.....	34
3.4 Caracterización física.....	34
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	34
3.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	34
<i>Capítulo 4 Resultados y discusión</i>	<i>35</i>
4.1 Caracterización electroquímica.....	35
4.2 Efecto del método de preparación	35
4.3 Caracterización del catalizador bimetalico PtSn/NTCMP	38

4.4 Catalizadores trimetálicos PtSnNi: efecto del níquel sobre el catalizador bimetálico PtSn/NTCMP e Influencia de la variación en la composición del catalizador trimetálico PtSnNi/NTCMP	41
4.4.1 Caracterización de catalizadores trimetálicos PtSnNi/NTCMP en medio ácido	42
4.4.2 Oxidación de etanol con catalizadores trimetálicos PtSnNi/NTCMP	43
4.5 Efecto de la funcionalización del soporte para catalizadores PtSnNi.....	48
4.6 Caracterización física.....	50
4.6.1 Difracción rayos X.....	51
4.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	55
<i>Capítulo 5 Conclusiones</i>	59
5.1 Conclusiones.....	59
5.1.1 Propuestas de continuación.....	60
<i>Capítulo 6 Bibliografía</i>	¡Error! Marcador no definido.
6.1 BIBLIOGRAFÍA	89
<i>Anexos</i>	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible.....	10
Tabla 2. Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes a condiciones estándar.....	12
Tabla 3. Datos de corriente de pico, potencial de pico y potencial de inicio de la reacción de oxidación de etanol para los catalizadores PtSn/NTCMP y PtSnNi/NTCMP con diferente composición.....	45
Tabla 4. Datos de corriente de pico, potencial de pico y potencial de inicio de la oxidación de etanol sobre catalizadores [Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀] _{30%} con soporte funcionalizado, sin funcionalizar y diferente pureza.....	50
Tabla 5. Tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Configuración de una celda de combustible.	7
Figura 2. Representación de una celda de combustible de etanol directo.	11
Figura 3. Esquema de las etapas de la oxidación de etanol sobre platino.	14
Figura 4. Esquema general de la oxidación de etanol sobre el catalizador Pt-Sn.	16
Figura 5. Esquema de las diversas estructuras de nanotubos de carbono.	21
Figura 6. Programa de perturbación del potencial en función del tiempo para un experimento de voltamperometría cíclica.	23
Figura 7. Gráfica $i=f(E)$ obtenida de un experimento de voltamperometría cíclica para un par redox reversible.	25
Figura 8. a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico, b) respuesta corriente – tiempo.	26
Figura 9. Partes principales de un microscopio electrónico de transmisión.	28
Figura 10. Montaje experimental para la reducción de los precursores, método de poliol.	31
Figura 11. Montaje experimental para la reducción de los precursores, método de NaBH_4	32
Figura 12. Esquema general de la celda electroquímica de tres electrodos.	33
Figura 13. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) del catalizador $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ preparado por los métodos de poliol y de NaBH_4 , en H_2SO_4 0.5 mol/L	36
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) del catalizador $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ método de poliol y método de NaBH_4 en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L	38
Figura 15. Voltamperograma cíclico del catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L (20 mVs^{-1}).	39
Figura 16. Voltamperograma cíclico del catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%} / \text{NTCMP}_{70\%}$ (método poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L (20 mVs^{-1}).	40
Figura 17. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) de los catalizadores: a) $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, b) $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y c) $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L	43
Figura 18. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) de los catalizadores $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (método poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L	45
Figura 19. a) Cronoamperogramas (a 0.7 V) de las diferentes composiciones del catalizador PtSn/NTCMP y PtSnNi/NTCMP (método poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L	47

Figura 20. a) Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs ⁻¹) y b) cronoamperogramas (a 0.7 V) de la variación del soporte para el catalizador [Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀] ₃₀ % (NTCMP>90% funcionalizado, NTCMP>99% funcionalizado y NTCMP>99% sin funcionalizar,) en H ₂ SO ₄ 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L.	49
Figura 21. Comparación de los patrones de difracción de rayos-X de polvos correspondientes a las metodologías empleadas para la preparación el catalizador PtSn/NTCMP.....	51
Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de los catalizadores: a) PtSnNi/NTCMP método de NaBH ₄ , b) PtSnNi/NTCMP método de poliol.	53
Figura 23. Patrones de difracción de rayos-X de polvos del catalizador [Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀] ₃₀ % (NTCMP>99% sin funcionalizar y NTCMP>99% funcionalizado).	54
Figura 24. Micrografía de TEM del catalizador [Pt ₄₀ %Sn ₄₀ %Ni ₂₀ %] ₃₀ % / NTCMP ₇₀ %, método poliol.....	55
Figura 25. Micrografía de TEM del catalizador [Pt ₄₀ %Sn ₃₀ %Ni ₃₀ %] ₃₀ % / NTCMP ₇₀ %, método NaBH ₄ . ..	56
Figura 26. Micrografía de TEM del catalizador [Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀] ₃₀ %/NTCMP>99% sin funcionalizar obtenido con el método de poliol.	57
Figura 27. Micrografía de TEM del catalizador [Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀] ₃₀ %/NTCMP>99% funcionalizado obtenido con el método de poliol.	57

Resumen

En esta tesis se reporta la síntesis y caracterización de catalizadores del tipo PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared (NTCMP). Se estudió la influencia del método de preparación en las propiedades catalíticas, estructurales y morfológicas de los catalizadores, en un caso se empleó etilenglicol como disolvente y agente reductor (método de poliol) y en el otro borohidruro de sodio como agente reductor (método de NaBH₄). La actividad catalítica para la oxidación de etanol en medio ácido de los catalizadores sintetizados se estudió en un arreglo de media celda utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los catalizadores preparados con el método de poliol presentaron respuestas de corriente de oxidación mayores que las presentadas en los catalizadores preparados por el método de borohidruro de sodio. La estructura y morfología de los catalizadores se analizó por difracción de rayos X de polvos (XRD) y microscopia electrónica de transmisión (TEM); los resultados muestran que los catalizadores sintetizados mediante la técnica de poliol tienen una mejor dispersión de la fase metálica sobre el soporte.

El efecto de adicionar níquel al sistema bimetalico PtSn se evaluó preparando catalizadores trimetalicos con diferente composición PtSnNi, los resultados obtenidos mediante voltamperometría y cronoamperometría muestran que *sí* hay un efecto debido a la composición y que el níquel mejora la actividad catalítica para oxidar el etanol.

El catalizador PtSnNi se soportó sobre nanotubos de carbono funcionalizados y sin funcionalizar para determinar el efecto del pretratamiento realizado al soporte, además se cambiaron los nanotubos de carbono por otros del mismo tipo pero con mayor pureza, (NTCMP>90% y NTCMP>99%) para también estudiar la influencia que tienen estos cambios sobre la actividad catalítica de los catalizadores. El mejor desempeño para la oxidación de etanol se obtuvo cuando los nanotubos de carbono multipared son pre-tratados en medio ácido y con una pureza mayor a 99%.

Capítulo 1

Introducción

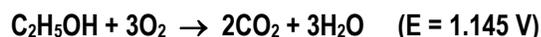
1.1 Introducción

La situación energética actual está basada en un modelo insostenible desde los puntos de vista económico y medioambiental, la energía eléctrica a nivel mundial es abastecida fundamentalmente mediante la combustión de combustibles fósiles (reservas no renovables) cuya eficiencia de conversión es limitada por el ciclo de Carnot. El consumo de combustibles fósiles contribuye al aumento de los gases de emisión, por ejemplo: SO₂, NO_x, CO, CO₂, etc., al medio ambiente, hecho que se ha ido agudizando paulatinamente desde el comienzo de la revolución industrial. El efecto “invernadero” (CO₂), las lluvias ácidas, el aumento en la temperatura global, etc. son algunos síntomas debido a este incremento.

Debido a lo anterior, se ha considerado el empleo de fuentes renovables tales como la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica y biomasa. Otra alternativa que recientemente ha retomado gran interés son los dispositivos conocidos como celdas de combustible. Los sistemas de celdas de combustible representan un

acercamiento que reúne todos los requisitos para el abastecimiento sustentable de energía: alta eficiencia eléctrica, baja emisión de contaminantes, posibilidad de cogeneración, etc. En principio, una celda de combustible polimérica (PEMFC, por sus siglas en inglés), es un dispositivo que genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión, con una eficiencia más alta que una máquina de combustión interna. Basándose en la visión futura de que el hidrógeno puede llegar a producirse mediante recursos renovables se hizo presente un nuevo concepto denominado “la economía del hidrógeno” donde el hidrógeno es considerado como el portador de energía. Sin embargo, los problemas de transporte, almacenamiento y distribución del hidrógeno, han originado la búsqueda de otros combustibles alternos que faciliten el uso de las celdas de combustible. En este contexto, la celda de combustible de alcohol directo (DAFC por sus siglas en inglés) representa una opción interesante, puesto que es dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un alcohol directamente en energía eléctrica [1]. De los diferentes combustibles que pueden ser oxidados en la celda, el metanol y el etanol son los que han despertado mayor interés.

En particular, el uso de etanol en relación con otros combustibles es interesante porque es menos tóxico (que el metanol por ejemplo), es más barato que el hidrógeno, se puede manipular con mayor facilidad y seguridad tanto en el almacenamiento como en el transporte. Esto hace que las celdas de combustible de etanol directo (DEFC por sus siglas en inglés) sean una tecnología que se investiga con gran interés en la actualidad [2]. La reacción global de una DEFC puede escribirse como sigue:



Sin embargo, el problema al utilizar combustibles que contienen carbono, es la formación de CO como producto intermediario de la reacción de oxidación llevada a cabo en el ánodo de la celda. Se sabe que la molécula de CO queda fuertemente adsorbida sobre el platino (metal generalmente usado en el ánodo) [3], y sólo puede oxidarse a CO₂ a altos potenciales. Para reducir este efecto de envenenamiento del platino se ha adicionado un segundo y hasta un tercer metal que aportan especies oxigenadas promoviendo la completa oxidación de CO a menores potenciales [4,5]; entre los metales propuestos para el desarrollo de catalizadores multimetálicos para la oxidación de etanol se encuentran el oro (Au), el rutenio (Ru), el estaño (Sn), el rodio (Rh), el iridio (Ir), el molibdeno (Mo) y el paladio (Pd) [6]. De los sistemas bimetálicos el PtSn/C ha sido reportado con la mejor actividad catalítica para la oxidación de etanol [7].

En el diseño de estos nuevos materiales la composición de los catalizadores (naturaleza y proporción de los metales involucrados), la estructura (tamaño de las partículas, distribución de las partículas, etc.) y la selección del material soporte son cruciales. En el caso del soporte, éste puede modificar las propiedades electrónicas de los metales en el catalizador y favorecer la oxidación de etanol. Entre los distintos materiales

usados como soporte, las nanoestructuras de carbono (nanotubos de carbono por ejemplo) representan una gran opción para su uso en catalizadores para celdas de combustible.

Las principales aplicaciones de las celdas de combustibles abarcan una gran variedad de productos. Es por ello, que actualmente todos los grandes fabricantes de vehículos (General Motors, Ford, Daimler-Chrysler, etc.) las grandes empresas petrolíferas (Shell, BO o REPSOL-YPF) o de otros sectores (Siemens-Westinghouse, Motorola, Toshiba o UTC) invierten miles de millones de euros en la investigación de nuevas tecnologías de hidrógeno y celdas de combustible.

En resumen, el desarrollo y la aplicación de las celdas de combustible podrían reducir considerablemente la contaminación y se podría hablar de un aumento en la eficiencia con la que se utilizan los energéticos, así como de un nuevo mercado que seguramente demandará nuevos empleos y especialistas en la materia.

En este trabajo se presenta la síntesis de catalizadores PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared (NTCMP) y el estudio de su desempeño para la oxidación de etanol. Se compararon dos metodologías de síntesis; el método de poliol, en el que se empleó etilenglicol como agente reductor y el método de reducción química utilizando borohidruro de sodio como agente reductor (método de NaBH₄). El PtSn/NTCMP se preparó con una composición Pt:Sn 50:50 y para el PtSnNi/NTCMP se variaron las relaciones Pt:Sn:Ni (50:40:10, 40:40:20 y 40:30:30). Se estudió también el efecto de la funcionalización y pureza del soporte sobre la actividad catalítica del catalizador PtSnNi/NTCMP. La caracterización física se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La evaluación electroquímica se llevó a cabo mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

1.2 Objetivos

Objetivo General

Preparar catalizadores PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared (NTCMP) y determinar el efecto del método de preparación, composición y funcionalización del soporte sobre la actividad catalítica para la oxidación de etanol en medio ácido de los materiales preparados.

Objetivos Específicos

- Sintetizar los catalizadores mediante dos metodologías de reducción química; empleando como agente reductor en un caso al etilenglicol (método de poliol) y en el otro al borohidruro de sodio (método de NaBH_4), variando la composición de los catalizadores.
- Evaluar la actividad catalítica para la oxidación de etanol de los catalizadores mediante pruebas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría en un arreglo de media celda.
- Determinar el efecto de la adición de Ni en la actividad catalítica del catalizador PtSn/NTCMP.
- Comparar la actividad catalítica del catalizador PtSnNi/NTCMP cuando se varia la pureza del soporte (NTCMP>90% y NTCMP>99%) y cuando éste se modifica sometándolo a la funcionalización en medio ácido.
- Determinar las características morfológicas de los catalizadores mediante TEM y DRX y correlacionarlos con su desempeño catalítico.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos análogos a las baterías convencionales: ambos poseen electrodos positivos y negativos y un electrolito. Sin embargo, a diferencia de las baterías que pueden suministrar potencia solo por un tiempo definido, luego del cual hay que recargarlas o remplazarlas, la celda de combustible puede operar continuamente. Es un sistema electroquímico de flujo estable, que transforma la energía química en eléctrica directamente mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador. De manera ideal, no hay cambio en la composición química del electrolito o de ambos electrodos (Figura 1).

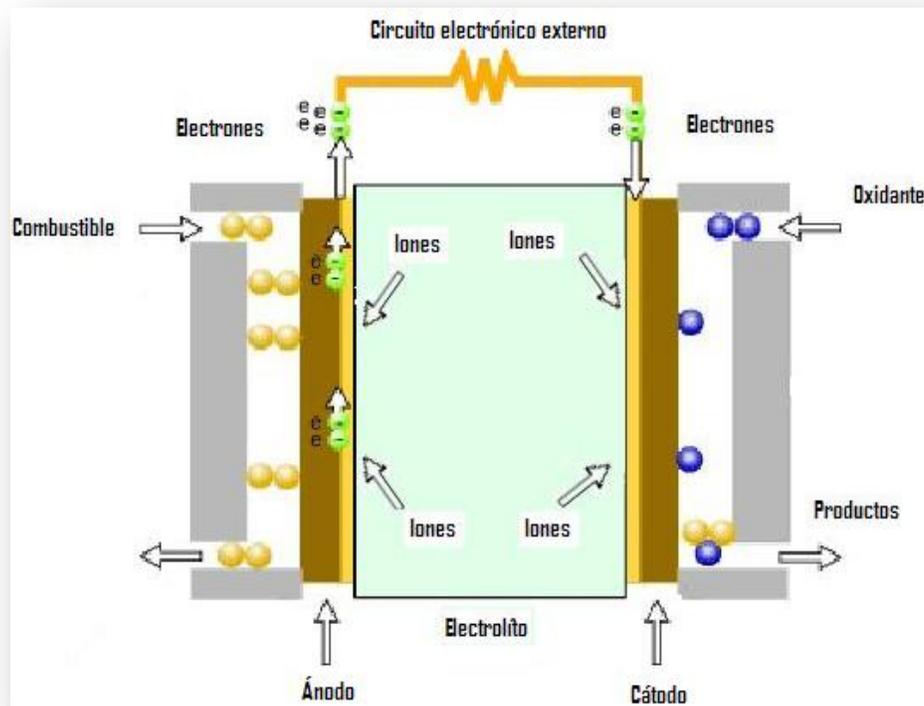


Figura 1. Configuración de una celda de combustible [8].

Las celdas de combustible no están limitadas por el principio de Carnot, por lo que pueden alcanzar una mayor eficiencia teórica en la conversión de energía. Las pérdidas excesivas que se producen en los sistemas de conversión de energía de varias etapas pueden evitarse mediante el uso de celdas de combustible que hacen la conversión en un proceso de una sola etapa. Las celdas de combustible poseen una alta eficiencia en un amplio intervalo de temperatura y potencia, siendo de esta manera perfectas para ciclos de carga dinámicos. Una alta eficiencia a cargas muy pequeñas es especialmente apreciada.

2.2 Ventajas de una celda de combustible

Algunas de las ventajas de las celdas de combustible son:

☞ **Bajo impacto ambiental.** Al no haber combustión a alta temperatura, en los gases residuales no se producen hidrocarburos sin oxidar ni óxidos de nitrógeno. Tampoco se produce SO_x debido a que el sistema exige la depuración previa del azufre contenido en el combustible para obtener una larga vida de las celdas electroquímicas. La tecnología de las celdas de combustible origina niveles de contaminación inferiores al resto de los sistemas de producción basados en combustibles fósiles. El factor de reducción de estos

contaminantes químicos varía entre 95% y 99%. Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de CO₂/kWh se reducen drásticamente.

↪ **Flexibilidad de operación.** Una celda de combustible genera un voltaje de aproximadamente 0.5 a 1.0 V y puede ser conectada en serie con otras celdas para obtener un voltaje deseado (son elementos de bajos voltajes y altas intensidades de corriente). La corriente producida es función del área de la celda.

La eficiencia es relativamente constante, oscila en un amplio rango de carga (30-100%). Por el contrario, los sistemas convencionales son poco flexibles, ya que para optimizar su eficiencia debe mantenerse la carga por encima del 80%.

↪ **Carácter modular.** La disponibilidad de las celdas de combustible como módulos independientes incorpora ventajas adicionales, un cambio de escala a potencias más elevadas se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos, proporcionando así una gran adaptación a la demanda. Por lo que se reduce el costo del kW instalado. Además, permite aunar las ventajas de fraccionamiento de potencia necesario para optimizar el ahorro de energía con el de una mayor garantía de funcionamiento en caso de paro por avería o por tareas de mantenimiento de una o varias unidades de conjunto.

El rango de tamaño, la modulación y la capacidad de seguimiento de carga hacen de las celdas de combustible un atractivo candidato para la generación de energía en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo plantas "in-situ" y centrales para uso comercial, industrial y residencial. Con un diseño modular y debido a que la eficiencia de las celdas de combustible es independiente del tamaño, pequeñas unidades pueden operar tan eficientemente como las grandes.

↪ **Eficiencia.** Las celdas de combustible son inherentemente más eficientes que cualquier sistema convencional de generación de energía; debido a que no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot; es decir: la eficiencia (η) de las máquinas de combustión interna está limitada por las temperaturas a las cuales el calor es suministrado ($T_{\text{máx}}$) y evacuado ($T_{\text{mín}}$), de acuerdo con el ciclo de Carnot la eficiencia es igual a:

$$\eta = \frac{T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}}}{T_{\text{máx}}}$$

La eficiencia teórica máxima para las máquinas térmicas está entre 40 y 50%. En las celdas de combustible, se expresa como la relación entre la energía química disponible (ΔG) y el calor de la reacción en la celda de combustible (ΔH).

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Por lo tanto, la diferencia $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$ es la cantidad mínima de calor que se produce en un proceso isotérmico.

2.3 Operación de las celdas de combustible

La celda de combustible está constituida principalmente por el ánodo, el cátodo y el electrolito. La celda es alimentada de forma continua por el combustible que entra al ánodo y el oxígeno del aire que entra al cátodo. En el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible, liberándose protones y electrones, los protones son conducidos a través del electrolito y los electrones a través del circuito externo. Ambos llegan al cátodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno. A continuación se describen los componentes de una celda de combustible (Figura 1):

↻ **Electrodos.** En el ánodo ocurre la reacción de oxidación del combustible, suministra los electrones al circuito externo, mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de las especies oxidantes. Los electrodos están constituidos de materiales porosos para incrementar el área sobre la cual ocurre la reacción.

La tecnología de las celdas de combustible está limitada por los catalizadores, ya que en las celdas de combustible de baja temperatura se requieren metales nobles para aumentar la rapidez de la reacción en los electrodos.

↻ **Electrolito.** Es la sustancia que se encuentra entre los electrodos, éste puede ser acuoso, líquido o sólido. Las celdas tipo PEM y las derivadas de ésta (DEFC Y DMFC) emplean como electrolito una membrana polimérica de intercambio protónico. Hasta el momento, la membrana más empleada es la membrana de Nafion®. Las membranas de Nafion son polímeros perfluorados que tienen alta estabilidad térmica y química. La durabilidad y estabilidad química se deben a los enlaces fuertes entre el carbono y el flúor.

Los requerimientos generales para una membrana conductora de protones son los siguientes:

- Alta conductividad iónica bajo las condiciones de operación de las celdas.
- Alta estabilidad mecánica y química a elevadas temperaturas en ambientes oxidantes y reductores.
- Baja permeabilidad a los combustibles.
- Bajo costo.

En la tabla 1 se muestra un listado de los tipos de celdas de combustible.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Temperatura °C	Combustible	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	KOH (diluido)	60 – 120	H ₂	Espaciales. Militar.
Membrana de Intercambio de Protones (PEM)	Membrana polimérica intercambiadora de protones	20 – 120	H ₂	Estaciones de suministro eléctrico. Equipos portátiles. Vehículos.
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	160 – 220	H ₂	Estaciones de suministro eléctrico.
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos Li, Na, K (diluidos)	600 – 650	H ₂	Estaciones de suministro eléctrico. Transporte.
Óxido Sólido (SOFC)	(Zr,Y)O ₂ (sólido)	850 – 1000	H ₂	Estaciones de suministro eléctrico.
Metanol Directo (DMFC)	Membrana polimérica intercambiadora de protones	60 – 100	CH ₃ OH	Transporte. Equipos portátiles. Estaciones de suministro eléctrico.
Etanol Directo (DEFC)	Membrana polimérica intercambiadora de protones	60 -100	CH ₃ CH ₂ OH	Transporte Equipos portátiles. Estaciones de suministro eléctrico.

☞ **Combustibles.** Existe una gran variedad de combustibles que pueden ser empleados en las celdas de combustible, algunos ejemplos son el hidrógeno, el gas natural, los hidrocarburos ligeros (metanol, etanol, etc.), sin embargo, el hidrógeno es el más utilizado. Éste puede ser suministrado directamente en el sistema de la celda o mediante reformación a partir de combustibles ricos en hidrógeno. Las DMFC y las DEFC presentan la ventaja de que el metanol y el etanol, respectivamente, son suministrados directamente al ánodo de las celdas, con lo que se evita la quema de hidrocarburos para la obtención de H₂.

☞ **Oxidantes.** Aunque el oxígeno es el gas oxidante, no es necesario utilizarlo puro, ya que para muchas de las aplicaciones se usa el aire como el oxidante.

2.4 Celda de combustible de etanol directo (DEFC)

Entre los combustibles que se han estudiado alternos al hidrógeno para su aplicación en celdas de combustible se encuentran la hidracina, amoniaco, metanol, etanol, propanol, etilenglicol y acetales. De todos estos estudios se concluye que el metanol y etanol son los combustibles con mayores posibilidades de investigación en el área de la electroquímica [3].

Los trabajos realizados con metanol muestran que este alcohol es un candidato potencial para el funcionamiento de las celdas de combustible, sin embargo, su alto grado de toxicidad ha hecho que en los últimos años se prefiera la posibilidad de emplear al etanol como combustible. Una ventaja importante del etanol es su fácil obtención debido a que es producido por procesos relacionados con la biomasa. En países como Brasil y Colombia, entre otros, se produce en altas cantidades y de manera relativamente económica. Otras ventajas del etanol radican en el hecho de ser un combustible líquido menos tóxico que el metanol, que puede almacenarse y transportarse de manera más fácil y segura que otros combustibles (H_2).

La celda de combustible de etanol directo pertenece a las celdas de baja temperatura y pueden considerarse como un desarrollo de las celdas de combustible poliméricas (PEMFC). El electrolito es una membrana sintética y la ventaja de estas celdas está en que el etanol es alimentado directamente al ánodo en estado líquido (80-90°C) o vapor (120-130°C) mientras que el cátodo recibe aire. Debido a que trabajan a bajas temperaturas, es necesario disponer de catalizadores para asegurar una rapidez suficiente de reacción durante el proceso electroquímico.

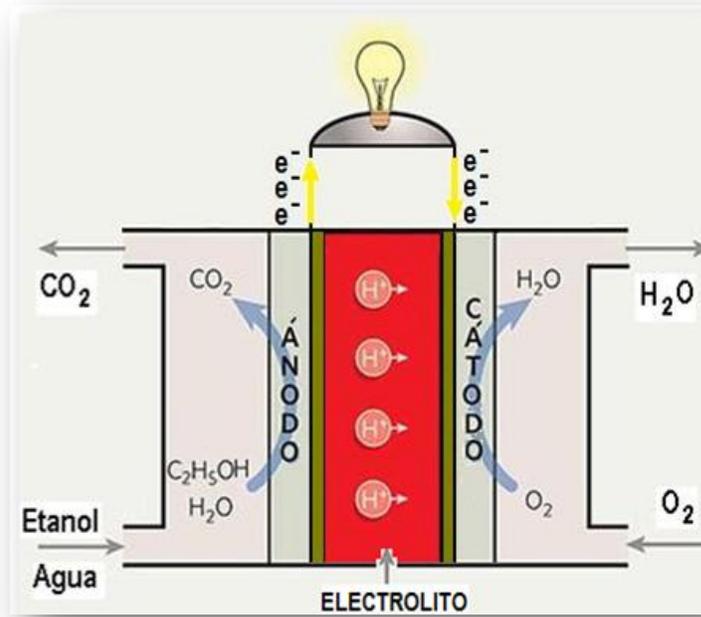
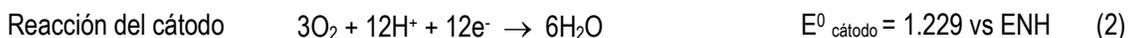


Figura 2. Representación de una celda de combustible de etanol directo [9].

De acuerdo a la figura 2, la celda de combustible de etanol directo funciona de la siguiente manera: en el ánodo se lleva a cabo la oxidación de etanol y en el cátodo se lleva a cabo la reducción del oxígeno (generalmente proveniente del aire) formando agua. La reacción general en la celda de combustible de etanol directo involucra $12e^-$ por molécula de etanol y 3 moléculas de agua (ec. 3), cabe mencionar que durante la reacción existen intermediarios adsorbidos y productos involucrados en la reacción [10].



El $E^0_{\text{ánodo}}$ se puede calcular a partir de los datos termodinámicos presentados en la tabla 2:

$$E^0_{\text{ánodo}} = \frac{-\Delta G^0_{\text{Ox}}}{12 F}$$

El cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción en el ánodo es $\Delta G^0_{\text{Ox}} = -97.3 \text{ kJmol}^{-1}$, calculado con las energías estándar de formación, lo que resulta en un $E^0_{\text{ánodo}} = 0.084 \text{ V}$. El valor de la fuerza electromotriz de la celda de etanol directo en condiciones estándar (1.145 V, ec. 3) corresponde a un cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción global de $\Delta G^0_{\text{global}} = -1326.7 \text{ kJmol}^{-1}$, lo que lleva a una densidad energética de $W_e = 8.01 \text{ kWh kg}^{-1}$. La eficiencia termodinámica de esta celda de combustible está definida como:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-1326.7}{-1367.9} = 0.970$$

En la tabla 2, se presentan datos termodinámicos además del etanol para otros alcoholes, en condiciones estándares (alcoholes en fase líquida a 25°C).

Tabla 2. Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes a condiciones estándar.

Combustible	ΔG^0_{Ox} KJ mol ⁻¹	$E^0_{\text{ánodo}}$ V vs ENH	E^0_{celda} V	$\Delta G^0_{\text{global}}$ KJ mol ⁻¹	W_e kWhkg ⁻¹	ΔH^0 KJ mol ⁻¹	η_{celda}
CH ₃ OH	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09	-726.7	0.967
C ₂ H ₅ OH	-97.3	0.084	1.145	-1326.77	8.01	-1367.9	0.970
C ₃ H ₇ OH	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10	-2023.2	0.971
C ₄ H ₉ OH	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77	-2676.8	0.972

La tabla 2 muestra que los alcoholes tienen densidades energéticas (w_e) comparables con la de la gasolina (de 10 a 11 kWhkg⁻¹), por lo que se presentan como una buena alternativa para sustituir a la gasolina en el transporte vehicular. Si se utilizan estos alcoholes como combustibles en una celda de alcohol directo, se obtendrán valores de la fuerza electromotriz (E^0_{celda}) alrededor de 1.1 a 1.2 V, esto es, muy similar a la celda de combustible que utiliza hidrógeno/oxígeno (1.23 V, PEMFC) y la eficiencia energética (η_{celda}) de estas celdas (muy cercanas a la unidad) es mucho mejor que la de la celda de hidrógeno/oxígeno (con un valor de 0.83 a 25°C)[5], por lo tanto se puede concluir que los alcoholes son combustibles muy prometedores para ser utilizados en celdas galvánicas.

2.5 Oxidación de etanol

La reacción de oxidación de metanol ha sido ampliamente estudiada utilizando catalizadores basados en platino, se ha reportado que la adición de metales como el Ru, Sn, W etc. al Pt mejora la actividad catalítica del catalizador. Los estudios de la oxidación de etanol son mucho más escasos por lo que su investigación ha comenzado con catalizadores similares a los utilizados en la oxidación de metanol. La lenta cinética de la oxidación de etanol a bajas temperaturas es un desafío importante para la investigación y el desarrollo de las DEFC. En los últimos años, se han realizado diversos estudios para desarrollar catalizadores eficaces para la oxidación de etanol, en estos estudios se ha buscado identificar los productos finales de la reacción [4,5] y los principales intermediarios involucrados [11,12] mediante varios tipos de técnicas espectroscópicas y electroquímicas tales como: espectroscopía electroquímica diferencial de masa (DEMS por sus siglas en inglés), espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), etc. Basados en esos trabajos, en principio se puede establecer que la reacción de oxidación de etanol sobre Pt puro en soluciones ácidas conduce a la formación de CO₂, acetaldehído y ácido acético, mediante un probable mecanismo de reacción en paralelo (figura 3) [13].

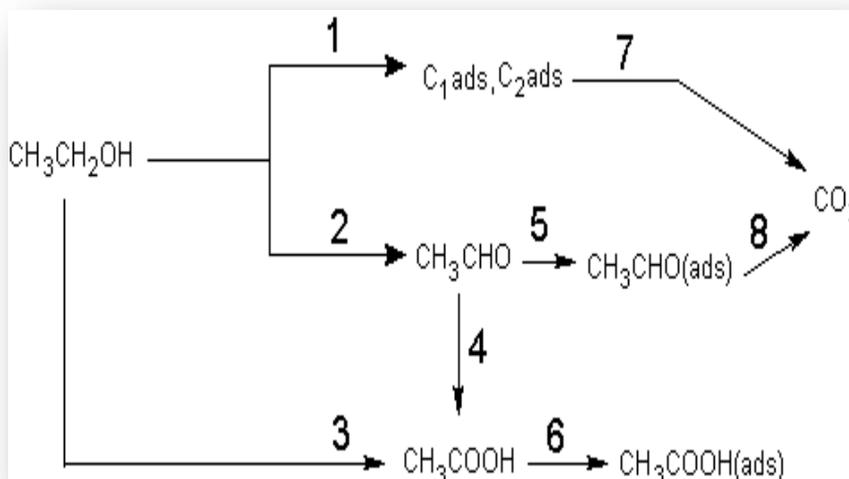


Figura 3. Esquema de las etapas de la oxidación de etanol sobre platino [13].

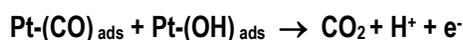
Algunas de las observaciones más relevantes para este mecanismo son las siguientes:

1.- La formación de CO_2 se produce mediante intermediarios fuertemente adsorbidos $\text{C}_{1\text{ads}}$ y $\text{C}_{2\text{ads}}$ (representan fragmentos con uno o dos carbonos) mientras que el acetaldehído y el ácido acético se forman por intermediarios débilmente adsorbidos. Debido a que la superficie del electrodo se envenena con los intermediarios fuertemente adsorbidos, se requiere de potenciales altos para removerlos de la superficie del electrodo promoviendo su completa oxidación a CO_2 . La formación de CO_2 se favorece a concentraciones altas de etanol, mientras que a bajas concentraciones se favorece la producción de acetaldehído y ácido acético.

2.- Hay controversia en establecer si el ácido acético se forma en un solo paso o si se forma a través de la formación inicial del aldehído.

3.- No hay acuerdo en cuanto a las especies C_1 y C_2 adsorbidas. De acuerdo con algunas investigaciones, el enlace C-C se conserva [14] de tal manera que se produce una mayor cantidad de especies $\text{C}_{2\text{ads}}$ (se han propuesto como especies $\text{C}_{2\text{ads}}$ a las especies $(=\text{COH}-\text{CH}_3, \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ y $-\text{CO}-\text{CH}_3)$ mientras que en otras investigaciones, Fierro y colaboradores [6] postulan que los intermediarios son mayoritariamente de la especie $\text{C}_{1\text{ad}}$ ($-\text{CO}$ y $\equiv\text{C}-\text{OH}$).

La gran parte de los estudios realizados llevan a concluir que cuando se utiliza Pt como catalizador, la etapa que controla la velocidad de la reacción es:



Esto muestra que la presencia de especies oxigenadas es un aspecto clave para completar la reacción de oxidación de etanol. Una de las formas convenientes para proporcionar las especies oxigenadas es el uso de sistemas Pt-M (M=Ru, Sn), en las cuales el segundo metal proporciona dichas especies a bajos sobrepotenciales. En particular se considera que el Sn es el metal que mayormente favorece la oxidación de CO cuando se combina con el Pt.

Jiang y colaboradores estudiaron el papel que juega el estado de oxidación del estaño en la actividad catalítica del catalizador PtSn [15]. Según los autores, el aumento del estado de oxidación favorece la electrooxidación de etanol debido a que el Sn o sus óxidos proporcionan especies oxigenadas a bajos sobrepotenciales que promueven la completa oxidación del CO adsorbido fuertemente en los sitios activos de Pt [16].

Se ha reportado que la presencia de un segundo metal modifica el mecanismo de la oxidación de etanol, como ejemplo, en la figura 4 se muestra un esquema del proceso de oxidación de etanol sobre un catalizador PtSn propuesto por F.C. Simões y colaboradores [16]. En primer lugar, se asume que la adsorción de la molécula de etanol se lleva a cabo en los sitios activos de Pt, seguido de su disociación, lo que lleva a la formación de acetaldehído adsorbido, de acuerdo con los pasos 1 y 2, que posteriormente va hacia la disolución. El acetaldehído puede ser reabsorbido (paso 3) e interactuar con especies OH adsorbidas para formar ácido acético como se indica en el paso 4. En este paso la oxidación ocurre a través del mecanismo bifuncional pero no es útil al proceso total debido a que conlleva a la formación de ácido acético, evitando la oxidación total de la molécula de etanol hacia CO₂. El ácido acético se puede formar también siguiendo los pasos 5 y 6, pero aparentemente es menos probable. La presencia de CO_{ads} puede explicarse mediante dos secuencias diferentes; pasos 7 y 8, o pasos 9 y 10. La primera hipótesis implica que el etanol puede adsorberse debido a la ruptura del enlace C-H en ambos átomos de carbono, el siguiente paso es la ruptura del enlace C-C. La segunda hipótesis implica la ruptura del enlace C-H del intermediario formado después de la adsorción del acetaldehído. Las especies CO_{ads} que se encuentran en los sitios activos de Pt pueden reaccionar con los grupos OH_{ads} en los sitios activos del segundo metal del catalizador a potenciales bajos, para formar CO₂. En general para los catalizadores bimetalicos se acepta que la oxidación de CO ocurre a través del mecanismo bifuncional.

El análisis del mecanismo descrito muestra que es necesaria la presencia de especies OH adsorbidas para oxidar las especies de CO_{ads} a CO₂, pero también estas especies están presentes en el paso de la reacción que da lugar a la formación de ácido acético (paso 4). De esta manera no es posible separar las dos contribuciones de OH_{ads}, es decir, si se produce acetaldehído, su oxidación en presencia de OH_{ads} conducirá a la formación de ácido acético como producto paralelo. Un catalizador ideal para la oxidación de etanol sería aquel que pueda dar lugar a la formación selectiva de especies CH₂CH(OH)_{ads} por la ruptura del enlace C-H

(paso 7), seguido de la ruptura del enlace C-C (paso 8) y la posterior oxidación de los intermediarios hacia CO_2 en presencia de OH adsorbidos.

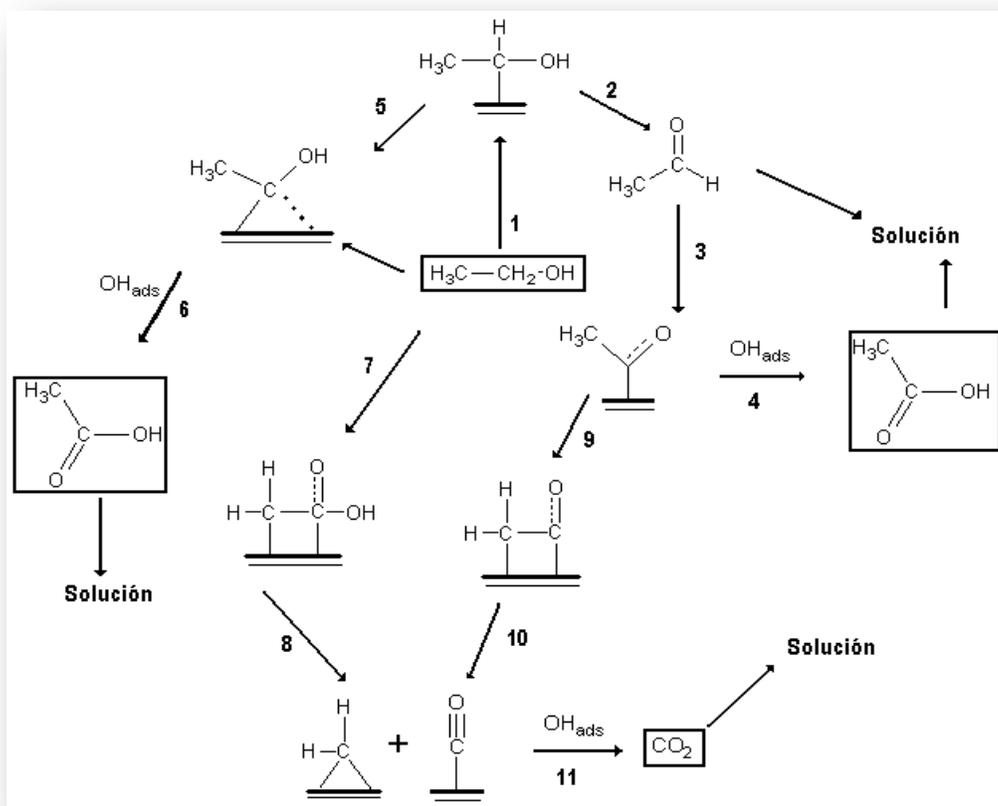


Figura 4. Esquema general de la oxidación de etanol sobre el catalizador Pt-Sn [16].

Con base en la descripción anterior, se aprecia que existe una gran dificultad para conocer completamente el proceso de oxidación de etanol, más aun considerando que el mecanismo podría ser distinto para cada catalizador.

2.5.1 Metodologías de síntesis de los catalizadores

A continuación se presentan los métodos de síntesis más comunes para la elaboración de catalizadores basados en Pt.

2.5.1.1 Precipitación química a bajas temperaturas

Una de las técnicas más usadas para sintetizar los catalizadores basados en platino es mediante precipitación química a bajas temperaturas [17]. La característica de esta técnica es la precipitación a condiciones "suaves", es decir, a bajas temperaturas. Se pueden preparar catalizadores soportados y no soportados, el proceso consiste en la adición de un agente reductor a una solución de sal de platino. Los catalizadores bimetalicos se sintetizan mediante la co-precipitación de una solución de dos sales de metales como precursores, por ejemplo, sales de Pt y Ru. Las sales precursoras se reducen al estado metálico llevándose a cabo su precipitación.

Una ruta atractiva de precipitación química a bajas temperaturas es el uso de precursores de carbonilo los cuales se descomponen a temperaturas bajas y evitan la contaminación por cloruros [18,19], este método de síntesis se encuentra reportado en varios estudios realizados por Chini y Adams para carbonilo monometálicos y carbonilos heterometálicos [20,21].

2.5.1.2 Coloidal

El método coloidal para la generación de nano-catalizadores es similar al método de precipitación química. La ventaja de este método es que se agrega un agente encapsulante o surfactante que permite controlar el tamaño de las partículas de catalizador y así evitar su aglomeración. El procedimiento experimental es simple, se mezcla el precursor metálico, el agente reductor y el agente encapsulante. Catalizadores bimetalicos o multimetalicos se pueden preparar mediante la co-reducción. Para sintetizar catalizadores soportados, el soporte se agrega a la mezcla antes o después de la formación de partículas de catalizador [6,22].

2.5.1.3 Sol-gel

La técnica de sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tiene solvente y agua en el material, por lo que el material se somete a un tratamiento térmico [23].

2.5.1.4 Microemulsiones

En la técnica de microemulsiones o micelas invertidas se emplea una emulsión que a altas concentraciones de agua consiste de pequeñas gotas de aceite rodeadas por el surfactante en la fase acuosa, o a altas concentraciones de aceite consiste de pequeñas gotas de agua rodeadas por el surfactante en la fase de

aceite. Puesto que la mayoría de los precursores metálicos son sales inorgánicas solubles en agua y no en aceite, se prefieren emulsiones con altas concentraciones de aceite y bajas concentraciones de agua.

Para obtener nanopartículas de catalizador, el precursor del metal se reduce mediante la adición de un agente reductor en el sistema de microemulsión. Una vez que el catalizador está formado, éste se puede depositar sobre el soporte, lo que se logra adicionando a la microemulsión el soporte en conjunto con un disolvente. El disolvente desestabiliza la microemulsión y en este sistema desestabilizado las partículas se adsorberán sobre el soporte. Posteriormente el surfactante se remueve mediante tratamiento térmico [22,24,25].

2.5.1.5 Depósito electroquímico

El depósito electroquímico se lleva a cabo en la interfase de un sustrato conductor electrónico y una solución electrolítica que contiene al precursor del metal a depositar. El depósito electroquímico de metales consiste en 5 etapas: 1) el transporte de iones metálicos a la superficie del electrodo en solución, 2) transferencia de electrones, 3) formación de átomos de metal a través de la adsorción, 4) nucleación y crecimiento de las partículas del metal y 5) crecimiento del grosor de la fase del metal. El depósito ocurre mediante el suministro al sustrato, llamado electrodo de trabajo, de un potencial suficiente para reducir la sal del metal a su estado metálico:



El sustrato se encuentra inmerso en la solución de la sal del metal que generalmente contiene un electrolito soporte para disminuir la resistividad de las soluciones [22,26].

2.5.1.6 Spray pirólisis

El procedimiento experimental de pirólisis consiste en lo siguiente: una solución acuosa que contiene al metal precursor es atomizado hacia un gas portador que pasa a través de un horno, la solución de precursor atomizada es depositada sobre un sustrato, donde reacciona y se forma el producto final. El proceso tiene varias ventajas en comparación con otras técnicas: 1) es fácil formar aleaciones mediante la manipulación de la solución de atomización, 2) no es necesario utilizar blancos ni sustratos de alta pureza, 3) la velocidad de depósito así como el espesor de la película pueden ser controlados controlando los parámetros de la atomización, 4) el rango de la temperatura de operación (100-500°C) permite el depósito en sustratos sensibles a la temperatura, 5) la técnica tiene relativamente bajo impacto ambiental puesto que se emplean disoluciones acuosas; y 6) el proceso es escalable [22,27].

2.5.1.7 Depósito por vapor químico

El depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) es un método ideal para la formación de películas delgadas del metal. El sustrato se coloca en una cámara de reacción en la que se introduce el precursor vaporizado, mezclado con un gas portador. El precursor es adsorbido por la superficie del sustrato donde se descompone térmicamente, formando una película metálica [22,28].

2.5.1.8 Impregnación

El método de impregnación es el método por vía húmeda más utilizado. Este método consiste en la impregnación del material soporte con una solución que contiene las sales precursoras del metal o metales a depositar [29]. Durante la etapa de impregnación, un precursor de Pt, por ejemplo, PtCl_6^{2-} , se mezcla con el soporte en solución acuosa para formar una mezcla homogénea. Después de la etapa de impregnación, sigue la etapa de reducción que es necesaria para reducir el precursor del catalizador a su estado metálico, la naturaleza del soporte juega un papel decisivo en el control de tamaño de partícula [30]. La etapa de reducción puede ser llevada a cabo por agentes en fase líquida donde los más comunes son: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (etilenglicol) [31], $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato de sodio) [32], NaBH_4 (borohidruro de sodio) [33], N_2H_4 (hidrazina) [34], HCHO (formaldehído) [35] y HCOOH (ácido fórmico) [36,37]. El agente reductor predominante en fase gas es el hidrógeno. Este método conlleva al método conocido como de reducción química, debido a la utilización de los diferentes reductores.

En este trabajo la preparación de los catalizadores soportados PtSn y PtSnNi se llevó a cabo mediante el método de impregnación, siguiendo dos metodologías en las que se utilizaron dos agentes reductores diferentes, borohidruro de sodio y etilenglicol, en dos medios distintos, medio acuoso y medio glicólico, llamados en este trabajo como método de NaBH_4 y método de poliol respectivamente.

2.5.2 Soportes catalíticos empleados en los catalizadores

La actividad catalítica de un catalizador depende en gran medida de su tamaño de partícula y de su dispersión sobre las estructuras del soporte. El soporte óptimo debe tener las siguientes características: (1) área superficial grande, (2) altas conductividades eléctricas y (3) alta estabilidad electroquímica en condiciones de funcionamiento de la celda de combustible [4, 5]. El soporte comúnmente empleado para catalizadores en celdas de combustible ha sido el Vulcan XC-72, otros materiales como el óxido de titanio y diferentes nanoestructuras de carbono (nanotubos y nanofibras de carbono), entre otros, han sido recientemente propuestos. La elección del soporte para una determinada fase activa en un catalizador es muy importante debido a que éste influye en la velocidad y transcurso de la reacción.

A continuación, se hace mención de algunos de los soportes catalíticos:

2.5.2.1 Vulcan XC-72

El Vulcan XC-72 (Cabot) es el tipo de carbón más utilizado como soporte de catalizadores para celdas de combustible, este carbón consiste de agregaciones de nanopartículas de carbón amorfo con tamaños en el rango de 30 a 60 nm y con un área superficial de $240\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Algunas de sus características son: posee una excelente conductividad (4 S/m), buena capacidad de procesamiento, baja cantidad de azufre, fácil dispersión como soporte [22,31].

2.5.2.2 TiO_2

El óxido de titanio ha llamado la atención debido a sus múltiples aplicaciones. Este material se utiliza básicamente como material semiconductor en la construcción de dispositivos electrónicos, sensores, en la fabricación de pigmentos y recubrimientos, entre otras aplicaciones. El óxido de titanio existe comúnmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. La fase de anatasa es la que tiene mayor aplicación.

El TiO_2 presenta buena estabilidad en soluciones ácidas y mayor durabilidad que los soportes de carbono convencionales. Huanqiao Song y colaboradores [38] reportan un trabajo en donde prepararon nanotubos de carbono recubiertos con TiO_2 (TiO_2/CNTs) para ser utilizados como soporte de Pt en la oxidación de etanol. De acuerdo con este trabajo, los resultados muestran que el catalizador Pt- TiO_2/CNTs es prometedor para la oxidación de etanol, en relación con catalizadores Pt/NTC y Pt/C, dado que con este catalizador obtuvieron una mayor densidad de corriente. Catalizadores de Pt y PtRu empleando como soporte al TiO_2 presentaron una elevada actividad catalítica y tolerancia al CO para la electro-oxidación de alcoholes, lo que se atribuyó a la interacción entre Pt y TiO_2 [39,40].

2.5.2.3 Nanoestructuras de carbono

↪ Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) son uno de los elementos claves en el estudio de la nanotecnología. Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por el Dr. Iijima en 1991 [41], se han realizado importantes avances para la síntesis de nanotubos de carbono, la investigación de sus propiedades y posibles aplicaciones. Son una nueva clase de nanomateriales con estructuras únicas. Las extraordinarias propiedades mecánicas y eléctricas de los nanotubos de carbono han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías antes no imaginables por la ingeniería, su escala nanométrica puede posibilitar aplicaciones a niveles moleculares.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en: nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) y los nanotubos de carbono multipared (NTCMP), como se muestra en la figura 5.

Los NTCMP tienen un diámetro relativamente grande, de unos pocos nanómetros a decenas de nanómetros y son materiales conductores. La calidad de los nanotubos de carbono obtenidos de distintos proveedores, e incluso del mismo proveedor en diferentes momentos, es muy poco fiable. Estos nanotubos de carbono pueden ser muy diferentes en forma y estructura, lo que limita el desarrollo potencial de aplicación de esta nueva clase de nanomateriales.

Por lo tanto, los actuales desafíos importantes incluyen dos aspectos relevantes sobre los nanotubos de carbono: (1) la síntesis, el control de su estructura y la alineación y (2) el desarrollo de un conocimiento profundo de los mecanismos de su crecimiento [31].

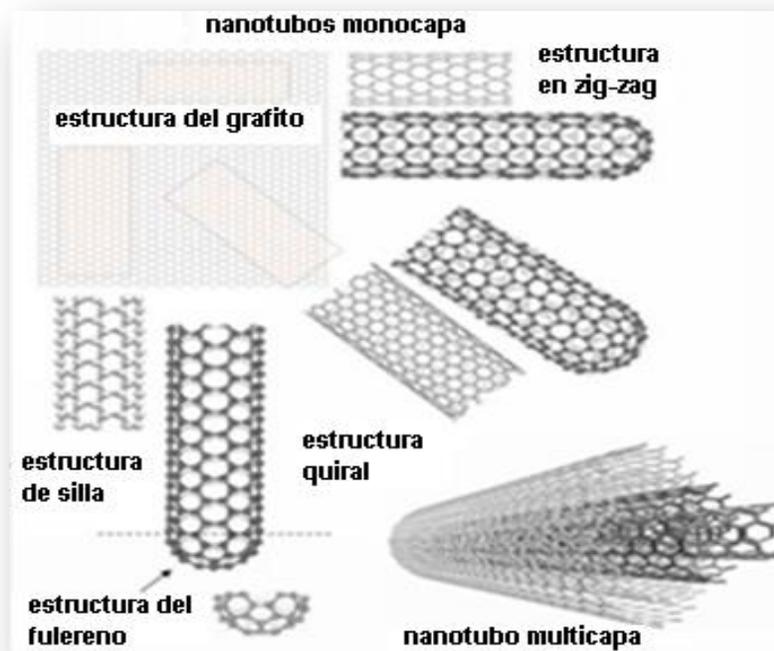


Figura 5. Esquema de las diversas estructuras de nanotubos de carbono [42].

↪ Nanofibras carbono

Las nanofibras de carbono (NFCs) son láminas de grafito, en la cual los átomos de carbono están agrupados en estructuras filiformes de dimensiones semejantes a los nanotubos de carbono multipared. Las nanofibras presentan un gran número de bordes, que constituyen sitios fácilmente disponibles para la interacción química

o física, particularmente adsorción ya que tienen grandes áreas superficiales de 300-700 m²/g donde la mayor parte de la superficie es activa. Es por ello que generado un gran interés en la aplicación como soportes de catalizadores [31].

↪ **Nanocables de carbono**

Los nanocables (NCs) como los nanotubos de carbono de pared simple presentan una estructura unidimensional y tienen una estructura cristalina definida. Los nanocables poseen excelentes propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas [22].

De todos estos soportes, los nanotubos de carbono multipared y el Vulcan XC-72 son los más usados como soportes de catalizadores para celdas de combustible de etanol directo. Debido a su amplia área superficial, y a sus capas gráficas altamente electro-conductoras, en este trabajo se emplearon los nanotubos de carbono multipared como soporte de los catalizadores.

2.5.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono

Existe un gran interés en la modificación superficial de los nanotubos de carbono, ésta se lleva a cabo con la finalidad de aumentar su solubilidad en diversos disolventes, tener una superficie activa para favorecer la deposición del catalizador, y así contribuir en la oxidación del etanol. Los nanotubos de carbono tienen muy baja solubilidad en la mayoría de los disolventes, a menos de que se realice algún tratamiento superficial, como con ácidos fuertes, que introducen grupos funcionales con oxígeno debido a su estabilización electrostática en solventes polares. Existen varios métodos para purificar y generar grupos funcionales en la superficie del soporte; entre los métodos más comunes se encuentran: la separación física [43], la oxidación en fase gaseosa [44], y la oxidación en fase líquida [45] en este último se emplean soluciones como HNO₃, mezclas ácidas de H₂SO₄/HNO₃ o H₂SO₄/KMnO₄.

2.5.4 Tamaño de partícula y composición del catalizador

El tamaño de partícula del catalizador, así como las propiedades del soporte sobre el cual se deposita, confieren características que influyen en las propiedades catalíticas del metal y por ende en la eficiencia de las celdas de combustible [46]. El tamaño de partícula está determinado por el método de síntesis, las condiciones de reacción y los precursores metálicos empleados. Jiang Luhua y colaboradores [47] prepararon catalizadores PtSn con diferentes agentes reductores, encontrando que para cada procedimiento se obtienen tamaños de partícula diferentes. El mejor desempeño catalítico se reporta para el catalizador con el menor

- El potencial inicial, E_i
- La dirección de barrido inicial
- La velocidad de barrido, v
- El potencial de inversión, E_λ
- el potencial final, E_f

El intervalo de potencial se elige considerando los valores en los que se produce la oxidación o la reducción del sistema en estudio. Experimentalmente el comportamiento de la corriente que circula por el sistema a medida que se modifica el potencial de barrido, se estudia en un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. Las propiedades electroquímicas del contraelectrodo no deben afectar el comportamiento del electrodo que está siendo analizado.

Debido a las reacciones de oxidación o reducción de las especies electroactivas en la disolución, llevadas a cabo en el electrodo de trabajo, se presenta una corriente farádica, I_f , la cual se registra en la zona de potencial al cual las reacciones ocurren. También existe una contribución de corriente capacitiva (I_c) debida a la carga de la doble capa, esta contribución aumenta con el aumento en la velocidad de barrido, de tal manera que la corriente total que describe al sistema es la siguiente:

$$I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = vC_d + I_f$$

Como respuesta al programa de perturbación aplicado se obtiene un voltamperograma cíclico, en el cual se grafica la corriente total leída para cada valor de potencial.

En la figura 7 se muestra un ejemplo de un voltamperograma correspondiente a la reducción de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ a $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$. El barrido de potencial se inicia a un E_i (0.8 V) donde no ocurre la electrólisis (punto a) y se sigue en dirección catódica (hacia potenciales negativos), cuando el potencial es suficientemente negativo para reducir al $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ se observa una corriente catódica (punto b) que crece exponencialmente desde este punto hacia el punto c, hasta que la concentración de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ en la superficie del electrodo disminuye debido a que el transporte de masa por difusión se lleva a cabo a una menor velocidad de lo que se lleva a cabo la transferencia de electrones, por lo que se obtiene una corriente máxima (punto d) donde la concentración de la especie se agota. La corriente decae debido a que la especie $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ se encuentra agotada en la disolución cercana al electrodo (punto e). La dirección de barrido se invierte a un E_λ igual a -0.15 V (punto f), puesto que el potencial continúa siendo suficientemente negativo aún se puede reducir el $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ por lo que la corriente sigue siendo catódica (punto g). Posteriormente el barrido llega a potenciales a los cuales comienza la oxidación de la especie $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$, formada por la reducción del $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ y que se encuentra cercana al electrodo, produciendo nuevamente $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (puntos h a i),

observándose ahora una corriente anódica que incrementa rápidamente hasta que la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ disminuye causando un máximo (punto j). La corriente entonces decae (punto k) conforme la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se agota en las cercanías del electrodo. El ciclo termina cuando el barrido llega a 0.8 V (E_f), en este caso es coincidente con el E_i .

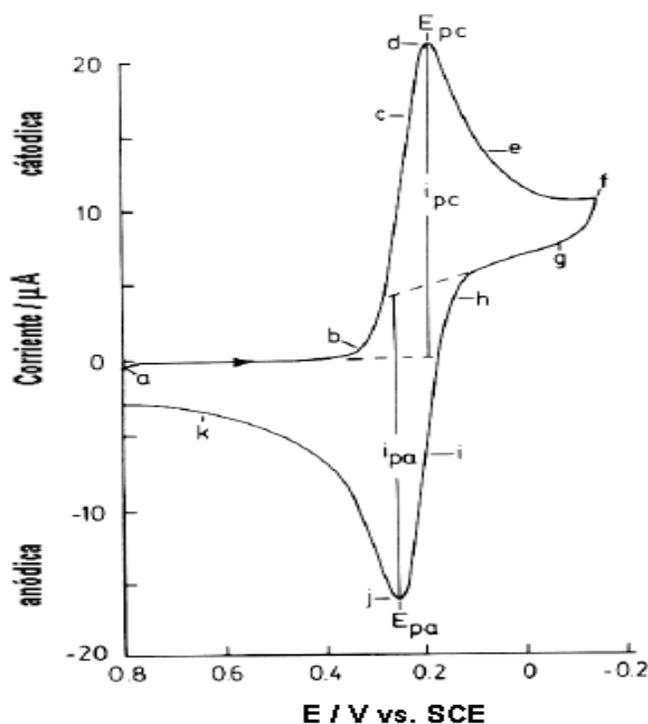


Figura 7. Voltamperograma cíclico de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 mmol/L en KNO_3 1 mol/L obtenido a 50 mV/s sobre un electrodo de Pt [50].

En la figura 7 se muestran además los parámetros importantes que se obtienen de un voltamperograma cíclico: E_{pc} (potencial de pico catódico), E_{pa} (potencial de pico anódico), i_{pc} (corriente de pico catódico) e i_{pa} (corriente de pico anódico). Estas curvas aportan una primera información acerca del proceso del redox en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en las que se desarrolla.

2.6.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es el estudio de la variación de la respuesta de corriente en función del tiempo bajo un control potencioestático. En la figura 8a se muestra la perturbación (potencial –tiempo) efectuada al electrodo de trabajo. Se inicia desde un potencial E_1 donde ninguna reacción faradéica ocurre en el electrodo y al

tiempo $t=0$ el potencial es instantáneamente cambiado a un nuevo valor E_2 al cual la reacción de una especie electroactiva se lleva a cabo en el electrodo y la corriente esté limitada por el transporte de masa. Se utiliza un electrodo estacionario y la disolución permanece sin agitación, de manera que la única forma de transporte de masa desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo consiste en la difusión. La curva corriente-tiempo (figura 8b) refleja el cambio de concentración en los alrededores de la superficie del electrodo.

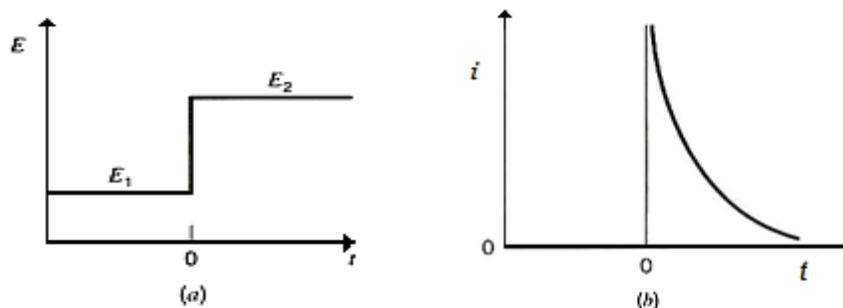


Figura 8. a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico, b) respuesta corriente – tiempo.

Si la velocidad del proceso del electrodo está controlada solamente por difusión, la respuesta puede describirse mediante la ecuación de Cottrell [51]:

$$|I| = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$

Donde:

n: número de electrones transferidos

F: constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$)

A: área del electrodo (cm^2)

C: concentración de la especie electroactiva ($mol \cdot cm^{-3}$)

D: coeficiente de difusión ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

Es decir, la densidad de corriente disminuye con $t^{-1/2}$. Sin embargo, si el valor del potencial E_2 corresponde a un bajo sobrepotencial de la reacción, la velocidad de transferencia de masa por difusión y la velocidad de transferencia electrónica serán comparables por lo que en la curva corriente-tiempo, la corriente decaerá más lentamente que para el caso controlado por la difusión [51].

La cronoamperometría no sólo tiene una utilidad analítica, sino también se usa para la evaluación de los coeficientes de difusión, velocidades de procesos de electrodo, parámetros de adsorción y velocidades de reacción química acopladas.

2.6.3 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva y la más utilizada para el análisis de los catalizadores. Esta técnica permite obtener la información detallada sobre el tamaño de partícula, grado de aleación entre metales y la determinación de defectos de la estructura cristalina. El patrón obtenido de un experimento de XRD de polvos consta de distribuciones de intensidad (I) en función del ángulo de reflexión (2θ), estas distribuciones están definidas por la posición y distancia entre planos de átomos en el cristal (ley de Bragg $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), entre otros parámetros.

Para llevarse a la difracción de rayos X, se requiere una fuente monocromática de rayos X, la muestra a estudiar y un detector para coleccionar los rayos X difractados por la muestra. La muestra contiene cristales distribuidos al azar con sus planos de átomos distribuidos en diferentes orientaciones posibles, cuando los rayos X de una fuente monocromática impactan la muestra, al menos una porción de los cristales y planos de átomos están orientados con el haz de rayos X en un ángulo que satisface la ley de Bragg en consecuencia ocurre el fenómeno de difracción.

El método analítico de Debye-Scherrer se emplea cuando la muestra estudiada mediante XRD contiene cristales cuyo tamaño es menor a 1000 Å, es posible estimar el diámetro promedio mediante la ecuación de Scherrer [52]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{max}}$$

Donde:

d = Tamaño de cristal (Å)

$B_{2\theta}$ = Ancho a la mitad del pico (rad)

θ = Angulo del pico máximo (°)

λ = Longitud de onda de los rayos X (1.54956 Å)

La técnica de difracción de rayos X es un método rápido y esencial para determinar el tamaño de las partículas de metal. Es bien sabido que la actividad catalítica depende en gran medida de la forma, tamaño y distribución de las partículas metálicas [22].

2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite estudiar la distribución del tamaño, el arreglo, la forma y dispersión de las partículas presentes en el material. En el microscopio un haz de electrones es producido por el calentamiento de un filamento de tungsteno ubicado en la parte superior de una columna al alto vacío, y es acelerado (a potenciales entre 100 a 300kV) hacia la parte inferior de la columna (figura 9). El haz de electrones es condensado por medio de serpentines electromagnéticos y dirigido hacia la muestra colocada sobre un soporte. Posteriormente el haz de electrones penetra la muestra, una fracción es absorbida o transmitida, mientras que otra es dispersada a causa de los diferentes arreglos cristalinos de la muestra. Después de que el haz de electrones interactúa con la muestra, este es enfocado con el serpentín del objetivo, es amplificado y proyectado sobre una pantalla fluorescente [53].

Finalmente la imagen se forma mediante la recolección de electrones transmitidos o dispersados, mediante la manipulación en el plano focal del objetivo.

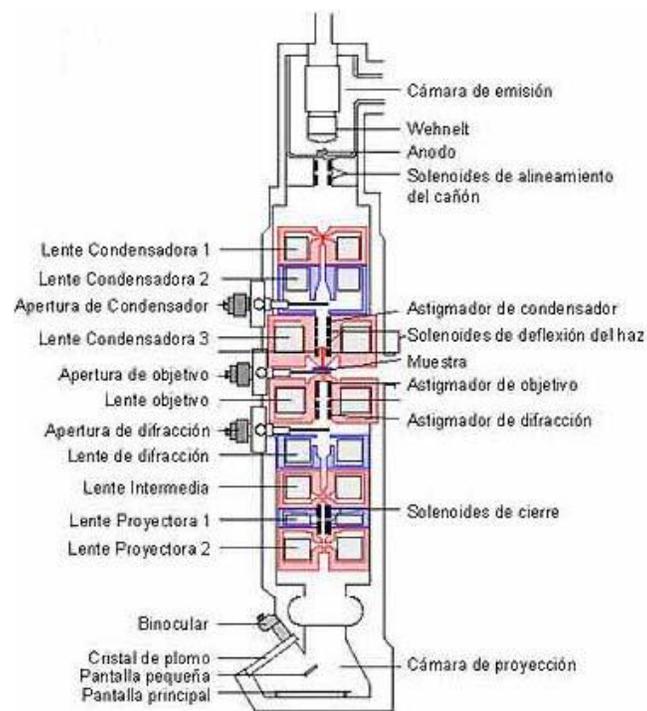


Figura 9. Partes principales de un microscopio electrónico de transmisión [53].

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1 Materiales y reactivos

☞ Reactivos

- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich al 99.9%)
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich al 99.9%)
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich al 99.9%)
- NaOH (Sigma Aldrich 97%)
- Nanotubos de carbono multipared, NTCMP (Aldrich >90%)
- Nanotubos de carbono, multipared, NTCMP (Aldrich > 99%)
- Etilenglicol (Sigma Aldrich >99%)
- NaBH_4 (Sigma Aldrich >98%)
- Nafion 5% en alcoholes alifáticos (Sigma-Aldrich)
- Isopropanol (Sigma Aldrich >99.5%)
- Etanol (J.T. Baker 96%)
- H_2SO_4 (Sigma Aldrich >99%)

☞ Material de vidrio

- Vasos de precipitado de 250 mL
- Buretas de 25 mL
- Varilla de agitación
- Matraz de bola con tres bocas de 250mL
- Refrigerante
- Celda de tres electrodos

☞ Equipo

- Balanza analítica
- Baño ultrasónico
- Plancha de agitación
- Interface electroquímica, Solatron SI 1287

3.2 Síntesis de catalizadores

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared (NTCMP), a continuación se presentan las distintas composiciones de los catalizadores sintetizados.



Los catalizadores se prepararon mediante el método de reducción química empleando en un caso etilenglicol (método de poliol) y en el otro borohidruro (método de NaBH_4) como agentes reductores. Se estudió la respuesta catalítica cuando se cambia la pureza del soporte ($\text{NTCMP}>90\%$ y $\text{NTCMP}>99\%$) y cuando éste se modifica sometiéndolo a un pretratamiento en medio ácido (funcionalización).

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. La estructura y composición química de los catalizadores se analizaron por difracción de rayos-X de polvos y TEM.

3.2.1 Funcionalización de los nanotubos de carbono

La purificación y funcionalización (activación) del soporte se llevó a cabo colocando en un matraz de bola de tres bocas a los nanotubos de carbono multipared NTCMP con diferente pureza (>90% ó >99%) disueltos en una disolución H_2SO_4 4.0 mol/L + HNO_3 4.0 mol/L, posteriormente la mezcla se colocó a refluxo a 90°C por 5 h. El soporte se filtró a vacío y se lavó repetidamente con agua desionizada. Finalmente el sólido obtenido se secó en un horno a 90°C por 24 h [45].

3.2.2 Método de síntesis de poliol

Las sales precursoras de Pt, Sn y Ni se disolvieron por separado en etilenglicol en baño ultrasónico por 15 minutos. Posteriormente se agregaron gota a gota a los nanotubos de carbono multipared dispersos previamente en etilenglicol, el cual se usó como disolvente y como agente reductor [54,55], con agitación constante.

El pH de la mezcla se modificó a 12 agregando NaOH 1.0 mol/L. La mezcla se colocó a refluxo incrementando la temperatura a 130°C con agitación mecánica constante durante 2 h para que se llevara a cabo la reducción, posteriormente se mantuvo la agitación por 4 h más, figura 10.

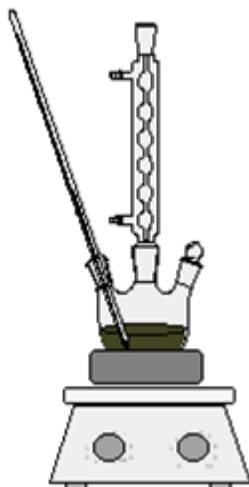


Figura 10. Montaje experimental para la reducción de los precursores, método de poliol.

Finalmente, se removió el etilenglicol filtrando a vacío y lavando varias veces con agua desionizada. El sólido se secó a 100°C por 12 h.

3.2.3 Método de síntesis de NaBH_4

Las sales precursoras de Pt, Sn y Ni se disolvieron por separado en H_2O desionizada. Se agregaron gota a gota a los nanotubos de carbono multipared dispersos previamente en H_2O desionizada, con agitación constante durante 1 h [47].

El pH de la mezcla se modificó a 12 agregando NaOH 1.0 mol/L. Se mantuvo la agitación por 1 h. Posteriormente para llevar a cabo la reducción se preparó NaBH_4 0.15 mol/L y se agregó gota a gota a los nanotubos de carbono multipared, manteniendo agitación constante durante 12 h (figura 11).



Figura 11. Montaje experimental para la reducción de los precursores, método de NaBH_4 .

Finalmente, se removió el NaBH_4 filtrando a vacío y lavando varias veces con agua desionizada. El sólido se secó a 100°C por 12 h.

3.3 Caracterización electroquímica

3.3.1 Preparación del electrodo de trabajo

Una vez sintetizados todos los catalizadores con ambas metodologías de preparación (poliol y NaBH_4), se preparan las tintas catalíticas con la cual se fabrican los electrodos de trabajo. El proceso de elaboración de los electrodos es el siguiente:

Se pesó 1 mg de catalizador, se agregaron 10 μL de Nafión y 100 μL de isopropanol, la mezcla se llevó a baño ultrasónico durante 30 minutos para obtener una tinta. Se tomaron 5 μl de la tinta y se depositaron sobre un electrodo de carbono vítreo de 0.071 cm^2 de superficie.

Una vez preparados los electrodos de trabajo, se dejó secar la tinta durante 12 h y se procedió a la caracterización electroquímica.

3.3.2 Voltamperometría cíclica (VC)

Las mediciones de voltamperometría así como las de cronoamperometría se realizaron con un potenciostato Solatron modelo 1287 acoplado a una computadora utilizando el software Core Ware suministrado por el proveedor. La evaluación electroquímica de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo mediante una celda de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia (Ag/AgCl) y como electrodo auxiliar se empleó un alambre Pt (figura 12). Cada uno de los experimentos electroquímicos se realizó por triplicado para todos los catalizadores.

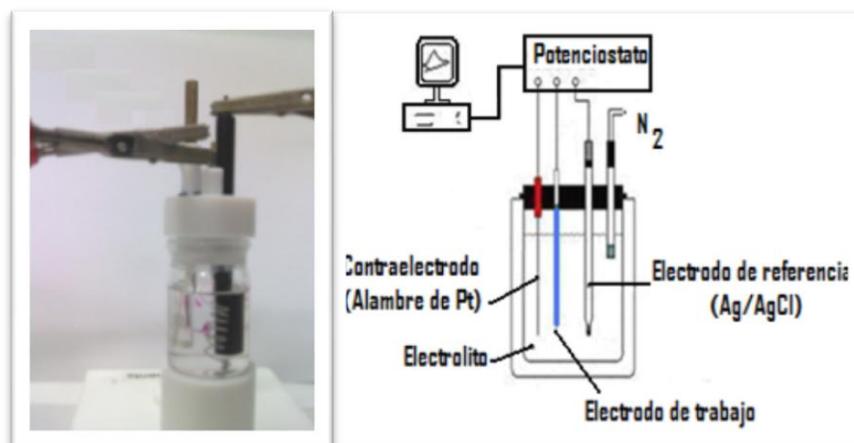


Figura 12. Esquema general de la celda electroquímica de tres electrodos.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron para cada catalizador. Las disoluciones utilizadas fueron H_2SO_4 0.5 mol/L y los estudios de la oxidación de etanol se realizaron en una disolución de EtOH 1.0 mol/L en H_2SO_4 0.5 mol/L. Antes de cada medición, el electrolito se purgó con nitrógeno durante 30 minutos, para eliminar el oxígeno de la disolución. Las pruebas se realizaron a diferentes velocidades de barrido (10 y 20 mVs^{-1}): El barrido del potencial se inició a un E_i de 0.2 V en dirección anódica hacia un primer potencial de inversión $E_{\lambda 1}$ de 0.0 V donde se cambió la dirección del barrido ahora en dirección catódica continuando hacia un segundo potencial de inversión $E_{\lambda 2}$ de 1.12 V y terminando el ciclo a un potencial final igual al inicial ($E_f = 0.2$ V). Los potenciales reportados se refirieron al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente de $23^\circ\text{C} \pm 1$).

3.3.3 Cronoamperometría

El análisis de cronoamperometría se realizó para evaluar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores a un potencial dado. Los experimentos se realizaron en una disolución de EtOH 1.0 mol/L en H_2SO_4 0.5 mol/L, la disolución fue purgada mediante el burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, para eliminar el oxígeno. Los experimentos se llevaron a cabo imponiendo un potencial de 0.7 V durante un tiempo de 3600 s y a temperatura ambiente (aproximadamente de $23^\circ\text{C} \pm 1$).

3.4 Caracterización física

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura de los catalizadores se analizó mediante difracción de rayos X, cada una de las muestras en polvo se colocaron en un portamuestras, los patrones se obtuvieron mediante un difractómetro de polvos SIEMENS D5000 (ubicado en la USAI, F.Q.-UNAM) con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron entre 10° y 90° (2θ). El de tamaño de partícula por rayos X se calculó mediante la ecuación de Scherrer [52].

3.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Se empleó la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para observar el tamaño y la dispersión de las partículas del catalizador sobre el soporte. Se utilizó un microscopio JEOL JEM-2010 (ubicado en la USAI, FQ UNAM) empleando un valor de aceleración de 200KV. A partir de las imágenes obtenidas se determinó el tamaño promedio de las partículas.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización electroquímica

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados con las dos metodologías de preparación (poliol y NaBH_4) presentados en esta investigación, se evaluaron mediante los métodos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Todos los catalizadores se estudiaron en dos medios electrolíticos distintos (disolución de H_2SO_4 0.5 mol/L y solución de H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L); estos estudios se llevaron a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente de $23^\circ\text{C} \pm 1$).

4.2 Efecto del método de preparación

El desempeño de los catalizadores no solo depende de parámetros tales como la composición y el soporte utilizado, sino también del método de preparación, de post-tratamientos, e incluso de la naturaleza de los precursores de los metales. Los resultados muestran que los parámetros antes mencionados, al igual que el tamaño de partícula son importantes para obtener una distribución uniforme de las partículas utilizando un método de preparación adecuado [56].

De los métodos de preparación presentados en la sección 2.5.1; se optó por el método de impregnación para la preparación de los catalizadores soportados PtSn y PtSnNi presentados en este trabajo; utilizando dos agentes de reducción diferentes, en un caso se empleó etilenglicol (método de poliol) y en otro borohidruro de sodio (método de NaBH₄). La elección de diferentes agentes reductores se realizó con el objetivo de encontrar un método que permita obtener un catalizador con buena dispersión sobre el soporte, pequeño tamaño de partícula y que sea activo a la oxidación de etanol. Por otra parte, en términos prácticos, que presente cierta solubilidad en isopropanol para obtener tintas y depósitos homogéneos sobre los electrodos de carbono vítreo. Cabe mencionar que de los resultados de la caracterización electroquímica, las respuestas de corriente de todos los experimentos se normalizaron por gramo de platino.

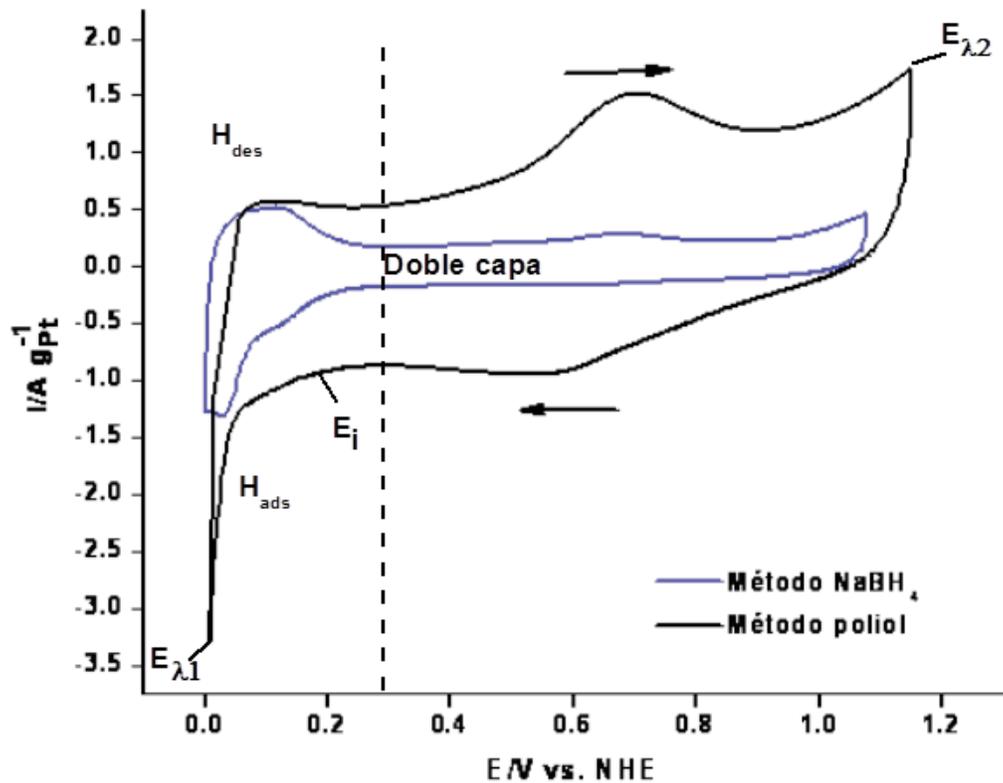


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs⁻¹) del catalizador [Pt₄₀Sn₃₀Ni₃₀]_{30%}/NTCMP_{70%}, preparado por los métodos de poliol y de NaBH₄, en H₂SO₄ 0.5 mol/L.

Para estudiar el efecto del método de preparación de los catalizadores sintetizados, en la figura 13 se presenta la comparación de los voltamperogramas cíclicos de un catalizador correspondientes a cada método de preparación, a manera de ejemplo se muestran los resultados para el catalizador [Pt₄₀Sn₃₀Ni₃₀]_{30%}/NTCMP_{70%}. Para obtener los voltamperogramas se aplicó un programa de perturbación con los siguientes

parámetros: $E_i = 0.2$ V, $E_{\lambda 1} = 0.0$ V, $E_{\lambda 2} = 1.12$ V y $E_f = 0.2$ V. Se observa que para la misma composición de catalizador, empleando los mismos precursores y soporte pre-tratado para ambos métodos, los voltamperogramas son muy diferentes entre sí lo que en principio demuestra la influencia del método de preparación en las características catalíticas de los materiales (figura 13). Esto indica que posiblemente los catalizadores se obtuvieron con diferente estado de oxidación, diferente morfología, diferente distribución de la fase metálica sobre el soporte y diferentes propiedades físicas. El voltamperograma cíclico correspondiente al método de NaBH_4 presenta picos característicos de la adsorción-desorción de hidrógeno (a potenciales menores a 0.3 V), contrario a lo observado para el catalizador preparado por el método de poliol. Sin embargo, para este último las intensidades de corriente registradas son de mayor magnitud, lo que sugiere la formación de óxidos en este material. Este comportamiento se podría atribuir a que en el método de NaBH_4 , las especies metálicas se encuentran más reducidas.

En la figura 14 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de etanol correspondientes a la misma composición de catalizador anteriormente descrita para los dos métodos empleados, las respuestas se obtuvieron en una disolución H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L previamente burbujeada con N_2 por 30 min para eliminar el oxígeno de la disolución. Las respuestas de corriente se normalizaron por gramo de platino, teniendo en cuenta que a temperatura ambiente la adsorción y deshidrogenación de etanol solo se lleva a cabo en los sitios de platino. Se observa que la adsorción-desorción de hidrógeno es inhibida por la adsorción de etanol en los dos voltamperogramas. La actividad catalítica para la oxidación de etanol de ambos materiales depende del método de preparación empleado, en el caso del $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ preparado por el método de NaBH_4 se observa un pobre desempeño catalítico, puesto que prácticamente no se observan los picos correspondientes a la oxidación de etanol, mientras que para el catalizador preparado por el método de poliol se observa un mejor desempeño catalítico al obtenerse picos con mayor valor de densidad de corriente. El mismo comportamiento se observó para las demás composiciones preparadas por cada método.

Cabe mencionar que al preparar las tintas para el electrodo de trabajo, el catalizador preparado por el método de NaBH_4 presentó muy baja solubilidad en isopropanol por lo que al ser depositada la tinta sobre el electrodo de carbono vítreo no hubo una buena dispersión, factor que posiblemente afectó en la respuesta catalítica del catalizador.

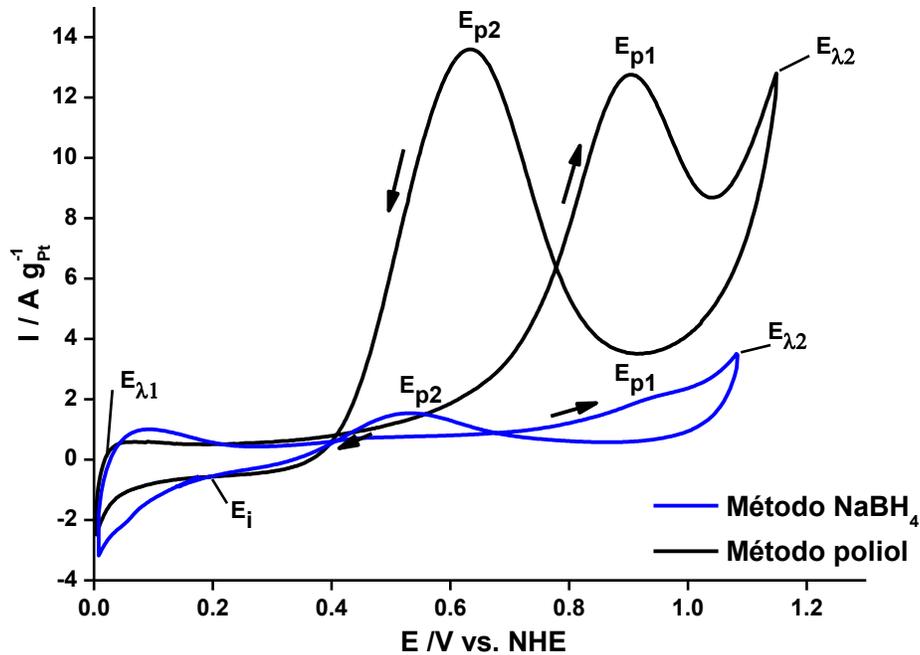


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) del catalizador $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ preparado por los métodos de poliol y de NaBH_4 en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L.

Estos resultados están acordes al trabajo reportado en la literatura por Jiang Luhua y colaboradores acerca de la comparación del método de síntesis [47] para catalizadores del tipo PtSn/C utilizando los métodos de poliol y NaBH_4 ; en donde se menciona que los catalizadores sintetizados con el método de poliol presentan una actividad catalítica superior a la de NaBH_4 . También reportan que para la metodología de borohidruro de sodio la fase metálica no se encuentra dispersa de manera uniforme sobre el soporte [57].

A partir de los resultados anteriores se decidió continuar el estudio electroquímico solo con los catalizadores preparados por el método de poliol.

4.3 Caracterización del catalizador bimetalico PtSn/NTCMP

En la figura 15 se presenta el resultado referente a la prueba de voltamperometría cíclica sobre el catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ sintetizado mediante el método de poliol. Los experimentos se realizaron en una disolución de H_2SO_4 0.5 mol/L utilizando una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de 0.0 a 1.12 V/NHE, estos experimentos se realizaron a temperatura ambiente. En el voltamperograma difícilmente se observan los picos correspondientes al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno en un potencial entre 0.0 - 0.3 V, lo que es característico de catalizadores soportados basados en Pt [57,58,59,60]. Se ha reportado que la incorporación de Sn bloquea los sitios activos de Pt afectando la adsorción-desorción

de hidrógeno [61]. En el barrido en dirección anódica a potenciales entre 0.5 y 0.8 V se observa un pico atribuido a la presencia de un óxido de estaño, al cambiar el sentido del barrido (dirección catódica) se observa el correspondiente proceso de reducción a potenciales entre 0.8 y 0.45, esto es, un pico de reducción del óxido de estaño [47].

Para caracterizar al catalizador se realizaron varios ciclos de barrido observándose poco cambio entre un ciclo y otro, a los 5 ciclos ya no hubo cambio entre los voltamperogramas, lo que significa que los materiales presentan buena estabilidad bajo las condiciones experimentales.

El estudio de la oxidación de etanol se llevó a cabo una vez que se obtuvieron voltamperogramas cíclicos reproducibles en H_2SO_4 0.5 mol/L. En la figura 16 se presenta el voltamperograma cíclico de la oxidación de etanol sobre el catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L). La forma del voltamperograma es la típica para la oxidación de alcoholes simples, se observan dos picos de corriente anódica en la dirección de barrido anódico y catódico respectivamente. El pico en la dirección anódica (pico 1) está relacionado con la oxidación de etanol, se presenta aproximadamente a 0.91 V, y el pico en la dirección catódica (pico 2) está relacionado con la oxidación en la superficie del catalizador de los intermediarios producidos conforme se lleva a cabo la oxidación de etanol a un potencial aproximado de 0.65 V. Estos intermediarios se quedan fuertemente adsorbidos en la superficie del platino, bloqueando los sitios activos del catalizador lo que disminuye la continua adsorción y oxidación de etanol haciendo la reacción más lenta.

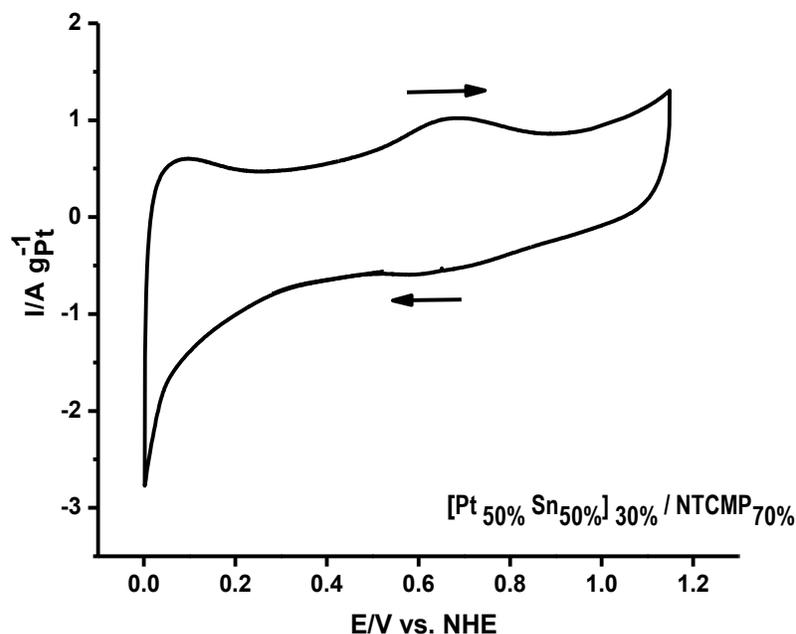


Figura 15. Voltamperograma cíclico del catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L (20 mVs^{-1}).

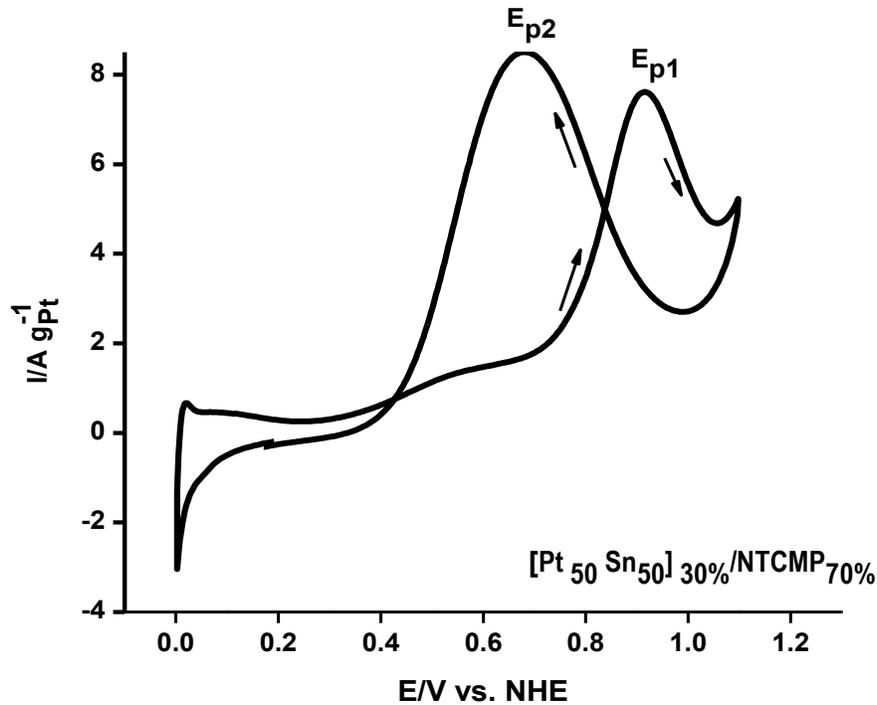
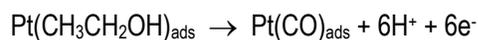
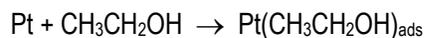
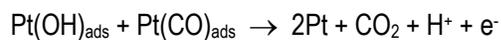


Figura 16. Voltamperograma cíclico del catalizador $[Pt_{50}Sn_{50}]_{30\%} / NTCMP_{70\%}$ (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L (20 mVs^{-1}).

En algunas investigaciones reportadas previamente se ha encontrado que el efecto de la adición de Sn al catalizador de Pt es importante debido a que modifica el mecanismo de la oxidación de etanol y a su vez disminuye el efecto de envenenamiento del catalizador, que se presenta cuando se emplea platino solo como catalizador [62]. Sobre Pt solo la adsorción y disociación de etanol ocurre de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

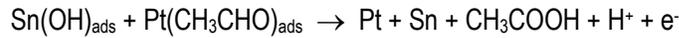
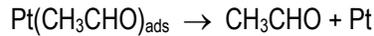
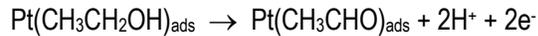
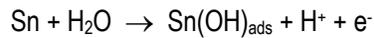


El CO_{ads} se encuentra fuertemente adsorbido en la superficie de platino y su remoción se puede llevar a cabo con OH_{ads} formados por la disociación de agua a través de las reacciones:



Sobre PtSn la principal diferencia está en la habilidad del Sn de activar el agua oxidativamente a menores potenciales (aproximadamente 0.2 V) en comparación con el Pt (0.6 V) [59]. Al mismo tiempo, se forman

compuestos que contiene dos átomos de carbono (esto es que no se rompen los enlaces C-C), como el acetaldehído y el ácido acético [57, 63, 64, 65] es decir:



Lo que significa que la presencia de estaño puede limitar el rango de potencial de formación de especies envenenantes (CO adsorbido) en el catalizador.

4.4 Catalizadores trimetálicos PtSnNi: efecto del níquel sobre el catalizador bimetalico PtSn/NTCMP e Influencia de la variación en la composición del catalizador trimetálico PtSnNi/NTCMP

Se presentan los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento de la actividad catalítica para el catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ preparados por el método de poliol, cuando se agrega un tercer metal (níquel). Para analizar el efecto del níquel en los catalizadores se elaboraron sistemas catalíticos con diferente relación atómica.

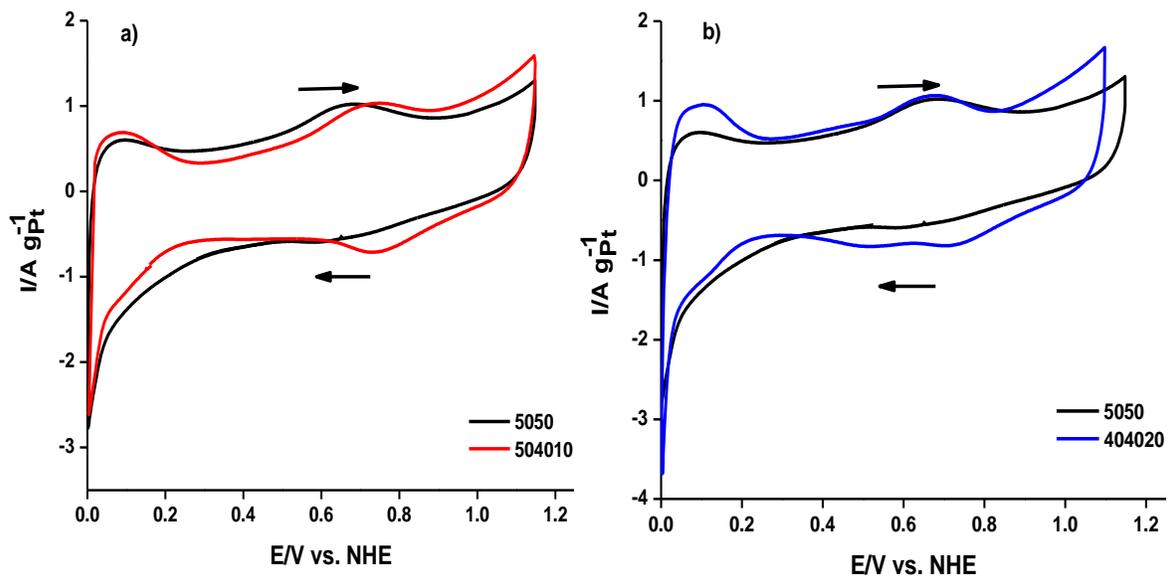
En la literatura se encuentran pocos reportes de catalizadores trimetálicos PtSnNi para la oxidación de etanol [66], en estas referencias los catalizadores se prepararon con altos contenidos de platino, por ejemplo $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ni}_{10}$ [67], $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{15}\text{Ni}_{10}$ [68], $\text{Pt}_{65}\text{Sn}_{29}\text{Ni}_6$ [69] y $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}$ [48], por lo que en este trabajo la propuesta es disminuir el contenido de platino, aumentando los contenidos de estaño y níquel, además de estudiar el efecto del níquel. Por otra parte, hasta donde sabemos, el soporte empleado para los catalizadores arriba mencionados fue el Vulcan, en este trabajo el soporte a emplear son los nanotubos de carbono. Las composiciones propuestas son $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los catalizadores trimetálicos PtSnNi/NTCMP en sus diferentes relaciones atómicas. Las pruebas se realizaron en disoluciones de H_2SO_4 0.5 mol/L y H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L.

4.4.1 Caracterización de catalizadores trimetálicos PtSnNi/NTCMP en medio ácido

En la figura 17 se muestran los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los catalizadores $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y en cada uno de ellos se muestra para fines comparativos el voltamperograma cíclico del catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$. Los voltamperogramas se obtuvieron en una disolución de H_2SO_4 0.5 mol/L previamente desoxigenada. Los voltamperogramas de los catalizadores trimetálicos muestran una forma similar entre ellos y con el catalizador bimetalico. En todos los casos la región de adsorción-desorción de hidrógeno (0 a 0.30 V) no se presenta definida y la corriente en la región de la doble capa (0.4 a 0.8 V) aumenta en relación al catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y también se observa que aumenta con el aumento en el contenido de níquel. Para los diferentes voltamperogramas se presentan picos de oxidación y de reducción a valores de potencial que dependen de la composición del catalizador. En el sentido anódico (aumento de potencial) el pico observado se atribuye a la formación de óxidos de estaño y níquel y el pico observado en el barrido en el sentido catódico (disminución de potencial) corresponde a la reducción de los óxidos de estaño y níquel [19].

Con la adición de un tercer metal en el catalizador bimetalico (PtSn/NTCMP) se presentó un aumento en la corriente asociada al proceso redox de los óxidos metálicos, observándose que con el catalizador $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ se obtuvo la mayor corriente respecto a los otros dos catalizadores.



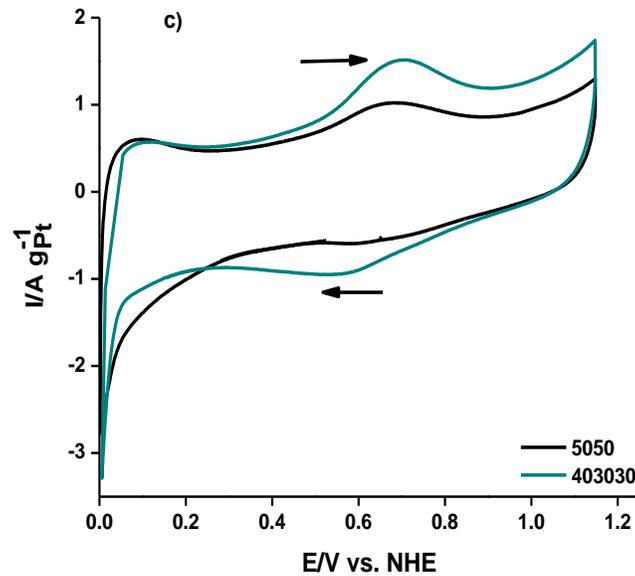


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) de los catalizadores: a) $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, b) $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y c) $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L.

4.4.2 Oxidación de etanol con catalizadores trimetálicos PtSnNi/NTCMP

La actividad catalítica para la oxidación de etanol de los catalizadores trimetálicos se evaluó en una disolución de H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L previamente desoxigenada, en un intervalo de potencial de 0 a 1.12 V a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . En la figura 18 se muestra una comparación de los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los catalizadores soportados PtSnNi preparados por el método de poliol a las diferentes composiciones, para efectos de comparación se incluye al voltamperograma del catalizador bimetálico PtSn/NTCMP. Para todas las composiciones se observan los picos asociados a la oxidación de etanol pero en intensidades y a valores de potencial diferente, lo que indica la dependencia de la actividad catalítica con la composición de los catalizadores. Los catalizadores que contienen níquel presentan densidades de corriente mucho más altas que el catalizador bimetálico lo que pone en evidencia el efecto benéfico de la adición de níquel sobre el desempeño catalítico de los catalizadores. El potencial de inicio de la reacción también se desplaza hacia menores potenciales con los catalizadores trimetálicos respecto del bimetálico, en la figura insertada de la figura 18 se hace un acercamiento en la zona donde comienza la oxidación de etanol (intervalo de potencial de 0.2 a 0.6 V) para una mejor apreciación. Para los catalizadores $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ el desplazamiento es de aproximadamente 50 mV, mientras que para el $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ es de $\approx 100 \text{ mV}$ (tabla 3) lo que indica un menor sobrepotencial para el inicio de la reacción. El potencial donde comienza la oxidación de etanol (E_{Inicio}) es un parámetro útil para identificar la mejor composición de un catalizador, la cual será aquella con el menor potencial de oxidación [66]. La comparación del pico 1 (sentido anódico), correspondiente a la oxidación de

etanol, muestra que al sustituir un pequeño porcentaje de Sn por Ni (10%), es decir, al catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ se le agrega Ni para obtener el catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, la respuesta de corriente aumenta considerablemente lo que probablemente se deba, por una parte, a la presencia de óxidos de níquel que favorecen la actividad catalítica del catalizador. Por otra parte, en la literatura se menciona que tanto el Sn como el Ni pueden modificar las propiedades electrónicas del Pt, esto significa que la energía de quimisorción de etanol y de sus intermediarios disminuye, lo que debilita el enlace Pt-intermediario, favoreciendo la reacción de oxidación [70]. Spinacé y colaboradores [66] reportan resultados similares con las mismas relaciones atómicas, es decir, PtSnNi/C (50:40:10) y PtSn/C (50:50), ellos señalan que el catalizador PtSnNi/C no muestra modificación en el potencial de inicio de la reacción comparado con PtSn/C pero si mayores densidades de corriente. Cuando se disminuye el contenido de Pt y se aumenta el contenido de níquel ($[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$) se obtienen las corrientes más altas de todos los catalizadores, lo que muestra que a pesar de tener un menor contenido de platino es posible mejorar las propiedades catalíticas del material. Estos resultados indican que la presencia de los óxidos de níquel participan de manera importante en la reacción. Sin embargo, al aumentar el contenido de Ni, catalizador $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, y de acuerdo a los voltamperogramas cíclicos de la figura 17 en los que se atribuye el aumento en la corriente observada a la mayor presencia de óxidos de níquel, la respuesta de corriente vuelve a disminuir, lo que sugiere que un alto contenido de óxidos de los metales afecta el funcionamiento del catalizador, disminuyendo su actividad catalítica. Los correspondientes valores de la corriente de pico (I_{p1}) para cada catalizador se presentan en la tabla 3. El potencial de pico de los catalizadores, E_{p1} , para los materiales con las diferentes composiciones, aumenta ligeramente con el aumento en el contenido de Ni, teniéndose el menor valor para el catalizador $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, sin níquel, y el mayor valor para el catalizador $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{30}\text{Ni}_{30}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$, con el mayor contenido de níquel (tabla 3). Al invertir el sentido del barrido, dirección catódica, se presenta un segundo pico (pico 2) referente a la oxidación de los intermediarios de reacción adsorbidos sobre la superficie del electrodo, de manera similar que para el pico 1, el potencial de inicio de esta segunda oxidación, el potencial de pico (E_{p2}) y la corriente de pico (I_{p1}) dependen de la composición del catalizador.

De acuerdo a estos resultados, el catalizador con la mejor actividad catalítica para la oxidación de etanol es el $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ debido a que presenta el menor potencial de inicio y la mayor corriente de pico.

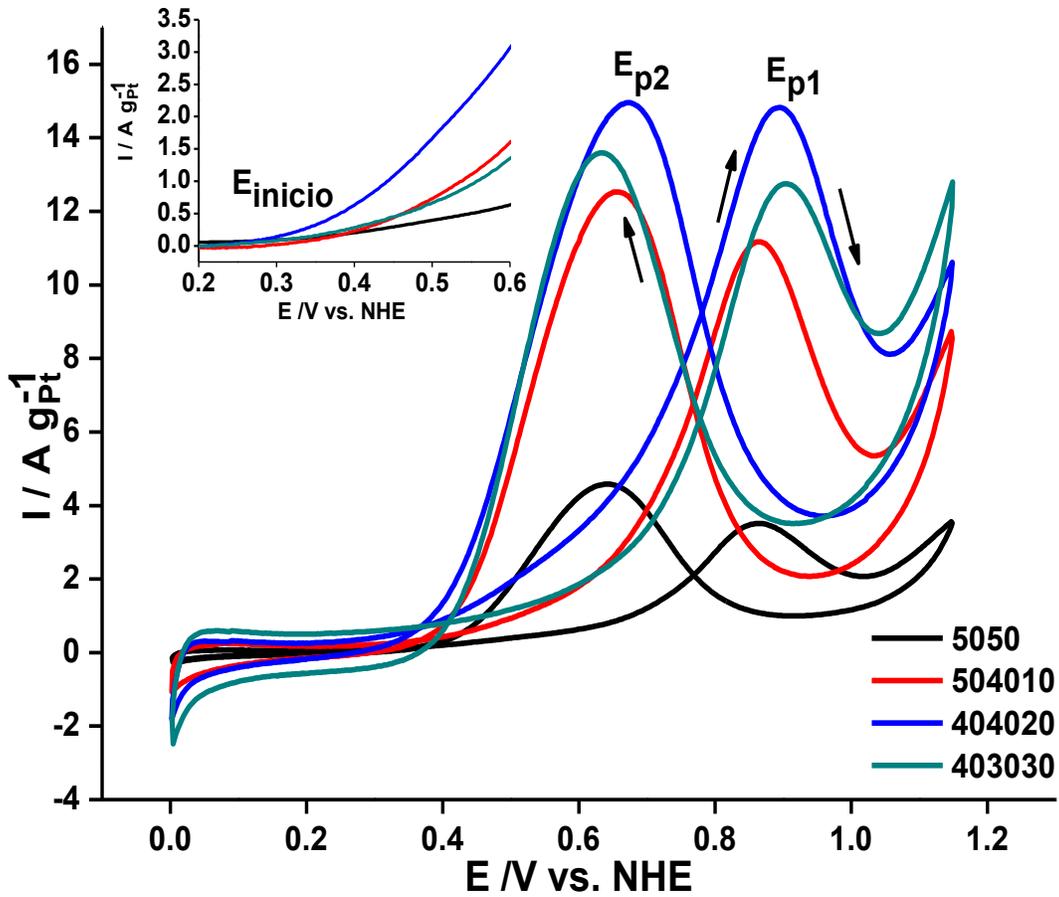


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs^{-1}) de los catalizadores $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{10}]_{30}/\text{NTCMP}_{70\%}$ y $[\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L.

Tabla 3. Datos de corriente de pico, potencial de pico y potencial de inicio de la reacción de oxidación de etanol para los catalizadores PtSn/NTCMP y PtSnNi/NTCMP con diferente composición.

Catalizador	$E_{\text{Inicio}} / \text{V vs. NHE}$	$E_p / \text{V vs. NHE}$		$I_p / \text{A g Pt}^{-1}$	
		E_{p1}	E_{p2}	I_{p1}	I_{p2}
$\text{Pt}_{50} \text{Sn}_{50}$	0.42	0.84	0.63	3.42	4.59
$\text{Pt}_{50} \text{Sn}_{40} \text{Ni}_{10}$	0.37	0.85	0.65	10.96	12.49
$\text{Pt}_{40} \text{Sn}_{40} \text{Ni}_{20}$	0.25	0.89	0.68	14.86	14.80
$\text{Pt}_{40} \text{Sn}_{30} \text{Ni}_{30}$	0.41	0.89	0.63	12.60	13.60

Los resultados presentados en la tabla 3, muestran que las corrientes de pico de oxidación (E_{p1}) son mayores para los catalizadores trimetálicos PtSnNi/NTCMP en sus diferentes composiciones respecto al catalizador bimetalico PtSn/NTCMP sobre la oxidación de etanol 1.0 mol/L. En base a los resultados obtenidos, se observó que la adición de un tercer metal (Ni) en cualquier composición, mejora las propiedades catalíticas del catalizador $[Pt_{50}Sn_{50}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$, ya que la corriente aumenta significativamente.

Con el propósito de estudiar la actividad catalítica y la estabilidad para la oxidación de etanol de los catalizadores PtSn/NTCMP y PtSnNi/NTCPM, se llevaron a cabo pruebas cronoamperométricas en disoluciones de H_2SO_4 0.5 mol/L conteniendo etanol 1.0 mol/L durante 3600 s. En la figura 19 se muestran las curvas correspondientes. Al potencial aplicado (0.7V), la densidad de corriente inicial es mayor para el catalizador $[Pt_{40}Sn_{40}Ni_{20}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$ que para los catalizadores $[Pt_{50}Sn_{40}Ni_{10}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$, $[Pt_{40}Sn_{30}Ni_{30}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$, y $[P_{50}Sn_{50}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$. En general, la densidad de corriente decae rápidamente en el periodo inicial de tiempo, posiblemente debido a la formación de especies intermediarias durante la oxidación de etanol [54].

Resultados similares se observaron también para la oxidación de metanol con catalizadores del tipo PtRu (50:50) y PtRuNi (50:40:10) donde de igual forma la actividad catalítica superior la presentó el catalizador trimetalico, este comportamiento se atribuye a la modificación de las propiedades electrónicas del platino y a la presencia de especies como óxidos de níquel, lo que resulta en la combinación del mecanismo bifuncional y efectos electrónicos [71,72]. También se ha reportado que la corriente de oxidación de etanol obtenida en sistemas PtRu y PtSn es similar, cuando la cantidad de platino disminuye y aumenta la cantidad de rutenio o estaño, se obtiene un aumento moderado en la corriente y cuando se tienen sistemas trimetálicos, se producen corrientes altas respecto de los bimetalicos [68]. Tal como se presenta en este trabajo, donde se observó que los catalizadores que contienen níquel presentan un mejor desempeño.

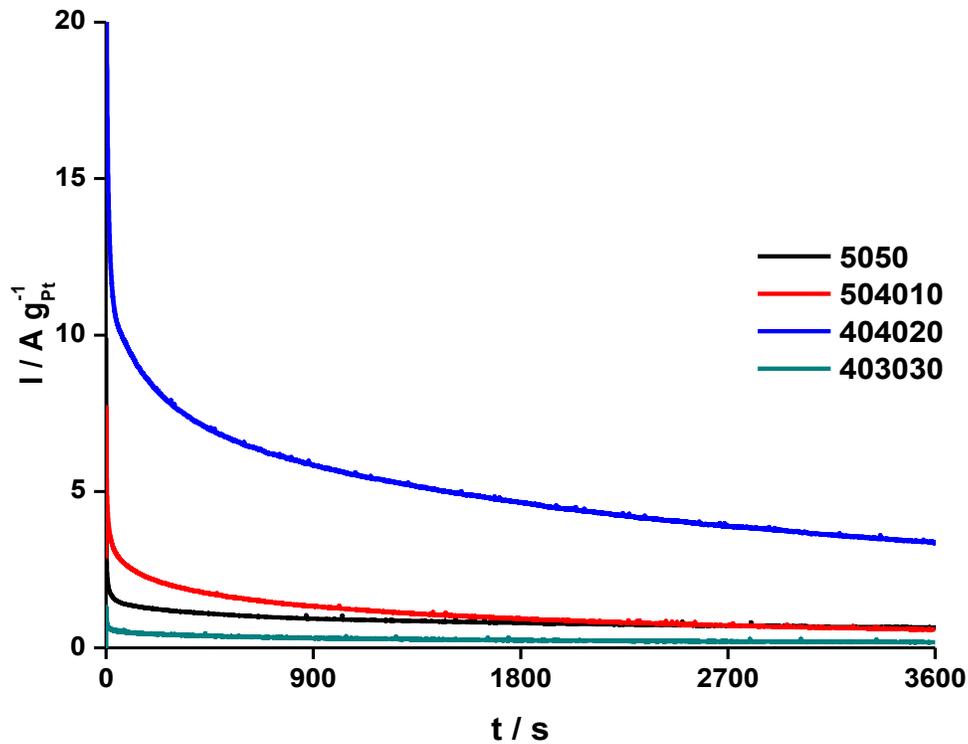


Figura 19. Cronoamperogramas (a 0.7 V) de las diferentes composiciones del catalizador PtSn/NTCMP y PtSnNi/NTCMP (método de poliol) en H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L.

Una posible explicación que propone A. Bonesi y colaboradores [69] de porqué se obtiene un mejor comportamiento con el catalizador PtSnNi/C, surge tras considerar el efecto de la electronegatividad entre los metales en estudio, es decir, la transferencia de electrones de Sn y Ni al Pt puede ser posible; en consecuencia, se podría inferir que estas transferencias de electrones también pueden contribuir a debilitar el enlace de la especie Pt-CO y así contribuir a la conversión para llegar a CO_2 [73]. Además, se debe considerar que en los catalizadores PtSnNi/C la existencia de una capa superficial que contenga especies como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y/o NiOOH puede ser posible [68,74].

De acuerdo a los resultados obtenidos se determinó que al agregar un tercer metal la actividad catalítica aumenta de manera significativa, respecto al catalizador bimetalico (PtSn/NTCMP). Esto es una característica deseable en un catalizador, ya que significa que el tercer metal, en este caso el níquel, facilita el proceso de oxidación de etanol, con la eliminación del CO_{ads} sobre los sitios activos de platino por medio de una modificación de la estructura electrónica del Pt debida a los óxidos de Ni presentes, los cuales debilitan el enlace Pt-CO.

4.5 Efecto de la funcionalización del soporte para catalizadores PtSnNi

Con base en los resultados obtenidos en la sección anterior se eligió al catalizador trimetálico $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{C}_{70\%}$ para llevar a cabo el estudio de la influencia de la funcionalización de los nanotubos de carbono multipared (NTCMP) y también para estudiar el efecto de soportar a la fase metálica sobre nanotubos de carbono multipared con distinta pureza (>90% y >99%). La funcionalización del soporte se llevó a cabo en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ a reflujo (90° por 5 h). Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría en un electrolito de H_2SO_4 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L a los catalizadores soportados sobre los nanotubos de carbono funcionalizado, sin funcionalizar y con distinta pureza. La funcionalización del soporte es un pretratamiento que consiste en un proceso de oxidación en el que, de acuerdo a la literatura, se eliminan impurezas y carbón amorfo presentes en los nanotubos de carbono, además de introducir grupos funcionales como carboxilos, carbonilo e hidroxilo que por ser especies oxigenadas pueden promover la oxidación de etanol [75,76,77], lo que se conoce como funcionalización del soporte.

En la figura 20a se muestran los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los resultados de la oxidación de etanol con el catalizador trimetálico $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$ soportado en nanotubos de carbono >90% y >99% funcionalizados. Para verificar el efecto del pretratamiento y que hubo una funcionalización se preparó el mismo catalizador soportado en NTCMP (>99%) no tratados, el resultado se incluye en la figura 20a. En los voltamperogramas se observa una diferencia muy importante entre las respuestas del catalizador con el soporte sin funcionalizar y la respuesta con los catalizadores con soporte funcionalizado. Para el catalizador soportado sobre los nanotubos funcionalizados los valores de corriente son mucho mayores en todo el intervalo de potencial que para el catalizador con soporte no tratado, la corriente de pico es más de tres veces más alta, mientras que el potencial de inicio de la reacción está desplazado 0.25 volts en el sentido negativo (tabla 4). Estos resultados demuestran que sí se lleva a cabo una modificación en el soporte al ser sometidos al tratamiento en la mezcla de ácidos, esta modificación beneficia la actividad catalítica del catalizador, lo que probablemente se deba a que se mejora la interacción soporte-catalizador.

En la literatura se reporta que el tratamiento de oxidación introduce grupos funcionales como ácidos carboxílicos que actúan como sitios de enlace o de anclaje, en la superficie del soporte, de los metales a depositar favoreciendo su dispersión y homogeneidad, mientras que depositar nanopartículas de Pt, por ejemplo, en un soporte no funcionalizado tiende a formar agregados, disminuyendo su área catalíticamente activa [78].

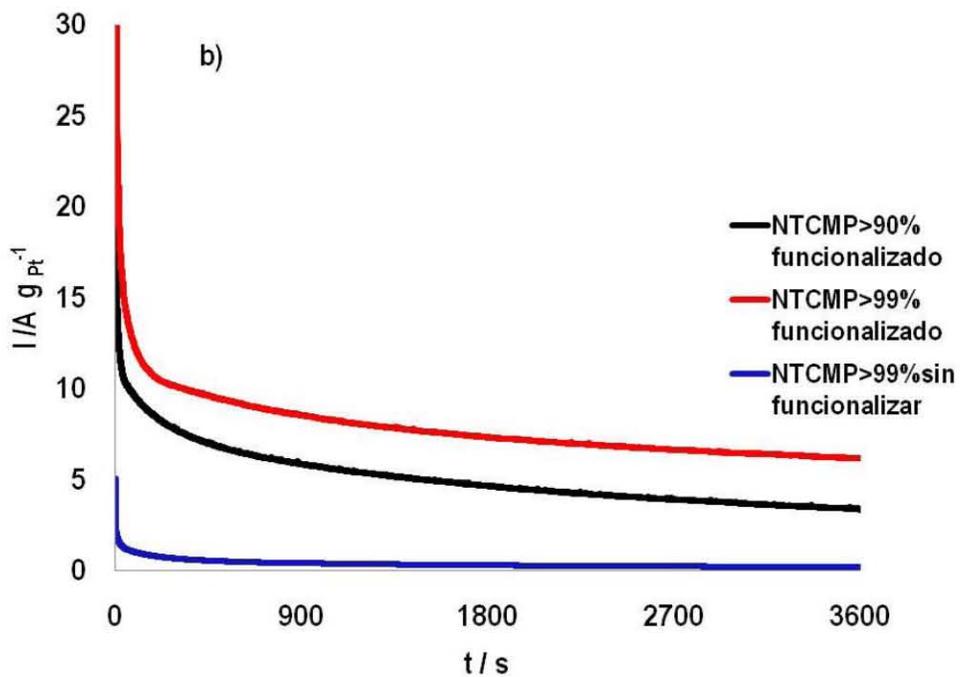
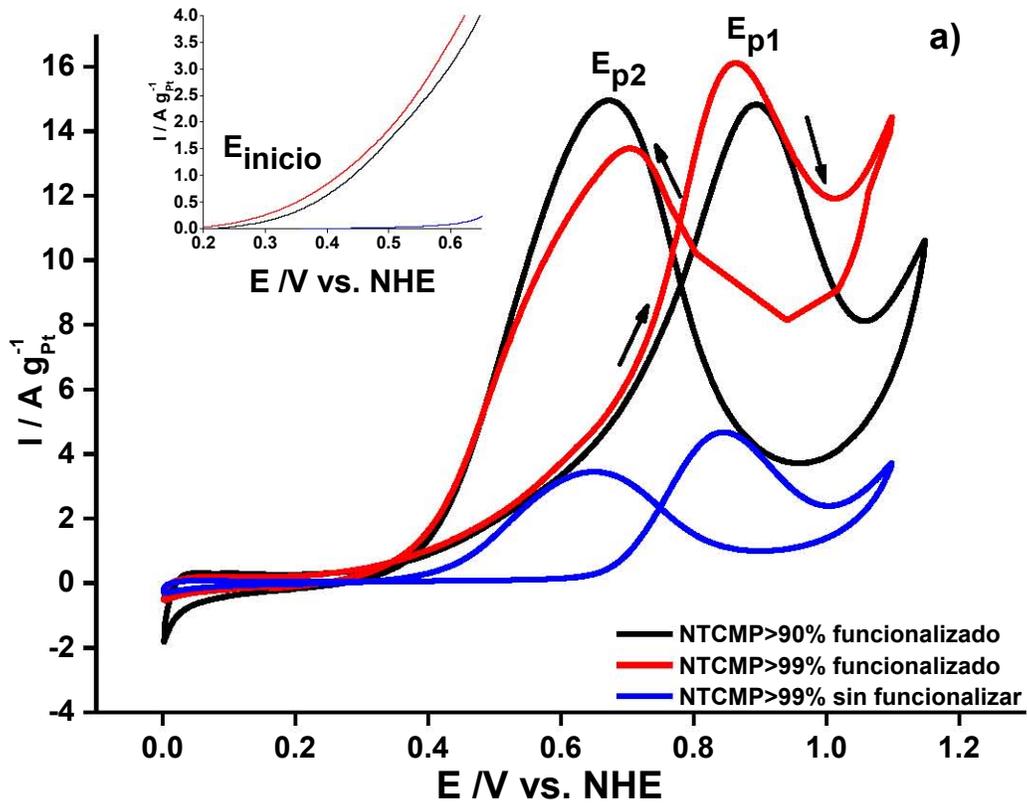


Figura 20. a) Voltamperogramas cíclicos (a 20 mVs⁻¹) y b) cronoamperogramas (a 0.7 V) de la variación del soporte para el catalizador [Pt₄₀Sn₄₀Ni₂₀]_{30%}, preparado por el método de poliol, (NTCMP >90% funcionalizado, NTCMP >99% funcionalizado y NTCMP >99% sin funcionalizar) en H₂SO₄ 0.5 mol/L + EtOH 1.0 mol/L.

Tabla 4. Datos de corriente de pico, potencial de pico y potencial de inicio de la oxidación de etanol sobre catalizadores [Pt₄₀Sn₄₀Ni₂₀]_{30%} con soporte funcionalizado, sin funcionalizar y diferente pureza.

Catalizador [Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀] _{30%}	E _{Inicio} / V vs. NHE	E _p / V vs. NHE		I _p / A g _{Pt} ⁻¹	
		Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
NTCMP>99% Funcionalizado	0.25	0.86	0.70	16.2	13.5
NTCMP>90% Funcionalizado	0.25	0.89	0.68	14.86	14.8
NTCMP>99% Sin funcionalizar	0.50	0.85	0.64	4.70	3.5

Los resultados anteriores son confirmados con los resultados de cronoamperometría (figura 20b), en donde se observa claramente la diferencia en las corrientes registradas durante todo el periodo de evaluación.

Para el caso de la utilización como soporte (funcionalizado) de nanotubos de carbono con diferente pureza, los voltamperogramas muestran una menor diferencia entre ellos. El potencial de inicio de la reacción no varía con el contenido de nanotubos en el soporte, los picos de mayor densidad de corriente de oxidación se presentan para el catalizador preparado en el soporte NTCMP>99% y el potencial de pico está ligeramente desplazado a menores potenciales en comparación con el catalizador preparado en el soporte NTCMP>90%. Se observa que el contenido inicial de NTCMP es una variable que influye en el desempeño de los catalizadores cuando son sometidos a una funcionalización.

En las curvas cronoamperométricas de la figura 20b se observa una mayor diferencia entre las respuestas de corriente registradas para los catalizadores con diferente contenido de nanotubos de carbono, en donde el catalizador soportado sobre NTCMP>99% presenta mayores corrientes que para el catalizador soportado sobre NTCMP>90%, por lo que de estos resultados se infiere una mayor influencia que la observada por voltamperometría cíclica.

4.6 Caracterización física

La estructura y morfología de los catalizadores sintetizados se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.6.1 Difracción rayos X

En la figura 21 se muestran los patrones de difracción de rayos X del catalizador PtSn/NTCMP preparado con diferente método de síntesis, ambos espectros presentan picos de difracción aproximadamente en 40° y 82° asociados a Pt (111) y (311) respectivamente. Alrededor de 25° se observa un pico ancho característico del soporte y se atribuye a la estructura hexagonal del grafito (002). Los picos de difracción localizados alrededor de 34° y 52° corresponden a la fase SnO_2 (101) y SnO_2 (211) [48,54,79,80,81]. Cabe mencionar que el catalizador sintetizado mediante el método poliol presenta además un pico asociado a Pt (220) a 68° . El difractograma correspondiente al catalizador sintetizado por el método de NaBH_4 presenta picos de difracción poco definidos.

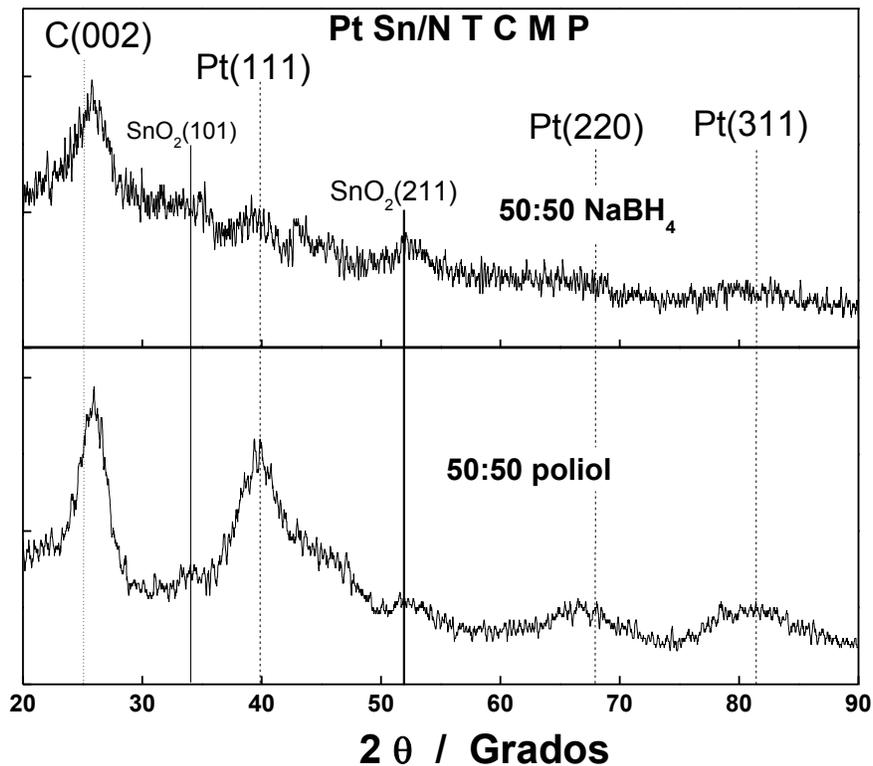


Figura 21. Comparación de los patrones de difracción de rayos-X de polvos correspondientes a las metodologías empleadas para la preparación el catalizador PtSn/NTCMP.

W. Zhou y colaboradores [47,54] elaboraron catalizadores PtSn/C utilizando un procedimiento similar con etilenglicol como agente reductor. El análisis de los difractogramas reveló los picos de difracción típicos respecto a la estructura fcc de platino, sin embargo, no se observaron picos de la fase casiterita (SnO_2). Esto se debe probablemente a que los catalizadores se prepararon bajo flujo de argón, mientras que en este trabajo los catalizadores se prepararon en atmósfera no controlada.

En la figura 22 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos entre 10° y 90° en 2θ de los catalizadores PtSnNi/NTCMP preparados con diferente método de preparación y diferente composición. En todos los espectros se presentan picos de difracción que indican la presencia de la estructura cúbica centrada en la cara (fcc) típica del metal de Pt y de aleaciones de platino [82], 40 (111), 47 (200), 68 (220) y 82° (311). Alrededor de 25° se observa la señal correspondiente al grafito (002) del soporte. Los espectros de los catalizadores preparados con diferente método no presentan diferencia entre ellos, sin embargo, cuando se varía la composición del catalizador se observa que al disminuir la cantidad de Pt presente en el catalizador, los picos asignados al Pt disminuyen en intensidad y se vuelven más anchos (40:30:30), este comportamiento se observa en las dos metodologías de preparación empleadas. También se observa el desplazamiento de los picos de platino respecto de la referencia correspondiente a Pt solo (tarjeta 4-802, JCPDS), lo que sugiere la formación de aleaciones de platino en las cuales hay una incorporación de un segundo metal en la estructura del platino [47,83].

De los resultados presentados no se observa diferencia entre los difractogramas a una misma composición en función del método de preparación y llama la atención que a diferencia de los catalizadores bimetalicos, en los trimetalicos no se detectan las señales correspondientes a SnO_2 (101) (tarjeta 77-0452, JCPDS) y SnO_2 (211) (tarjeta 88-0287, JCPDS) y tampoco se detectan señales correspondientes a la presencia de óxidos de níquel. Sin embargo, no se puede descartar su presencia ya que éstos pueden estar presentes en pequeña cantidad o en forma amorfa [67]. Los resultados indican que posiblemente en el catalizador hay una mezcla de diferentes fases, Pt, PtSn, SnO_2 y óxidos de níquel.

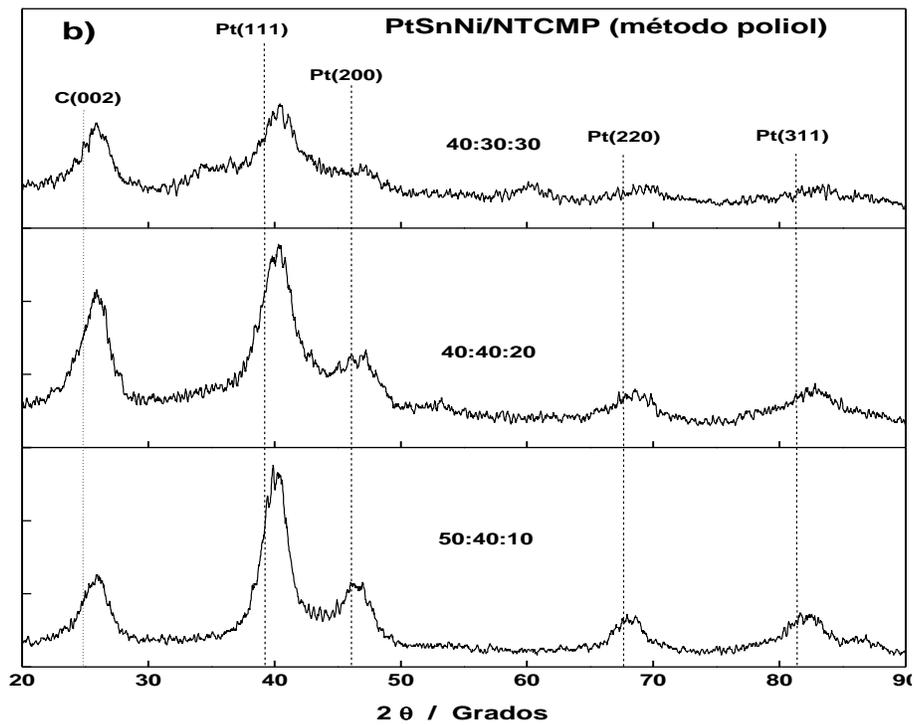
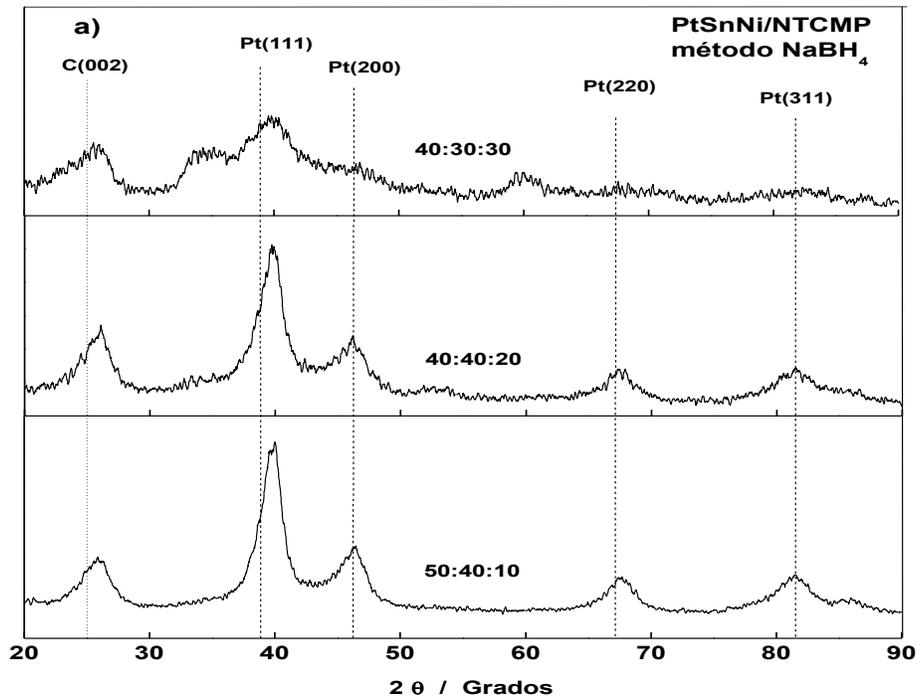


Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de los catalizadores:
 a) PtSnNi/NTCMP método de NaBH_4 , b) PtSnNi/NTCMP método de polioli.

En la figura 23 se muestran los difractogramas correspondientes al catalizador soportado sobre NTCMP con y sin funcionalización. Los difractogramas muestran estructuras similares a las presentadas en los difractogramas anteriores y no se observa diferencia entre ellos. La funcionalización de los NTCMP no modifica la estructura del catalizador.

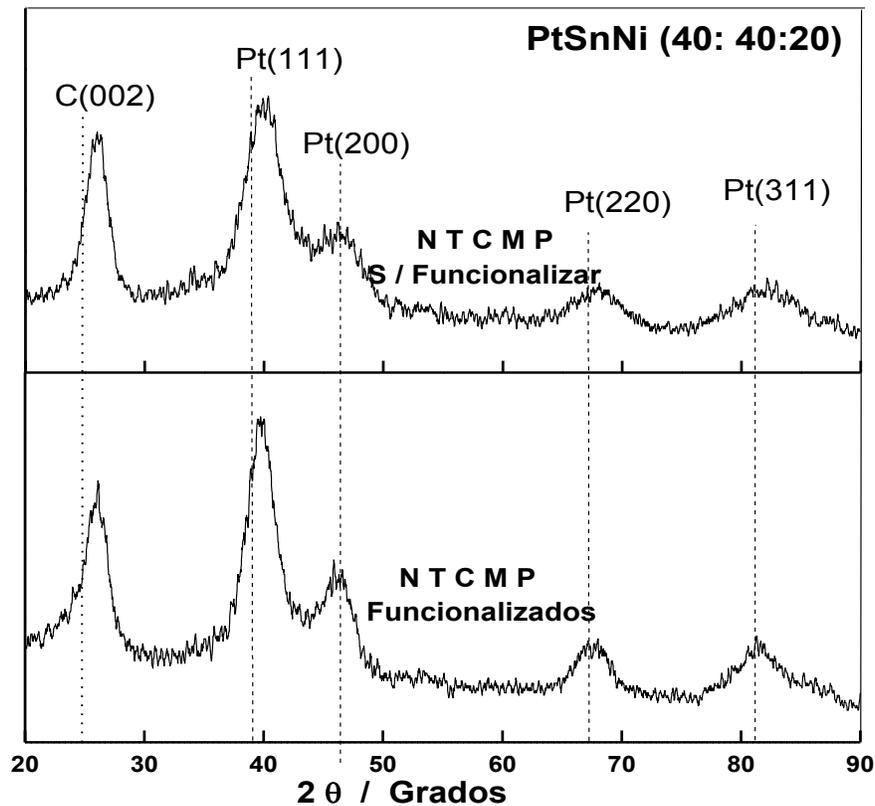


Figura 23. Patrones de difracción de rayos-X de polvos del catalizador $[Pt_{40}Sn_{40}Ni_{20}]_{30\%}$ (NTCMP>99% sin funcionalizar y NTCMP>99% funcionalizado) obtenidos por el método de poliol.

El tamaño de partículas de los catalizadores sintetizados se determinó a partir de la ecuación de Scherrer [52]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{max}}$$

Donde λ es la longitud de onda de rayos X (1.54056 Å), θ es el ángulo en el máximo del pico y $B_{2\theta}$ es el ancho del pico a su altura media. En la tabla 5 se presenta el tamaño de partícula determinado para los diferentes catalizadores sintetizados.

4.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 24 se muestra la micrografía por microscopía electrónica de transmisión del catalizador PtSnNi/NTCMP sintetizado por el método de poliol, a manera de ejemplo se presenta la composición $[\text{Pt}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ni}_{20}]_{30\%}/\text{NTCMP}_{70\%}$. En la micrografía se observan las partículas de PtSnNi con dispersión parcialmente homogénea sobre la superficie de los nanotubos de carbono. En el caso del catalizador preparado por el método de borohidruro (figura 25) se observa que las partículas metálicas no están depositadas sobre los nanotubos de carbono, ya que se encuentran aglomeradas en distintas zonas de la muestra, lo que puede ser el motivo por el cual los catalizadores preparados por este método no presenten buena actividad catalítica (como se muestra en la parte electroquímica). Esto es por una parte debido a que el área superficial activa debe ser mucho menor que para los catalizadores preparados por el método de poliol y por otra parte porque los nanotubos de carbono son el conductor electrónico y si no hay una buena interacción entre las partículas metálicas y el soporte la conductividad se verá disminuida.

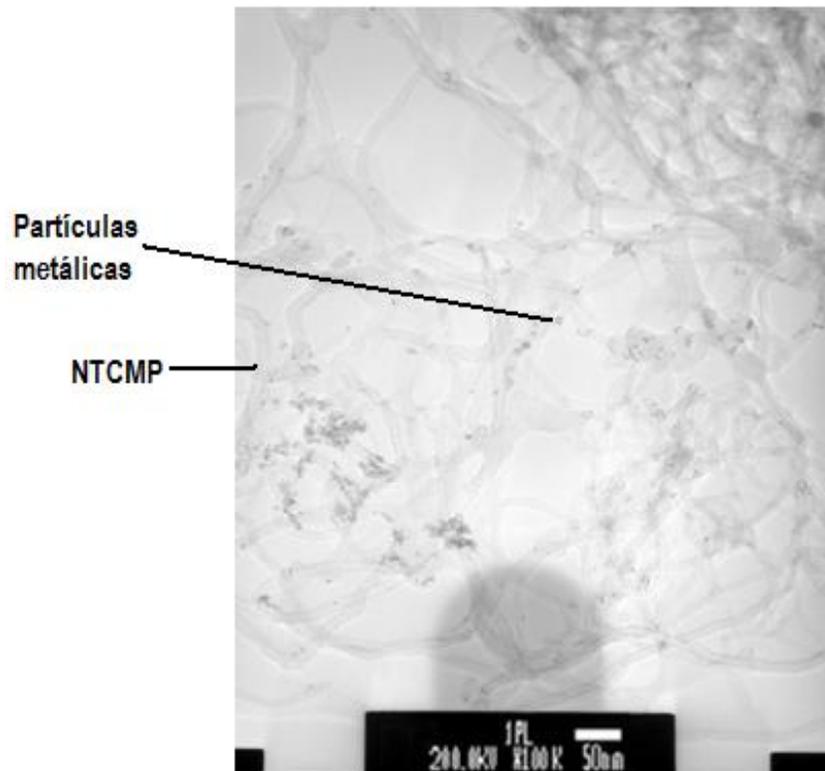


Figura 24. Micrografía de TEM del catalizador $[\text{Pt}_{40\%}\text{Sn}_{40\%}\text{Ni}_{20\%}]_{30\%} / \text{NTCMP}_{70\%}$, obtenido por el método de poliol.

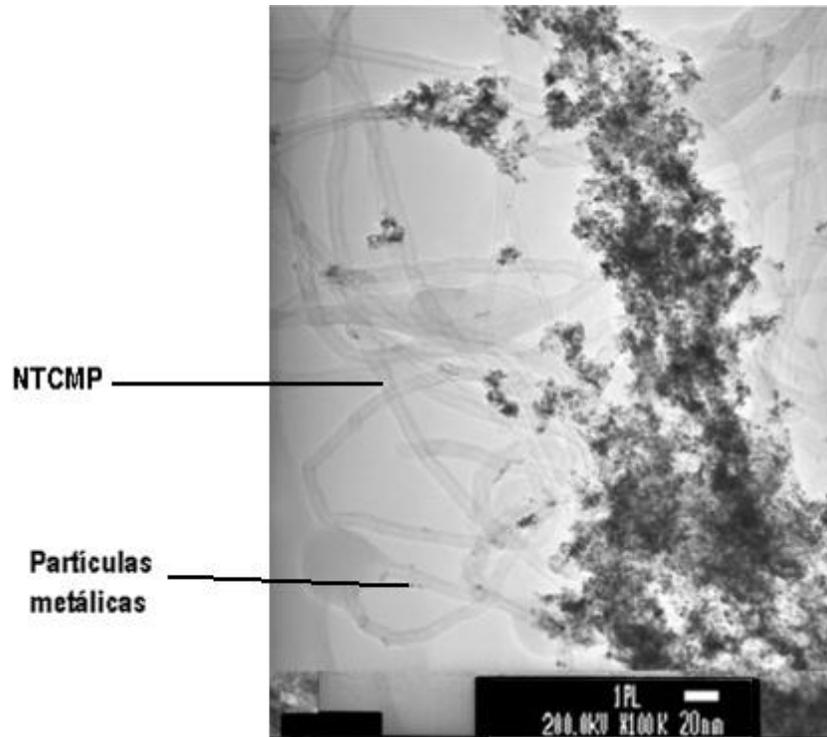


Figura 25. Micrografía de TEM del catalizador $[Pt_{40}\%Sn_{30}\%Ni_{30}\%]_{30}\%$ / NTCMP $_{70}\%$, obtenido por el método de $NaBH_4$.

La figura 26 muestra la micrografía correspondiente al catalizador $[Pt_{40}\%Sn_{40}\%Ni_{20}\%]_{30}\%$ sintetizado mediante el método de poliol y soportado sobre nanotubos de carbono >99% sin funcionalizar (no tratado). En la micrografía se puede ver que se presenta la aglomeración de las partículas PtSnNi y con impurezas de carbono amorfo formado junto con los nanotubos de carbono.

En la figura 27 se muestra la micrografía correspondientes al catalizador PtSnNi (40:40:20) sintetizado mediante el método de poliol y soportado sobre nanotubos de carbono >99% funcionalizado. Se muestra el soporte limpio (sin carbono amorfo) y con las partículas depositadas de manera más homogénea, estos resultados explican el mejoramiento en la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre los NTCMP sometidos a este tratamiento. En la literatura se ha reportado que además de los grupos funcionales en la superficie del soporte también favorecen al anclaje de los metales [84].

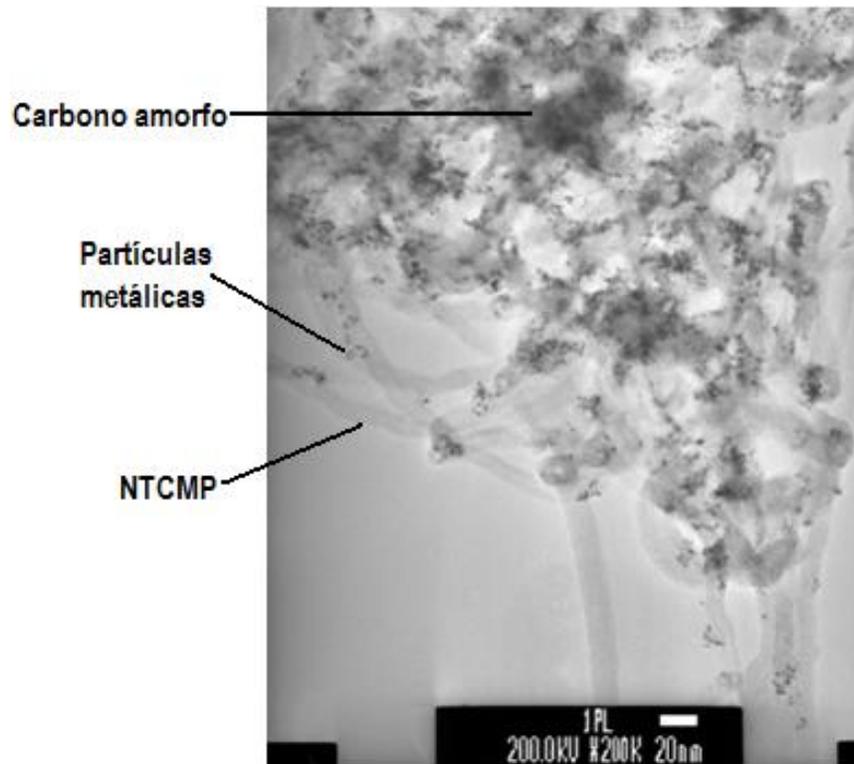


Figura 26. Micrografía de TEM del catalizador $[Pt_{40}Sn_{40}Ni_{20}]_{30\%}/NTCMP >99\%$ sin funcionalizar, obtenido con el método de polirol.

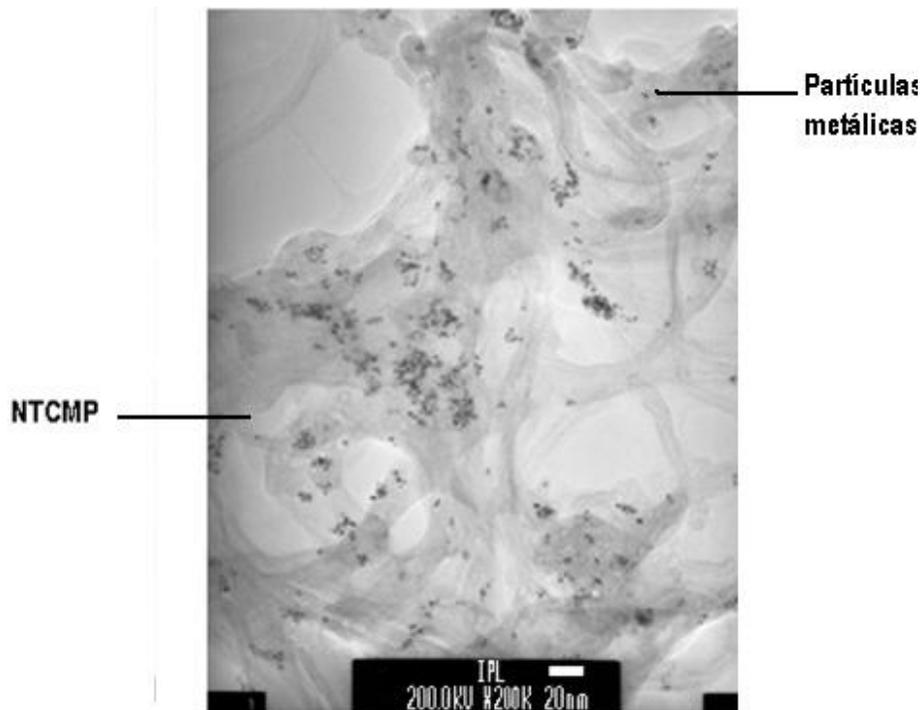


Figura 27. Micrografía de TEM del catalizador $[Pt_{40}Sn_{40}Ni_{20}]_{30\%}/NTCMP >99\%$ funcionalizado, obtenido por el método de polirol.

Tabla 5. Tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño de Partícula nm DRX</i>	<i>Tamaño de Partícula nm TEM</i>
*Pt ₅₀ Sn ₅₀	2.1	3.0
*Pt ₅₀ Sn ₄₀ Ni ₁₀	2.67	3.5
*Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀	2.14	3.43
*Pt ₄₀ Sn ₃₀ Ni ₃₀	3.19	3.22
° Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀	2.26	3.0
▪ Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀	2.59	3.1
~Pt ₄₀ Sn ₃₀ Ni ₃₀	1.44	----

*= catalizador método poliol, ▪ =NTCMP>99% funcionalizado, ° = NTCMP>99% sin funcionalizar, ~= catalizador método NaBH₄

En la tabla 5 se muestra una recopilación de los resultados obtenidos de la caracterización física de los catalizadores sintetizados; se calculó el tamaño de partícula a partir de los datos de rayos X (ec. de Scherrer) y por TEM. Para el catalizador PtSnNi (40:30:30), preparado por el método de NaBH₄, soportado sobre NTCMP>90% funcionalizado no se logró medir el tamaño de partícula mediante TEM debido al aglomeramiento que se observa en la micrografía (figura 25). Se obtuvieron tamaños de partícula entre 2 – 3.5 nanómetros mediante ambos métodos.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1 Conclusiones

A partir de los resultados que se obtuvieron en la presente investigación se puede concluir lo siguiente:

Se sintetizaron catalizadores PtSn y PtSnNi, soportados sobre nanotubos de carbono multipared, empleando en un caso el método de poliol y en otro caso el método de NaBH₄. Los resultados de la caracterización electroquímica mostraron una diferencia de las propiedades catalíticas de los catalizadores en función del método de preparación empleado. Mediante el método de poliol se obtuvieron catalizadores con actividad catalítica mayor en comparación con el método de NaBH₄, lo que se atribuyó a la presencia óxidos de estaño y níquel en los catalizadores, sin embargo, en los resultados de XRD no se detectó la presencia de estos óxidos. Las micrografías obtenidas de los análisis de microscopía electrónica de transmisión, correspondientes a los catalizadores sintetizados mediante el método de poliol, muestran una dispersión más homogénea en comparación a los sintetizados por el método de NaBH₄, donde se observa un aglomeramiento de las partículas metálicas, lo que resulta en una menor interacción con el soporte. De acuerdo con esto, también se puede atribuir el menor desempeño catalítico observado en los materiales preparados por el método de NaBH₄ a la disminución del área activa disponible para llevar a cabo la oxidación de etanol.

La adición de níquel tiene una influencia positiva sobre la actividad catalítica del catalizador PtSn/NTCMP para la oxidación de etanol. Se obtienen corrientes de oxidación superiores con catalizadores que contienen níquel en cualquier composición en comparación con el bimetálico.

A partir de las pruebas electroquímicas se observó la influencia de la composición de los catalizadores, con el catalizador trimetálico $[Pt_{40}Sn_{40}Ni_{20}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$ se obtuvo el mejor desempeño en comparación con los catalizadores $[Pt_{50}Sn_{40}Ni_{10}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$ y $[Pt_{40}Sn_{30}Ni_{30}]_{30\%}/NTCMP_{70\%}$ respectivamente. Es decir, esta composición bajo las condiciones experimentales aquí presentadas, tiene las siguientes características: el comienzo de la oxidación de etanol se lleva a cabo a un menor potencial y la densidad de corriente de oxidación es mayor, reflejando así una mayor actividad catalítica para oxidar al etanol. De acuerdo con las voltamperometrías cíclicas, es posible disminuir la cantidad de platino en las relaciones atómicas, y su vez aumentar las cantidades de estaño y níquel, sin que disminuya la actividad de los catalizadores sino por el contrario, se observó un aumento en la actividad catalítica.

Al llevar a cabo la funcionalización del soporte, no solo se eliminan las impurezas contenidas en los nanotubos de carbono sino además se obtiene un soporte con propiedades adecuadas para emplearse a las condiciones de trabajo establecidas, para oxidar el etanol. Los resultados reflejan una mayor actividad catalítica al funcionalizar el soporte y también la oxidación de etanol comienza a potenciales más bajos respecto al soporte no funcionalizado. Las micrografías del catalizador funcionalizado presentan una mejor homogeneidad sobre el soporte y una mejor distribución de la fase metálica, en la micrografía del catalizador no funcionalizado presenta un aglomeramiento de los catalizadores sobre el soporte.

Los patrones de difracción de rayos, para todos los catalizadores, mostraron los picos típicos del metal de Pt y de aleaciones de platino. Para el caso de los catalizadores bimetálicos se detectó la presencia de SnO_2 , sin embargo, en los catalizadores trimetálicos no se detectaron y tampoco las señales correspondientes a la presencia de óxidos de níquel. Lo que probablemente indique que en estos catalizadores se encuentran en fase amorfa.

5.1.1 Propuestas de continuación

Optimizar el proceso de síntesis de poliol modificando parámetros experimentales tales como temperatura, tiempo de reacción, mezcla disolvente-agua.

Modificar la preparación de los catalizadores sintetizados mediante el método de $NaBH_4$, en donde además se realice un pre y post-tratamiento.

Analizar a los catalizadores mediante otras técnicas de caracterización tales como EDX y XPS para estudiar la composición y estados de oxidación de los materiales.

La variación de la composición de los metales en los sistemas catalíticos influye de manera importante en su desempeño para la oxidación de etanol. Es necesario hacer investigaciones con un amplio rango de relaciones atómicas para el sistema trimetálico que contiene níquel, con el fin de encontrar la composición atómica óptima de este tipo de catalizador.

Evaluar los catalizadores en una celda de combustible de etanol directo, variando la temperatura de la celda.

DEDICATORIA

A Dios quien me dio la fe, fortaleza, la salud y la esperanza para terminar este trabajo.

A mis padres, por su apoyo incondicional, por la motivación constante que me ha permitido seguir adelante, por sus consejos, por la confianza que depositaron en mí, pero más que nada, por todo su amor.

A mis hermanos Lizette y Marco Antonio, que con su amor me han enseñado a salir adelante. Gracias por su apoyo, paciencia y compañía.

Al amor de mi vida, Ismael Soto Escalante, quien día a día me brinda su amor, su comprensión, su estímulo y su apoyo constante. Gracias por ser tan paciente.

Agradezco al grupo de doctores: Dra Gyves, por admitirme en su grupo de trabajo. Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel por el apoyo brindado y Dra, Ana Lilia Ocampo, por dirigir la tesis y confiar en mí.

A mis amigos del laboratorio 113, quienes hacen los momentos más agradables, Nadia, María José, Aura, Laila, René, Erik, Xochitl y Juan.

Capítulo 6

Bibliografía

6.1 Bibliografía

- [1] S. Gupta, J. Data. An investigation into the electro-oxidation of ethanol and 2-propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFCs). J. Chem. Sci, 117, 337–344, (2005).
- [2] B. Hoyos, J. González, C. Sánchez. Evaluating Pt/Ru mixtures as ethanol electro-oxidation catalysers. Dyna, 56, 60-66, (2004).
- [3] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin. Bi-Tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol cells based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. J Power Sources, 131(1-2), 217-223, (2004).
- [4] T. Iwasita; B. Rasch, E. Cattaneo, and W. Vielstich. A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum. Electrochimica Acta, 34, 1073-1079, (1998).
- [5] C. Lamy, E. Belgsir, J-M. Léger. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell. Journal of Applied Electrochemistry, 31, 799-809, (2001).
- [6] J.L.G. Fierro, M.A. Peña, M.V. Martínez, S. Rojas, J. Margitfalvi, I. Borbáth. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction: Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. Applied catalysis B: environmental, 91, 83-91, (2009).

-
- [7] E. V. Spinacé, A. O Neto, T.R.R., Vasconcelos Linardi. Electro-oxidation of ethanol PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. Journal Power Sources, 137, 17-23, (2004).
- [8] <http://energiaunam.wordpress.com/2010/03/12/celdas-de-hidrogeno/>
- [9] <http://planetearthandhumanity.blogspot.com/2011/05/pat-visionary.html>
- [10] K. A. Friedrich, N. Fujiwara, y U. Stimming. Ethanol oxidation on Pt-Ru electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. Journal Electroanal. Chem. 472, 120-125, (1999).
- [11] E.R. Gonzalez, A. Oliveira Neto.; M.J. Giz; J. Perez and E.A. Ticianelli. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. Journal of the Electrochemical Society, 149 (3) A272-A279 (2002).
- [12] F. Delime, J-M. Leger and C. Lamy. Optimization of platinum dispersion in Pt-PEM electrodes: application to the electrooxidation of ethanol. Journal Applied Electrochem., 28, 27-35, (1998).
- [13] A. Oliveira Neto A, J. Giz MJ, Pérez, E.A. Ticianelli, E. R. González. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. Journal Electrochem Soc 149: A272-9, (2002).
- [14] R. Ianniello, V. M. Schmidt, J. L. Rodriguez and E. Pastor. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. Journal Electroanal. Chem., 471, 167-179 (1999).
- [15] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, Q. Xin. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. Catal. Today, 93-95, 665-670, (2004).
- [16] F.C. Simões, D.M. dos Anjos, F. Vigier, J.-M. Léger, F. Hahn, C. Coutanceau, E.R. González, G. Tremiliosi-Filho, A.R. de Andrade, P. Olivi y K.B. Kokoh. Electroactivity of Tin modified Platinum Electrodes for Ethanol Electrooxidation. Journal of Power Sources, 167, 1-10, (2007).
- [17] D.W. McKee, J.F. Norton. Catalytic exchange of methane and deuterium on platinum, ruthenium, and platinum-ruthenium alloys. Journal Phys Chem; 68(3), 481, (1964).
- [18] K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, .M Enyio. Preparation of platinum cluster derived electrodes from metal carbonyl complexes and their electrocatalytic properties for anodic oxidation of methanol. Journal Electrochem Soc;138,1958 (1991).
-

-
- [19] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming. Preparation of a Pt--Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. *Electrochim Acta*, 47, 3733, (2002).
- [20] G. Longoni, P. Chini. Synthesis and chemical characterization of platinum carbonyl dianions $[Pt_3(CO)_6]_{n2-}$ ($n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A new series of inorganic oligomers. *Journal Am. Chem. Soc.*, 98, 7225, (1976).
- [2] RD. Adams, W. Wu. Cluster synthesis. 41. New platinum ruthenium cluster complexes from the reaction of diphenylacetylene $PhC\equiv CPh$ with $Pt_2Ru_4(CO)_{18}$. *Organometallics*, 12, 1248, (1993).
- [22] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. Wilkinson, et al. PEM Fuel Cell electrocatalysts and Catalyst, Fundamentals and applications. Springer, Canada, 2008.
- [23] C. Bock, H. Halvorsen and B. MacDougall. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications. J. Zhang, Editor, 2008, Springer, p. 448-450.
- [24] M.P. Pileni. Reverse micelles as microreactors. *J Phys Chem*; 97, 6961-6973, (1993).
- [25] C. Petit, M.P. Pileni. Synthesis of cadmium sulfide in situ in reverse micelles and in hydrocarbon gels. *J Phys Chem* 92, 2282-2286, (1988).
- [26] E. Budevski, G. Staikov, WJ. Lorenz. Fundamentals of electro-crystallization of metals. In: Electrochemical phase formation and growth. An introduction to the initial stages of metal deposition. New York: Wiley-VCH, 1996.
- [27] X. Xue, C. Liu, W. Xing, T. Lu. Physical and electrochemical characterizations of PtRu/C catalysts by spray pyrolysis for electrocatalytic oxidation of methanol. *J Electrochem Soc*: E79, 153, (2006);
- [28] T.T. Kodas T, Hampden-Smith M, editors. The chemistry of metal CVD. New York: Wiley-VCH, 1994: 28–30.
- [29] P-J. Harris. Carbon nanotubes and related structures. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [30] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova. CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes. *J Electroanal Chem* 554, 241, (2003).
- [3] J. Mann, N. Yao and A. B. Bocarsly. Characterization and Analysis of new catalysts of a direct ethanol fuel cell. *Langmuir*, 22, 10432-10436, (2006).
-

-
- [32] W. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo. Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. J. Electroanal. Chem., 229, 395-406, (1987).
- [33] A.M. Castro Luna, G.A. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. Electrochemistry Communications, 2, 222–225, (2000).
- [34] J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharam, S.A. Weeks. Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell—I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes. Electrochim. Acta, 35, 199-207, (1990).
- [35] C. Roth, N. Martz, H. Fuess. Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Chem. Phys., 3, 315-319, (2001).
- [36] E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, A.L.N. Pinheiro. J. Perez, Brazilian Patent, INPI-SP No. 00321, (1997).
- [37] W.H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, C.A. Leite, F. Galembeck, E.R. Gonzalez. Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance. Electrochim Acta, 48, 3869-3878, (2003).
- [38] H. Song, X. Qiu, F. Li, W. Zhu, L. Chen. Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO₂ coated carbon nanotubes as support. Electrochemistry Communications 9, 1416–1421, (2007).
- [39] B. E. Hayden, D. V. Malevich, D. Pletcher. Platinum catalysed nanoporous titanium dioxide electrodes in H₂SO₄ solutions. Electrochemistry Communications, 3, 395-399, (2001).
- [40] H. Hua Y., Y. H. Qin, S. Wen, X. S. Zhang, D.F. Niu, C. A. Ma, W. K. Yuan. Pd Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanotubes for Ethanol Oxidation in Alkaline Media. Advanced Materials Research, 132, 279-286, (2010).
- [4] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. Electrocrystallization In: Instrumental methods in electrochemistry. New York, Ellis Horwood Limited, 1985: 283–4.
- [42] <http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>
- [43] G.S. Duesberg, J. Muster, H.J. Byrne, S. Roth, M. Burghard. Towards processing of carbon nanotubes for technical applications. Appl Phys A, 69, 269-274, (1999).
- [44] H. Hiura, T. Ebessen, T. Tanigaki. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. Adv Mater 7, 275-276, (1995).
-

-
- [45] M. Monthieux, B. W. Smith, A. Claye, D.E. Luzzi. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. Carbon 39, 1251-1272, (2001).
- [46] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. J. Power Sources 155, 95-110 (2006).
- [47] J. Luhua, H. Zang, G. Sun, Q. Xin. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. J Catal., 27, 15–19, (2006).
- [48] E. V. Spinacé, L. A. Farias, M. Linardi, A. Oliveira-Neto. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. Materials letters Vol. 62, pp. 2099-2102, (2008).
- [49] C. M. A. Brett and A.M. Oliveira Brett. Electrochemistry Principles, Methods, and Applications. Oxford New York Tokyo Oxford University Press, New York, 1993.
- [50] P. T. Kissinger and W. R. Heineman. Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ., 60 (9), p 702, (1983).
- [5] Southampton electrochemistry group, university of Southampton. Instrumental methods in electrochemistry. Ellis Horwood series in physical chemistry, 1990.
- [52] Z. B. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Y.C. Sun. and P.F. Shi. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt-Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell. Electrochim. Acta., 51, 5691-5697, (2006).
- [53] <http://microscopiaelectronicauami.com/equipos/uami.pdf>
- [54] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells; Applied Catalysis B: Environmental. Appl. Catal., B Environ. 46, 273-285, (2003).
- [55] E. V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Brazilian Patent BR200303471-A.
- [56] W. H. Lizcano-Valbuena, D. Caldas de Azevedo, E. R. González. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells, Electrochimica Acta, 49, 1289–1295, (2004).
- [57] T. Iwasita, E. Pastor. A deems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. Electrochim. Acta, 39, 531-537, (1994).
- [58] R.B. Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich. On the electrocatalysts of ethylene glycol oxidation. Electrochim. Acta 49, 85-91, (2003).
- [59] E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from $(\eta\text{-C}_2\text{CH}_4)(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{Cl})(\eta_3\text{-}\eta_3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})$. J. Power Sources 124, 426, (2003).
-

-
- [60] E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. J. Power Sources 129, 121-126, (2004).
- [6] C. Jeyabharathi, P. Venkateshkumar, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani. Platinum–tin bimetallic nanoparticles for methanol tolerant oxygen-reduction activity. Electrochimica Acta, 54, 448–454, (2008).
- [62] W. Watanabe, S. Motoo. Electrocatalysts by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. J. Electroanal. Chem. 60, 267-273, (1975).
- [63] T. Iwasita, E. Pastor. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. Electrochim. Acta, 39, 547-551, (1994).
- [64] R.A. Rightmire, R.L. Rowland, D.L. Boos, D.L. Beals. J. Electrochem. Soc. 111 242, (1964).
- [65] S. Rousseau, Ph.D. Thesis, Poitiers, 2004.
- [66] E. V. Spinace, M Linardi, A Oliveira Neto. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. Electrochem. Commun, 7, 365-369, (2005).
- [67] T. S. Almeida, K.B. Kokoh, A.R. Andrade. Effect of Ni on Pt/c and PtSn/c prepared by the Pechini method. International Journal of Hydrogen energy, 36, 3803-3810, (2011).
- [68] E. Ribaneira, B. A. Hoyos. Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cell. Journal of Power Sources, 180, 238-242, (2008).
- [69] A. Bonesi, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna. Nanocatalysts for ethanol oxidation. Synthesis and Characterization. Portugaliae Electrochimica Acta, 27(3), 193-201, (2009).
- [70] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. Journal of Electroanalytical Chemistry 580, 145–154, (2005).
- [7] J. H. Choi, K.W. Park, B.K. Kwon, Y.E. Sung. Methanol Oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni Anode Electrocatalysts at Different Temperatures for DMFCs. J. Electrochem. Soc. 150, A973-A978, (2003).
- [72] K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, S.A. Lee, Y.E. Sung, H.Y. Ha, S.A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski. Comparison of Pt/Ni nanoparticles and thin-film electrodes for methanol electrooxidation. J. Phys. Chem. B 106, 1869, (2002).
-

-
- [73] J-H. Choi, K-W. Park, B-K. Kwon, and Y-E. Sung: Methanol Oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni Anode Electrocatalysts at Different Temperatures for DMFCs. Journal of The Electrochemical Society, 150 (7) A973-A978, (2003).
- [74] Z-B. Wang, G-P. Yin, J. Zhang, Y-Ch. Sun, P-F. Shi. Effects of ozone treatment of carbon support on Pt-Ru/C catalyts performance for direct methanol fuel cell. J. Power Sources 40, 133-140, (2006).
- [75] J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.X. Liang, R. Chen. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. Electrochimica Acta, 52, 2649–2656, (2007).
- [76] Y. Guo, Y. Zheng, M. Huang. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. Electrochimica Acta, 53, 3102–3108, (2008).
- [77] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Phys. Chem. B, 107, 13838-13842, (2003).
- [78] E. Antolini. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalyts. Applied Catalysis B: Environmental, 88, 1-24, (2009).
- [79] G. T. Baronetti, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro. State of metallic phase in Pt-Sn/Al₂O₃ catalyts prepared by different deposition techniques, Appl Catal, 24(1-2):109-116, (1986).
- [80] Q. Wang, G.Q. Sun, L. Cao, L.H. Jiang, G.X. Wang, S.L. Wang, S.H. Yang, Q. Xin. High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer. Journal of Power Sources Vol. 177, pp.142-147, 2008.
- [8] W.S. Cardoso, M.S.P. Francisco, A.M.S. Lucho, Y. Gushiken. Synthesis and acidic properties of the SiO₂/SnO₂ mixed oxides obtained by the sol-gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe. Solid State Ionics 167,165-173, (2004).
- [82] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon, J. Braz. Chem. Soc., 13, 474–482, (2002).
- [83] Y. Guo, Y. Zheng, M. Huang. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalysts prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. Electrochimica Acta 53 (2008) 3102–3108.
- [84] J. Niu, J. Wang. Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells. Electrochimica Acta, 53, 8058–8063, (2008).
-

Anexos

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL CATALIZADOR PtSnNiNTCMP SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA OXIDACION DE ETANOL.

Claudia V. Tinoco, Ana L. Ocampo y Josefina de Gyves.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria 04510 México, D.F. clavel_146@live.com.mx

INTRODUCCION

Las celdas de combustible convierten directamente la energía química en energía eléctrica con una alta eficiencia (energía) y baja emisión de contaminantes [1]. El etanol es un combustible atractivo para su utilización en celdas de combustible directas, aunque su oxidación electrocatalítica se ha estudiado en mucha menor extensión que la del metanol. Debido a los ventajas que se encuentran para la utilización directa de etanol se tiene: es una fuente renovable de energía ya el etanol puede obtenerse por fermentación, es menos tóxico que el metanol y se puede almacenar y transportar de manera más fácil.

Un problema por resolver con combustibles que contienen carbono, es la formación de CO como producto intermediario de la reacción de oxidación. Se sabe que la molécula de CO queda fuertemente adsorbida sobre el platino [2], y sólo puede oxidarse a CO₂ a potenciales altos; por esta razón se ha adicionado un segundo y/o tercer metal que aporta especies adsorbidas (promotores de la completa oxidación de CO) que ayudan a reducir el envenenamiento del platino.

El comportamiento electrocatalítico para la electro-oxidación de etanol en platino puro y en aleaciones con Sn soportados en carbón, han sido estudiadas con el propósito de desarrollar catalizadores más eficientes para celdas de combustible de etanol directas [3].

El catalizador PtSnNi con diferentes relaciones atómicas y soportado sobre nanotubos de carbono multi pared (PtSnNi/NTCMP) se estudió por voltamperometría cíclica y cronocamperometría. La estructura y composición química de los catalizadores se midieron por difracción de rayos-X de polvos, TEM y EDX.

DISCUSION DE RESULTADOS

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores PtSnNi/NTCMP con las diferentes composiciones se muestran en la figura 1. Todos los difractogramas presentan picos de difracción en 2 θ alrededor de 40, 47, 68 y 82° característicos de la estructura fcc del platino y de aleaciones de platino [4]. Alrededor de 25° se observa un pico ancho característico del soporte.

En la figura 2a se muestran los voltamperogramas correspondientes a las distintas composiciones del catalizador PtSnNi/NTCMP para la oxidación de etanol 1.0 M. Las respuestas se normalizaron por gramo de platino, teniendo en cuenta que a temperatura ambiente la adsorción y deshidrogenación de etanol solo se lleva a cabo en los sitios de platino. El mejor desempeño se observa con la composición 40:40:70 (Pt:Sn:Ni), para la cual el comienzo de la oxidación de etanol se lleva a cabo a un menor potencial y la corriente de pico es mayor que con las otras composiciones. Los resultados de cronocamperometría (figura 2b) confirman este

resultado, se observa una mayor extensión durante todo el experimento, que se disminuye de forma continua el tiempo, lo que indica una disminución en la actividad catalítica del catalizador.

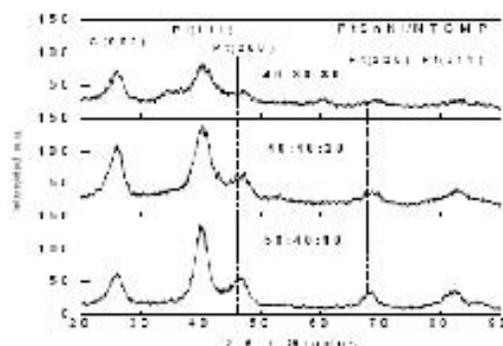


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de polvos del catalizador PISnNiNTCMP con diferentes relaciones de composición.

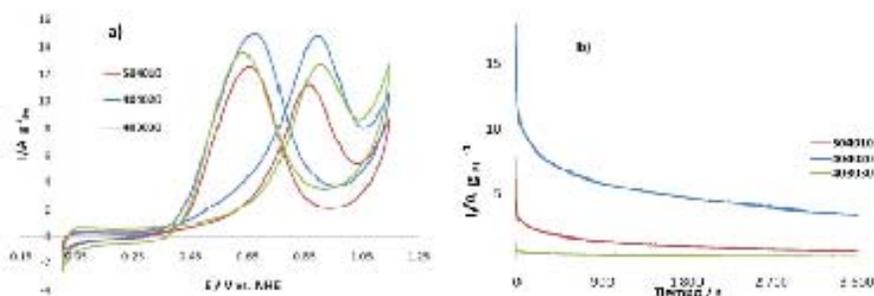


Figura 2. a) Voltamperogramas cíclicos (a 20 mV s^{-1}) y b) Cronoamperogramas (a 0.7 V) de las diferentes composiciones del catalizador PISnNiNTCMP en H_2SO_4 0.5 M + EtOH 1.0 M .

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos empleados: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma Aldrich), Etilenglicol (>99% Sigma Aldrich), NaOH (97 % Sigma Aldrich), Nafion 5% en alcoholes alifáticos (Sigma Aldrich), Isopropanol (>99.5% Sigma Aldrich), IL SO, (50%, Productos Químicos Mourrey), etanol absoluto (99.8% J. T. Baker), Nanotubos de carbono multipared NNTCMP (Aldrich >90%).

Síntesis de los catalizadores

Los sales precursoras se disolvieron por separado en etilenglicol en baño ultrasónico por 15 minutos. Posteriormente se agregaron gota a gota a los nanotubos de carbono multipared dispersos previamente en

etilenglicol, el cual se usó como solvente y como agente reductor [5,6], con agitación constante. El pH de la mezcla se modificó a 12 agregando NaOH 1.0 M. La mezcla se sometió a reflujo incrementando la temperatura a 130°C con agitación mecánica constante durante 2 h para que se llevara a cabo la reducción, posteriormente se mantuvo la agitación por 4 h más. Finalmente, se removió el etilenglicol filtrando a vacío y lavando varias veces con agua desionizada. El sólido se secó a 100°C por 12 h. Las cantidades utilizadas de los precursores se seleccionaron para obtener una relación atómica Pt:Sn:Ni de 50:40:10, 40:40:20 y 40:30:30 al 30% de la fase metálica sobre los nanotubos de carbono.

Caracterización electroquímica

Para llevar a cabo la caracterización electroquímica del catalizador PtSnNi/NCTMP, se prepararon electrodos de trabajo con las diferentes composiciones. Se pesó 1 mg de catalizador, se agregaron 10 µl de Nafion y 100 µl de isopropanol, la mezcla se llevó a baño ultrasónico durante 20 minutos para obtener una tinta. Se tomaron 5µl de la tinta y se depositaron sobre un electrodo de carbono vítreo. Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato Solatron modelo 1287 acoplado a una computadora. Las mediciones de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se obtuvieron en una celda de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia (Ag/AgCl) y electrodo auxiliar (alambre Pt). Los experimentos se realizaron en H₂SO₄ 0.5 M saturado con nitrógeno a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. Los estudios de electro-oxidación de etanol se realizaron en una solución de EtOH 1.0 M en H₂SO₄ 0.5 M.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron distintas composiciones del catalizador PtSnNi soportados sobre NTCMP mediante el método de reducción con etilenglicol. Los resultados muestran una mayor actividad catalítica para la oxidación de etanol con la composición 40:40:20. El contenido de níquel modifica la actividad del catalizador, una composición baja (50:40:10) o alta (40:40:30) disminuye su desempeño.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo otorgado a través de los proyectos Conacyt 101755 y PAPIIT IN119710.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] B. Hoyos, C. Sanchez, J. Gonzalez, *Dyna* 74 (2007) 195-202.
- [2] X.H. Xia, H.D. Liess, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 437(1997) 233-240.
- [3] E. V. Spinacé, A. O Neto, T.R.R., Vasconcelos Linardi, *J. Power Sources* 137 (2004) 17-23.
- [4] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 474-482.
- [5] W. Zhou, Z. Zhou, S. Songa, W. Li, *Appl. Catal., B: Environ.* 46 (2003) 273-285.
- [6] E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, *Brazilian Patent BR200303471-A*.



XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA

4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION ECS



Desarrollo de catalizadores basados en Pt y soportados sobre nanotubos de carbono para la oxidación de etanol

C. V. Tinoco Muñoz¹, A. I. Ocampo Flores, J. De Gyres Marcinjak,
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510
México D.F.

*Tel 56223792, E-mail: clavel_446@live.com.mx

RESUMEN

Se reporta la síntesis y caracterización de catalizadores PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared (NTCMP). Los catalizadores se prepararon mediante el método de reducción química empleando en un caso etilenglicol (método poliol) y en el otro boro hidruro (método NaBH_4) como agentes reductores. Para el catalizador PtSnNi/NTCMP se varió su composición Pt:Sn:Ni (50:40:10, 40:40:20 y 40:30:30). Se estudió la respuesta catalítica cuando se cambia la pureza del soporte (NTCMP >90% y NTCMP >99%) y cuando éste se modifica sometándolo a un pretratamiento en medio ácido.

La estructura y morfología de los catalizadores se analizó por difracción de rayos X de polvos (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), mientras que la caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría. Los resultados experimentales muestran que se obtiene el mejor desempeño catalítico para la oxidación de etanol cuando el catalizador PtSnNi/NTCMP se prepara por el método de poliol con una composición Pt:Sn:Ni 40:40:20 y cuando los nanotubos de carbono multipared son pretratados y con un contenido >99%.

Palabras Claves: Ánodos de PtSn y PtSnNi, Etilenglicol, Borohidruro de sodio, Electro-oxidación de etanol

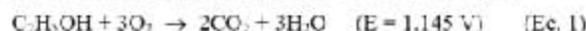


30 DE MAYO - 3 DE JUNIO, 2011
MÉXICO, D.F.



I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la necesidad de obtener energía desde fuentes alternativas ha promovido el estudio de las celdas de combustible de etanol directo (DEFC, por sus siglas en inglés) [1]. Por medio de éstas, se puede convertir la energía química del etanol en energía eléctrica. El etanol como combustible se considera una forma conveniente de almacenar energía debido fundamentalmente a su alta densidad de energía (8.01 kWh kg^{-1}) y con la ventaja de una buena portabilidad. La reacción global de una DEFC se puede escribir como sigue:



Sin embargo, uno de los problemas al utilizar combustibles que contienen carbono, es la formación de CO como producto intermediario de la reacción de oxidación. Se sabe que la molécula de CO queda fuertemente adsorbida sobre el platino (metal generalmente usado en el ánodo) [2], y sólo puede oxidarse a CO_2 a altos potenciales. Para reducir este efecto de envenamiento del platino se ha adicionado un segundo y hasta tercer metal que aportan especies oxigenadas promoviendo la completa oxidación de CO a menores potenciales [3,4]. Esta es la base de algunos estudios del desempeño de catalizadores bimetalicos basados en platino. Otros metales como el oro, el rodio y el paladio han sido estudiados para la electro-oxidación de etanol y presentan una cierta actividad [5], si bien los de platino son los que muestran el mejor comportamiento, especialmente en medio ácido, donde el platino es el único metal noble activo y estable. La naturaleza y estructura del material del electrodo afectan el modo de adsorción y la velocidad de reacción de electro-oxidación de etanol y controlan la formación de los productos intermediarios adsorbidos y los productos finales de la oxidación. De los sistemas bimetalicos, el de PtSn/C ha sido reportado con la mejor actividad catalítica para la oxidación de etanol [6]. Spinacé et al. prepararon un catalizador PtSnNi/C con una relación Pt:Sn:Ni 50:40:10 utilizando etilenglicol como agente reductor, encontrando que este catalizador presenta mayor actividad y estabilidad que un catalizador soportado PtSn (50/50) en la reacción de oxidación de etilenglicol [7].

En este trabajo se prepararon catalizadores PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared (NTCMP) y se estudió su desempeño como catalizadores para la oxidación de etanol. Se compararon dos metodologías de síntesis; el método de poliol, en el que se empleó etilenglicol como agente reductor y el método de reducción química utilizando boro hidruro de sodio como agente reductor (método NaBH_4). El PtSn/NTCMP se preparó con una composición

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

Pt:Sn 50:50 y para el PtSnNi/NTCMP se variaron las relaciones Pt:Sn:Ni. Se estudió también el efecto de la pureza y del pretratamiento del soporte sobre la actividad catalítica de un catalizador PtSnNi/NTCMP.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Funcionalización de los nanotubos de carbono

La purificación y funcionalización (activación) del soporte, se llevó a cabo colocando los nanotubos de carbono multipared NTCMP con diferente pureza, (Sigma Aldrich >90% ó >99%) en una mezcla de H₂SO₄ (98% Productos Químicos Monterrey) y HNO₃ (65% J. T. Baker), posteriormente la mezcla se colocó a reflujo a 90°C por 5 h. El soporte se filtró a vacío y se lavó repetidamente con agua desionizada.

2.2. Síntesis de los catalizadores

• *Método poliol:* Las sales precursoras: H₂PtCl₆·6H₂O, SnCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O (99.9% Sigma Aldrich). Se disolvieron por separado en etilenglicol (>99% Sigma Aldrich) en baño ultrasónico por 15 minutos. Posteriormente se agregaron gota a gota a los nanotubos de carbono multipared dispersos previamente en etilenglicol, el cual se usó como solvente y como agente reductor [2,8], con agitación constante. El pH de la mezcla se modificó a 12 agregando NaOH (97+% Sigma Aldrich) 1.0 M. La mezcla se colocó a reflujo incrementando la temperatura a 130°C con agitación mecánica constante durante 2 h para que se llevara a cabo la reducción, posteriormente se mantuvo la agitación por 4 h más. Finalmente, se removió el etilenglicol filtrando a vacío y lavando varias veces con agua desionizada. El sólido se secó a 100°C por 12 h.

• *Método NaBH₄:* Las sales se disolvieron en agua desionizada. Se agregaron gota a gota a los nanotubos de carbono multipared dispersos en agua desionizada manteniendo agitación constante. Se ajustó el pH a 12 agregando NaOH 1.0 M. Se mantuvo la agitación por 1 h y posteriormente se agregó NaBH₄ (99.6% Sigma Aldrich) 0.15 M, se mantuvo la agitación por 12 h más. Finalmente, se removió el NaBH₄ filtrando a vacío y lavando varias veces con agua desionizada. El sólido se secó a 100°C por 12 h.

Para desarrollar este trabajo se prepararon catalizadores variando su composición, PtSn (50:50) y PtSnNi (50:40:10, 40:40:20 y 40:30:30) al 30 wt% de contenido metálico.

2.3 Caracterización electroquímica

Se prepararon electrodos de trabajo con las diferentes composiciones de los catalizadores. Se pesó 1 mg de catalizador, se adicionaron 10 μl de Nafion al 5% en alcoholes alifáticos (Sigma Aldrich) y 100 μl de isopropanol (>99.5% Sigma Aldrich), la mezcla se llevó a baño ultrasónico durante 30 minutos para obtener una tinta. Se tomaron 5 μl de la tinta y se depositaron sobre un electrodo de carbono vítreo (0.071 cm^2). Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato Solatron modelo 1287 acoplado a una computadora. Las mediciones de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se obtuvieron en una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia (Ag/AgCl) y como electrodo auxiliar se empleó un alambre Pt. Los potenciales se refirieron al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Los estudios de la electro-oxidación de etanol se realizaron en una solución de EtOH absoluto (99.6% J. T. Baker) 1.0 M en H_2SO_4 0.5 M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sabe que la selección del método de preparación de catalizadores metálicos soportados es muy importante debido a que define el tamaño de partícula con el que se obtendrá el catalizador, su homogeneidad y dispersión y el estado de oxidación de las partículas metálicas. En este trabajo se proponen dos métodos de síntesis bastante empleados en la literatura por su baja complejidad: el método de políol, que es el método comúnmente usado para la preparación de catalizadores soportados PtSn y PtSnNi, y el método de boro hidruro con el que se encontraron pocos antecedentes de su empleo para PtSn y ninguno para PtSnNi. En la figura 1 se presenta, a manera de ejemplo, la comparación de los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de etanol con el catalizador PtSnNi/NTCMP de composición (40:30:30) preparado por los dos métodos de síntesis. Los voltamperogramas se obtuvieron en una disolución de H_2SO_4 0.5 M + EtOH 1.0 M previamente burbujeada con N_2 por 30 min. Las respuestas de corriente se normalizaron por gramo de platino, teniendo en cuenta que a temperatura ambiente la adsorción y deshidrogenación de etanol solo se lleva a cabo en los sitios de platino. Para el catalizador preparado por el método de políol se observan respuestas de corriente de oxidación mucho mayores que las presentadas por el catalizador preparado por el método de boro hidruro, con el que prácticamente no se observa respuesta. Resultados similares se obtuvieron para los demás catalizadores preparados con este método. Probablemente la reducción de las sales metálicas no

3.3 Caracterización electroquímica

Se prepararon electrodos de trabajo con las diferentes composiciones de los catalizadores. Se pesó 1 mg de catalizador, se adicionaron 10 μ l de Nafion al 5% en alcoholes alifáticos (Sigma Aldrich) y 100 μ l de isopropanol (>99.5% Sigma Aldrich), la mezcla se llevó a baño ultrasónico durante 30 minutos para obtener una tinta. Se tomaron 5 μ l de la tinta y se depositaron sobre un electrodo de carbono vítreo (0.071 cm²). Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato Solatron modelo 1287 acoplado a una computadora. Las mediciones de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se obtuvieron en una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia (Ag/AgCl) y como electrodo auxiliar se empleó un alambre Pt. Los potenciales se refirieron al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Los estudios de la electro-oxidación de etanol se realizaron en una solución de EtOH absoluto (99.6% J. T. Baker) 1.0 M en H₂SO₄ 0.5 M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sabe que la selección del método de preparación de catalizadores metálicos soportados es muy importante debido a que define el tamaño de partícula con el que se obtendrá el catalizador, su homogeneidad y dispersión y el estado de oxidación de las partículas metálicas. En este trabajo se proponen dos métodos de síntesis bastante empleados en la literatura por su baja complejidad: el método de políol, que es el método comúnmente usado para la preparación de catalizadores soportados PtSn y PtSnNi, y el método de boro hidruro con el que se encontraron pocos antecedentes de su empleo para PtSn y ninguno para PtSnNi. En la figura 1 se presenta, a manera de ejemplo, la comparación de los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de etanol con el catalizador PtSnNi/NTCMP de composición (40:40:20) preparado por los dos métodos de síntesis. Los voltamperogramas se obtuvieron en una disolución de H₂SO₄ 0.5 M + EtOH 1.0 M previamente burbujada con N₂ por 30 min. Las respuestas de corriente se normalizaron por gramo de platino, teniendo en cuenta que a temperatura ambiente la adsorción y deshidrogenación de etanol solo se lleva a cabo en los sitios de platino. Para el catalizador preparado por el método de políol se observan respuestas de corriente de oxidación mucho mayores que las presentadas por el catalizador preparado por el método de boro hidruro, con el que prácticamente no se observa respuesta. Resultados similares se obtuvieron para los demás catalizadores preparados con este método. Probablemente la reducción de las sales metálicas no

4

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

se llevó a cabo de manera adecuada o el depósito de las partículas no es uniforme cuando se utiliza esta metodología. El estudio se continuó variando la composición del catalizador PtSnNi/NTCMP preparado por el método de políol.

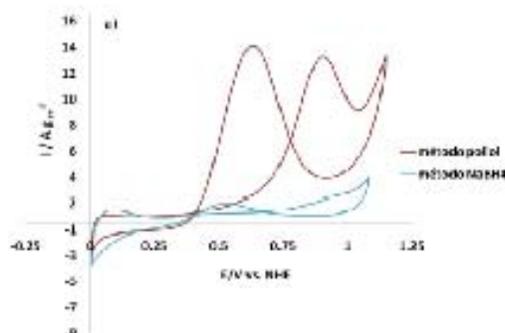


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos (λ 20 mV s^{-1}) del catalizador PtSnNi/NTCMP (10:30:30) método políol y método NaDIL, en H_2SO_4 0.5 M + EtOH 1.0 M.

La influencia de la composición del catalizador PtSnNi/NTCMP sobre la oxidación de etanol se muestra en la figura 2, para efectos de comparación se incluye el catalizador PtSn/NTCMP. Para todas las composiciones se observan los picos asociados a la oxidación de etanol con diferencias en los valores de potencial de pico, densidad de corriente de pico y en los potenciales de inicio de la reacción (tabla I). La adición de Ni, en cualquier composición, mejora las propiedades catalíticas del catalizador PtSn/C, disminuye el potencial de inicio de la reacción y aumenta la densidad de corriente de pico. El mejor desempeño se observa con la composición 40:40:20 (Pt:Sn:Ni), el comienzo de la oxidación de etanol se lleva a cabo a un menor potencial y la corriente de pico es mayor que con las otras composiciones. Resultados similares se obtuvieron a partir de las pruebas cronopotamétricas, las cuales se llevaron a cabo para estudiar la actividad catalítica de los catalizadores y su estabilidad para la oxidación de etanol en soluciones 0.5 M de H_2SO_4 conteniendo 1.0 M de etanol durante 3600 s (figura 2b), en donde se observa que la curva correspondiente a PtSnNi/NTCMP de composición 40:40:20 presenta la mayor corriente durante todo el experimento. En general, la densidad de corriente decae rápidamente en el

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

periodo inicial de tiempo, posiblemente debido a la formación de especies intermediarias durante la oxidación de etanol [9].

Se tomó esta composición para comparar el efecto de soportar la fase metálica sobre nanotubos de carbono multipared con distinta pureza, con ambos funcionalizados empleando el mismo procedimiento. El pretratamiento del soporte es un proceso de oxidación en el que de acuerdo a la literatura se eliminan impurezas y carbón amorfo presentes en los nanotubos de carbono, además de introducir grupos funcionales como carboxilos, carbonilo e hidroxilo que por ser especies oxigenadas pueden promover la oxidación de etanol [9,10,11], lo que se conoce como funcionalización del soporte.

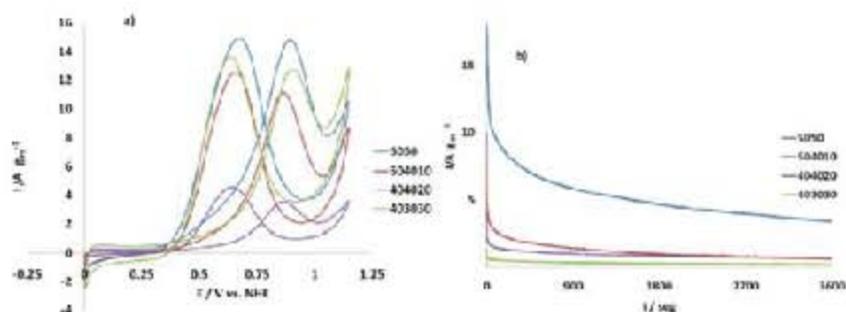


Figura 2. a) Voltamperogramas cíclicos (α 20 mVs⁻¹) y b) Cronoamperométricas (α 0.7 V) de las diferentes composiciones del catalizador PtSn/NTCMP y PtSnNi/NTCMP (código polio) en H₂SO₄ 0.5 M + EtOH 1.0 M.

La figura 3 se muestran los resultados de la oxidación de etanol con catalizador PtSnNi (40:40:20) soportado en nanotubos de carbono >90% y >99% funcionalizados. Para verificar el efecto del pretratamiento y que hubo una funcionalización se preparó el mismo catalizador soportado en NTCMP no tratados, el resultado se incluye en la figura 3. La comparación de los voltamperogramas (figura 3a) muestra que el contenido inicial de NTCMP es una variable que sí influye en el desempeño de los catalizadores, el potencial de pico está ligeramente desplazado a menores potenciales y la corriente de pico es mayor cuando el catalizador se soporta sobre NTCMP>99% que en NTCMP>90% y esto es más evidente en las curvas cronoamperométricas

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
47th MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

(figura 3b) ya que se obtiene una mayor corriente al potencial aplicado (0.7 V) tanto al inicio como a lo largo de todo el experimento. Este resultado puede deberse a que en el catalizador con NTCMP>99% hay mayor cantidad de nanotubos sobre los cuales los metales pueden depositarse, obtenerse una mayor área superficial activa y por tanto más sitios catalíticos. En el caso del catalizador soportado sobre los NTCMP sin pretratamiento se observa un desempeño muy inferior a cuando se emplea el soporte tratado. Los grupos funcionales generados con el pretratamiento en la superficie de los nanotubos pueden ayudar a oxidar al CO adsorbido y a los intermediarios formados durante la oxidación de etanol. Los resultados muestran la importancia de llevar a cabo el pretratamiento del soporte.

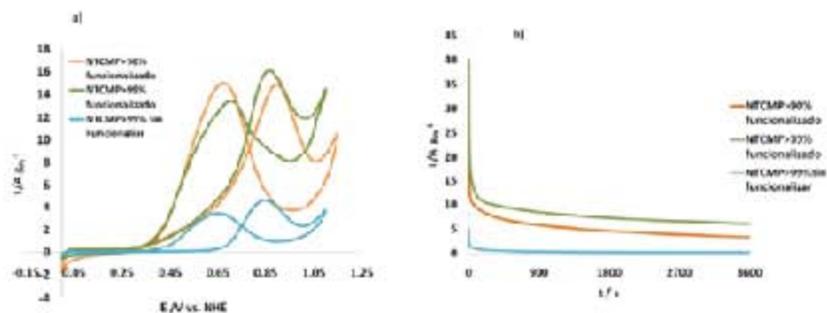


Figura 3. a) Voltamperogramas cíclicos (a 20 mV/s⁻¹) y b) Cronoamperometrias (a 0.7 V) de la variación del soporte para el catalizador PtSnNi (NTCMP-90% funcionalizado, NTCMP-99% funcionalizado y NTCMP-99% sin funcionalizar.) en H₂SO₄ 0.5 M + EtOH 1.0 M.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos entre 10° y 90° (2θ) de los catalizadores PtSnNi/NTCMP preparados con diferente método de preparación y diferente composición se muestran en la figura 4. En todos los espectros se presentan picos de difracción que indican la presencia de la estructura cúbica de cara centrada (fcc) típica del metal de Pt y de aleaciones de platino [12]. 40 (111), 47 (200), 68 (220) y 82° (311). A alrededor de 25° se observa un pico ancho característico del soporte y se atribuye a la estructura hexagonal del grafito (002). Se observa que prácticamente no hay diferencia entre los espectros de los catalizadores preparados con diferente método, mientras que entre las diferentes composiciones se observa que al disminuir la cantidad de Pt la intensidad de las señales disminuye y los picos se vuelven más

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

anchos, lo que probablemente signifique una disminución en el tamaño de partícula. Cabe mencionar que los patrones de difracción del PtSn/NTCMP con diferente método de síntesis tampoco muestran diferencias entre sí. Lo mismo se observó para los catalizadores soportados sobre NTCMP con diferente pureza y pretratamiento.

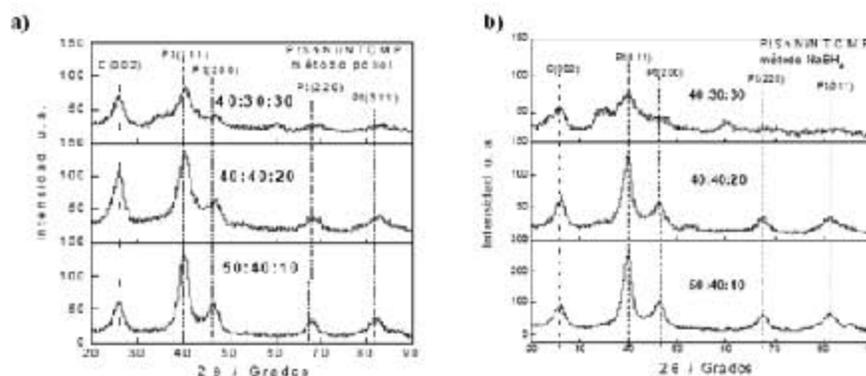


Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de los catalizadores:
a) PtSn/NTCMP método polirol. b) PtSn/NTCMP método NaBH₄.

Imágenes de TEM del catalizador PtSn/NTCMP sintetizado por los métodos de polirol y boro hidruro se muestran en la figura 5, a manera de ejemplo se presentan con la composición Pt:Sn:Ni 40:40:20. De la figura 5a se observan las partículas de PtSnNi con más o menos dispersión uniforme sobre la superficie de los nanotubos de carbono. En el caso del catalizador preparado por el método de boro hidruro (figura 5b) se observa que las partículas metálicas no están depositadas sobre los nanotubos de carbono sino aglomeradas en distintas zonas de la muestra, lo que puede ser el motivo por el cual los catalizadores preparados por este método no presenten buena actividad catalítica (figura 1). Esto es por una parte debido a que el área superficial activa debe ser mucho menor que para los catalizadores preparados por el método de polirol y por otra parte porque los nanotubos de carbono son el conductor electrónico y si no hay una buena interacción entre las partículas metálicas y el soporte la conductividad se verá disminuida.

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

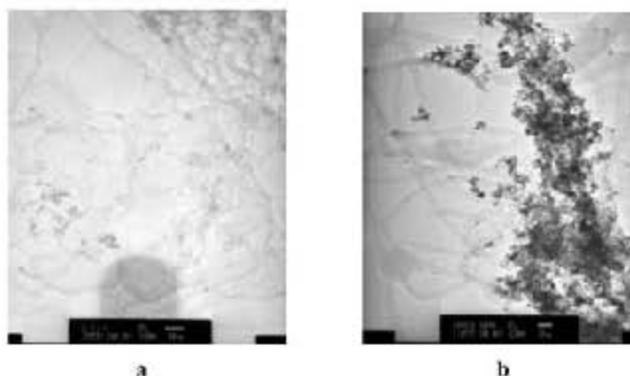


Figura 5. Micrografías de TEM del catalizador PtSnNi/NTCMP (40:40:20) 30% wt: a) método poliol b) método NaBH_4

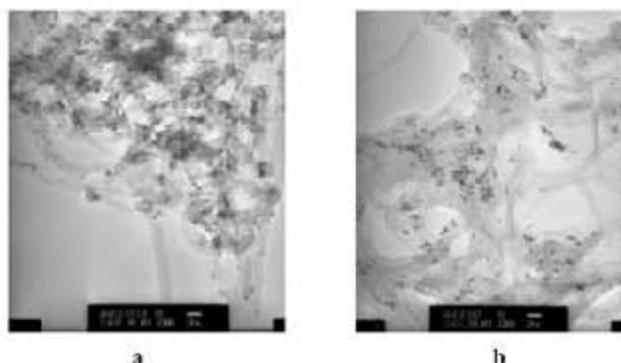


Figura 6. Micrografías de TEM del catalizador PtSnNi/NTCMP (40:40:20) 30% wt: a) NTCMP-99% sin funcionalizar b) NTCMP-99% funcionalizado

En la figura 6 se muestran las micrografías correspondientes al catalizador PtSnNi (40:40:20) sintetizado mediante el método de poliol y soportado sobre nanotubos de carbono >99% funcionalizado y sin funcionalizar (no tratado). El catalizador con el soporte no tratado (figura 6a) se observa con mayor aglomeración de las partículas de PtSnNi y con impurezas de carbono amorfo formado junto con los nanotubos de carbono. En la figura 6b se muestra el soporte limpio (sin carbono amorfo) y con las partículas depositadas de manera más homogénea, estos

resultados explican el mejoramiento en la actividad catalítica observada en la figura 3 donde hay una diferencia muy significativa entre los catalizadores con el soporte no tratado y el funcionalizado. En la literatura se ha reportado que además los grupos funcionales formados en la superficie del soporte también favorecen el anclaje de los metales [13].

En la tabla I se muestra una recopilación de los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica y del cálculo de tamaño de partícula por rayos X (ec. de Scherer) y por TEM. El catalizador PtSnNi (40:40:20) soportado sobre NTCMP>90% funcionalizado presenta una mayor actividad catalítica respecto a las demás composiciones. Cuando se cambia a un soporte NTCMP>99% funcionalizado el desempeño del catalizador mejora. Se obtuvieron tamaños de partícula entre 2 – 3.5 nanómetros mediante ambos métodos.

Tabla I. Resumen de los resultados obtenidos de los catalizadores sintetizados.

<i>Catalizador</i>	E_p / V vs. <i>NHE</i>	$I_p / A g_{Pt}^{-1}$	<i>Tamaño de</i> <i>Partícula nm</i> <i>DRX</i>	<i>Tamaño de</i> <i>Partícula nm</i> <i>TEM</i>
^a Pt ₅₀ Sn ₅₀	0.84	3.42	2.1	3.0
^a Pt ₅₀ Sn ₄₀ Ni ₁₀	0.85	10.96	2.67	3.5
^a Pt ₁₀ Sn ₆₀ Ni ₂₀	0.88	14.70	2.14	3.43
^a Pt ₄₀ Sn ₅₀ Ni ₃₀	0.89	12.60	3.19	3.22
^o Pt ₄₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀	0.83	4.50	2.26	3.0
[*] Pt ₆₀ Sn ₄₀ Ni ₂₀	0.85	15.90	2.59	3.1
[~] Pt ₄₀ Sn ₅₀ Ni ₃₀	---	---	1.44	---

^a= catalizador método poliol, ^{*}=NTCMP>99% funcionalizado, ^o = NTCMP>99% sin funcionalizar, [~]= catalizador método NaBH₄.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron los resultados de la síntesis y caracterización de catalizadores PtSn y PtSnNi soportados sobre nanotubos de carbono multipared. Se determinó la influencia del

XXVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUIMICA
4TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION EC

método de preparación; por el método de poliol se obtienen catalizadores con mejor actividad catalítica que por el método de reducción con borohidruro, lo que se atribuyó a la mejor dispersión de la fase metálica sobre el soporte. La adición de Níquel tiene una influencia positiva sobre la actividad catalítica del catalizador Pt:Sn/NTCMP y se encontró que la relación Pt:Sn:Ni 40:40:20 es la mejor de las relaciones propuestas. Se observó que un mayor contenido de nanotubos de carbono también mejora el desempeño del catalizador y que cuando el soporte es sometido a un pretratamiento en una mezcla de ácidos, éste se funcionaliza y ayuda a llevar a cabo la oxidación de etanol.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo otorgado a través de los proyectos Conacyt 101755 y PAPIIT IN119710.

6. REFERENCIAS

- [1] B. Hoyos, J. González, C. Sánchez, Evaluating Pt/Ru mixtures as ethanol electro-oxidation catalysers; *Dyna*, **56**, 60-66, (2004).
- [2] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin; Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells; *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 273, (2003).
- [3] T. Iwasita, B. Ravch, E. Cattaneo, and W. Vielstich; a suitfirs study of ethanol oxidation on platinum; *Electrochimica Acta*, **34**, 1073-1079, (1998).
- [4] C. Lamy, E. Béguin, J-M. Léger; electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell; *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 799-809, (2001).
- [5] J.L.G. Fierro, M.A. Peán, M.V. Martínez, S. Rojas, J. Margitfalvi, I. Borbáth; Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction: Application in CO and ethanol electrooxidation reactions; *Applied catalysis B: environmental*, **91**, 83-91, (2009)
- [6] E. V. Spinacé, A. O Neto, T.R.R., Vasconcelos Linardi; Electro-oxidation of ethanol Pt/Ru/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process; *J. Power Sources*, **137**, 17-23, (2004).

- [7] H. Li, G. Suna, L. Cao, L. Jiang, Q. Xin, Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation; *Electrochimica Acta*, **52**, 6622–6629, (2007).
- [8] E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Brazilian Patent BR200303471-A.
- [9] J. Prabhuram, J.S. Zhao, Z.X. Liang, R. Chen, A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC; *Electrochimica Acta*, **52**, 2649–2656, (2007).
- [10] Yonglang Guo*, Yanzhen Zheng, Meihua Huang, Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells; *Electrochimica Acta*, **53**, 3102–3108, (2008).
- [11] Hui Hu, Bin Zhao, Mikhail E. Itkis, and Robert C. Haddon; Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13838–13842, (2003).
- [12] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, 474–482, (2002).
- [13] Jun Jic Niu, Jian Nong Wang, Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells; *Electrochimica Acta*, **53**, 8058–8063, (2008).



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Extiende la presente:

Constancia

A los señores: DR. CLAUDIA VERÓNICA FENDIC MUÑOZ, DRA. ANA LILIA OCAMPO FLORES, DRA. JOSEFINA DE GUYVES

del trabajo intitulado: INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR PIS&NNTC&MP SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA OXIDACIÓN DE ETANOL

que presentaron en el marco de las actividades científicas del:
45° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
29° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA

celebrados en Riviera Maya, Q. Roo. del 14 al 22 de Septiembre, 2011.

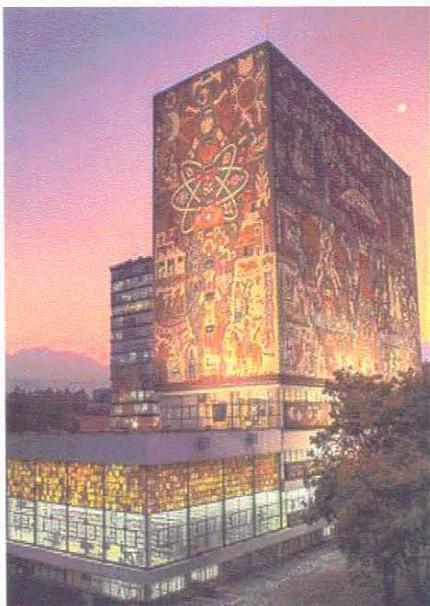
Dr. Enrique Torres Cordero
Presidente Nacional SQM

Dr. Cecilia Andrea Berrios
Presidenta de Sección

Dr. Cecilia Andrea Berrios
Presidenta de Sección



30 de mayo al 03 de junio de 2011
Ciudad de México



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente constancia a:

C. V. Tinoco Muñoz, A.L. Ocampo Flores, J. De Gyves Marciniak

Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society

Con el trabajo titulado

Desarrollo de catalizadores basados en Pt y soportados sobre nanotubos de carbono para la oxidación de etanol

Dr. Manuel Palomar Pardavé
Presidente SMEQ

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez
Presidente del Comité organizador

