



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de
electrocatalizadores anódicos Pt-W/C para la
oxidación de metanol**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Omar Enrique Herrera Hernández



**MÉXICO, D. F. EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**

2004



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Jurado asignado:

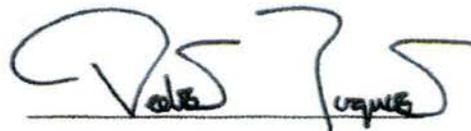
Presidente	Juan Genesca Llongueras
Vocal	Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario	Pedro Roquero Tejeda
1er. Suplente	Tatiana Eugenieva Klimova Berestneva
2do. Suplente	Juvenal Flores de la Rosa

Autorizo a la Comisión General de Bibliotecas de la UNAM a difundir el presente en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Omar Enrique Herrera Hernández
FECHA: 18/X/04
FIRMA: [Firma]

El tema se desarrolló en el laboratorio 222 del conjunto E de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor

Pedro Roquero Tejeda



Supervisor técnico

Luis Carlos López Ordoñez



Sustentante

Omar Enrique Herrera Hernández



Dedicatorias

Hasta el día en que imprimí mi tesis no tenía la menor idea de que poner en esta sección. Hay muchas personas que han contribuido a que yo este haciendo esto, de alguna manera u otra. Han tenido que soportar el no verme siempre que querían o que les hablara de algo que no comprendían y lo mejor es que siempre o casi siempre intentaron hacerlos. A todas esas personas que me han prestado su oreja más de una vez y no sólo para escucharme hablar de las cosas que más he disfrutado como mi carrera o esta tesis, sino para cualquier cosa que necesitaba o viceversa, les dedico esta tesis que me hace muy feliz y orgulloso.

De todas estas personas que han estado para mí, quiero dedicarles unas cuantas palabras a cada uno y esta tesis también, que de cierta manera era por ellos que comencé y sigo en esto.

Antes que a nadie, esta tesis está dirigida a mi papá que me enseñó muchas cosas en esta vida más importantes que el conocimiento como el coraje, el nunca darse por vencido y sobre todo a sentirme muy orgulloso de lo que soy, de mi familia y de mis amigos. Sin olvidar que el ser feliz, se gana haciendo feliz a los demás. Te amo gordo.

A mi mamá por ser la persona que me introdujo a las maravillas de la química y al deseo de siempre querer saber más. He aprendido mucho gracias a ti, gracias por darme tanto de lo que no se ve. Te amo mamu.

Bueno cielo, esto es algo pequeño antes de que te dé tu copia autografiada... Sólo puedo decir gracias por soportarme y darme un ejemplo a seguir, siempre siendo mejor que ayer. Te amo.

A mi hermano por molestarme cada vez que trabajaba de más o por estar todo el día encerrado en mi cuarto. Gracias por estar ahí siempre, compartir tanto conmigo y recordarme que una sonrisa sincera vale más que cualquier otra cosa-

A mis amigos que han aguantado el no verme y siempre están ahí cuando los necesito. Gracias Gogo, Chava, Coke, Fero, David, Alberto, Rho, Jorge, Sebas, Wazcar, Santiago, Andrés, Caro, Vale, Adriana y a todos los demás que han disfrutado conmigo y hemos aprendido tantas cosas como los lazos que nos unen. Una vez más gracias por compartir muchos de los días más importantes de mi vida.

A mis amigos de la Facultad que nunca dejan de asombrarme y con los que he pasado experiencias inolvidables. Gracias Hubbie, Rho, Nico, Mabeto, Eric y todos los demás que formaron parte fundamental en los años que estuve en esta gloriosa Universidad. A Chema tengo que dedicarle un gran porcentaje de esta tesis porque sin él jamás habría conocido a Pedro. Gracias a todos.

Esta tesis también se la dedico a Pedro porque más allá de ser el tutor de mi tesis es mi amigo y desde el día en que lo conocí fuera de la clase me di cuenta de que haremos muchas cosas juntos. Gracias.

Esta tesis es otro parte aguas en mi vida y me siento afortunado de poderla dedicar a tantas personas que han influido en mí y que me han hecho como soy ahora. Mil gracias por enseñarme, por aprender, por dar y recibir... Gracias a todos.

Agradecimientos

Hay muchas personas a las que tengo que agradecer por haber contribuido directamente para la culminación de esta tesis.

Gracias Pedro por la asesoría en esta tesis y en todas las dudas, grandes o pequeñas, que tuve. Gracias por compartir más que una simple tutoría conmigo.

Gracias a Luis Carlos por enseñarme a producir los catalizadores, a operar el potencióstato y a todo lo demás que te pedí.

Gracias a Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y al Dr. Juan Genesca Llongueras por tomarse el tiempo de leer esta tesis y hacer las correcciones necesarias para que quedara mejor.

Gracias a la Dra. Tatiana Klimova y al IQ por formar parte del jurado y tomarse el tiempo de leer mi tesis.

Gracias a Iván Puente Lee por la ayuda en la obtención de resultados de las microscopías y su interpretación.

Gracias a todas las personas que colaboraron directa o indirectamente en esta tesis y por ayudarme a llegar hasta aquí.

Índice

1. Resumen.....	1
2. Introducción.....	3
2.1. Reacciones electroquímicas.....	5
2.2. Celdas de combustible.....	10
2.2.1. Componentes de una celda de combustible.....	10
2.2.2. Tipos de celdas de combustible.....	12
2.2.3. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).....	14
3. Marco teórico.....	16
3.1. Electrocatalisis.....	16
3.2. Información general sobre el platino.....	20
3.3. Información general sobre el tungsteno.....	22
4. Método experimental.....	24
4.1. Desarrollo.....	24
4.2. Síntesis.....	24

4.2.1. Síntesis de carbonilos de Pt.....	24
4.2.2. Síntesis de catalizadores.....	27
4.3. Caracterización.....	30
4.3.1. Voltamperometría lineal (VL) y electrodo de disco rotatorio (EDR).....	31
4.3.2. Voltamperometría cíclica (VC).....	32
4.3.3. Cronoamperometría (CA) y voltamperometría de muestreo de corriente.....	33
4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	34
4.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
5. Resultados.....	37
5.1. Activaciones de los catalizadores.....	37
5.2. Voltamperometría cíclica (VC).....	40
5.2.1. VC de Pasta de carbón.....	40
• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M.....	40
• Análisis en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄	
• 0.5 M.....	41
• Comparación entre medios.....	42
5.2.2. VC de carbón Vulcan.....	43

• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M y en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	43
• Comparación entre medios.....	44
5.2.3. VC de tungsteno sobre carbón.....	45
• Análisis en un medio de en ácido sulfúrico 0.5 M, en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	45
• En un medio de formaldehído 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M y en un medio de ácido fórmico 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M	46
• Comparación entre medios.....	48
5.2.4. VC de Platino sobre carbón.....	49
• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M.....	49
• Análisis en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	50
• Análisis en un medio de formaldehído 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M...	51
• Análisis en un medio de ácido fórmico 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M...	52
• Comparación entre medios.....	53
5.2.5. Platino-Tungsteno (20%-80%) sobre carbón.....	54
• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M y en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	54
• Comparación entre medios.....	55
5.2.6. Platino-Tungsteno (50%-50%) sobre carbón.....	57
• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M y en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	57
• Comparación entre medios.....	58
5.2.7. Platino-Tungsteno (80%-20%) sobre carbón.....	59
• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M.....	59
• Análisis en un medio de metanol 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	60

•	Análisis en un medio de formaldehído 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M...	61
•	Análisis en un medio de ácido fórmico 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M...	62
•	Comparación entre medios.....	63
5.2.8.	Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M.....	64
•	Pt/C, pasta de carbón, carbón Vulcan y compuestos con W	
•	Compuestos con W	
5.2.9.	Análisis en un medio de metanol 1 M + 0.5 M H ₂ SO ₄	66
•	Pt/C, pasta de carbón, carbón Vulcan y compuestos con W	
•	Compuestos con W	
5.2.10.	Análisis en un medio de formaldehído 1 M + 0.5 M H ₂ SO ₄	68
•	Pt/C, pasta de carbón, carbón Vulcan y compuestos con W	
•	Compuestos con W	
5.2.11.	Análisis en un medio de ácido fórmico 1 M + 0.5 M H ₂ SO ₄	70
•	W/C, pasta de carbón, carbón Vulcan y compuestos con W	
•	Compuestos con W	
5.3.	Voltamperometría lineal.....	72
5.3.1.	Electrodo de disco rotatorio.....	72
5.3.2.	Curvas de Tafel.....	77
5.3.3.	Coefficientes de transferencia y densidades de corriente de intercambio.....	79
5.4.	Cronoamperometría.....	80

5.4.1. Muestras.....	80
5.4.2. Voltamperometría de muestreo de corriente.....	82
• W/C.....	82
• Pt/C.....	83
• Pt-W/C 20 % Pt y 80 % W.....	83
• Pt-W/C 50 % Pt y 50 % W.....	84
• Pt-W/C 80 % Pt y 20 % W.....	84
• Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M.....	86
• Análisis en un medio de metanol 1 M + H₂SO₄ 0.5 M.....	87
• Análisis en un medio de formaldehído + H₂SO₄ 0.5 M.....	88
• Análisis en un medio de ácido fórmico + H₂SO₄ 0.5 M.....	89
5.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	90
5.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	96
6. Discusión.....	98
7. Conclusiones.....	103
8. Perspectivas.....	105
9. Bibliografía.....	106
10. Apéndice.....	110

1. Resumen

Se preparó y caracterizó una serie de catalizadores anódicos a base de platino (Pt) y tungsteno (W) soportados en carbón (C) para la oxidación anódica de metanol. Se utilizó un método de impregnación descrito por Dickinson [1] para su preparación.

Se preparó un electrodo de pasta de grafito, otro de carbón Vulcan sobre la pasta de grafito, uno de platino soportado en carbón vulcan (Pt/C), otro de tungsteno sobre vulcan (W/C), y finalmente 3 catalizadores de platino y tungsteno sobre vulcan (Pt-W/C) con diferente relación entre el Pt y el W (20-80, 50-50 y 80-20), para investigar el efecto del W en los catalizadores de Pt. Todos los catalizadores fueron probados en 4 medios (ácido sulfúrico 0.5 M, metanol 1 M, ácido fórmico 1 M y formaldehído 1 M. Los compuestos orgánicos se acidificaron con 0.5 M de ácido sulfúrico). Se busca utilizar estos catalizadores para la oxidación anódica de metanol, que en el futuro podrían ser utilizados en las celdas de combustible.

Los métodos utilizados para la caracterización de los electrocatalizadores, incluyen métodos electroquímicos clásicos (potenciostáticos) y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Las pruebas realizadas con el potenciostato son: voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, electrodo de disco rotatorio y cronoamperometría. El microscopio fue utilizado para observar el tamaño, la forma y la dispersión de las partículas en los catalizadores.

Los resultados obtenidos muestran una mayor densidad de corriente en el Pt/C, pero al introducir W en la formulación, la reacción principal de oxidación de los compuestos orgánicos comienza en un potencial más bajo. Al introducir W al electrocatalizador, el rango de desorción de protones disminuye. Esto puede deberse a que el W reacciona con protones y electrones liberados por el Pt.

Para completar adecuadamente la caracterización de estos electrocatalizadores, es necesario comprender los mecanismos de reacción. Para esto se pueden hacer pruebas de

adsorción de CO, pruebas en sitio (difracción de rayos X, espectroscopias de infrarrojo, Raman y otras técnicas) mientras ocurre la reacción en un barrido. También es necesario mejorar la dispersión con un método de síntesis modificado. Finalmente, hay que completar las pruebas electroquímicas para poder tener un perfil completo de cada electrocatalizador y el medio en el que se realizaron las pruebas.

2. Introducción

Mucho tiempo ha pasado desde que Sir William Grove, en 1839, produjo la primera celda de combustible. Esta celda fue el producto de invertir el hecho de que al pasar una corriente eléctrica por el agua se produce oxígeno e hidrógeno, por lo que en su “batería de gas voltaico” se tomaba oxígeno e hidrógeno para producir electricidad y agua. Esta es la base de una celda de combustible. El término “celda de combustible” fue utilizado por Ludwig Mond y Charles Langer en 1889, quienes intentaron producir el primer aparato práctico usando oxígeno y gas de carbón.

Muchos otros trabajos fueron realizados hasta que en 1950, los trabajos pioneros de Bacon, brindaron al programa espacial estadounidense celdas de combustible. El éxito, así como las ganancias sustanciosas que se obtuvieron al comercializar el programa, llevaron a que en ese país y en Japón, se establecieran diversos sistemas de desarrollo en los años 70 y 80. Más recientemente se han establecido en Europa. A pesar del considerable avance tecnológico, los sistemas de celdas de combustible se vieron “siempre a 5 años de explotación comercial”.

Durante los últimos años del milenio pasado hubo muchos cambios que estimularon un nuevo interés en la tecnología de celdas de combustible, que se difundió por el planeta. La preocupación ambiental acerca del calentamiento global y la necesidad de reducir las emisiones de CO₂, proveyeron un estímulo para buscar maneras de mejorar la eficiencia de la conversión energética. La industria de vehículos automotores no sólo busca mayor eficiencia en la conversión, sino también tecnologías capaces de eliminar las emisiones. El fin último: El auto con cero emisiones. Las industrias también han tenido la necesidad de reducir sus emisiones ambientales, pero siempre queriendo mejorar su posición en el mercado.

Mientras todo esto ha ocurrido, el interés en las celdas de combustible se ha expandido. Más y más personas, desde químicos, pasando por los ingenieros, hasta

especialistas en el análisis estratégico, que a pesar de no estar familiarizados con esta tecnología, se han tenido que ver involucrados.

Por estos motivos, esta tesis se enfoca en uno de los componentes de las celdas de combustible: el electrocatalizador anódico. Para poder entender lo qué es una celda de combustible, cuáles son sus componentes y cómo operan, es necesario comprender varios principios de la electroquímica, desde qué es una reacción electroquímica hasta qué es la electrocatálisis. Todo esto se hace para alcanzar el fin último de esta tesis, que es entender lo que es un electrocatalizador, cómo se produce y cómo se caracteriza.

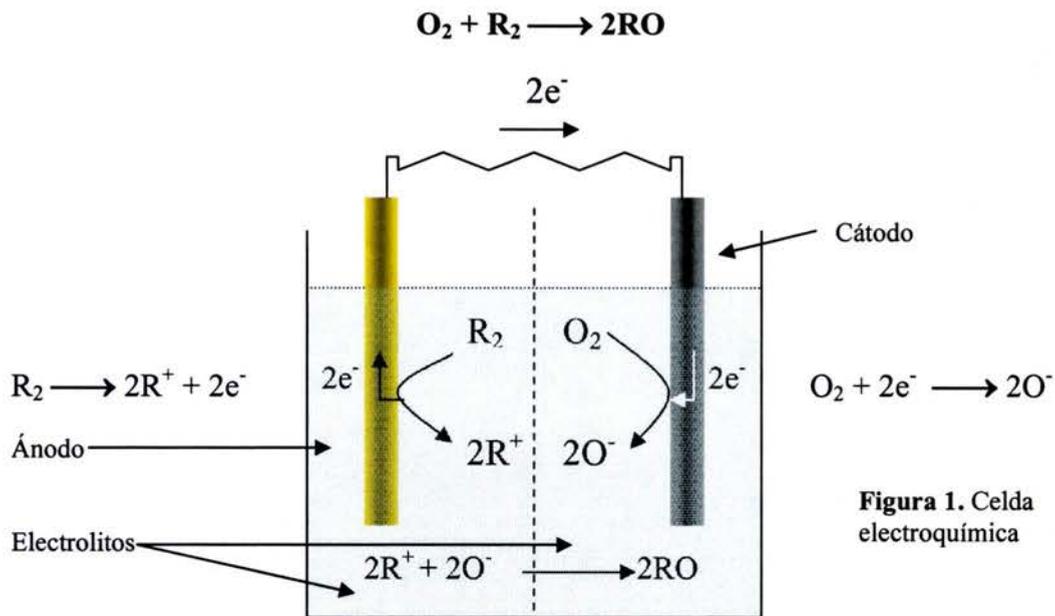
2.1 Reacciones electroquímicas

Una reacción electroquímica es una transformación química de oxidación (1, una especie química pierde electrones) o de reducción (2, una especie química gana electrones) y puede ser descrita de la siguiente manera:

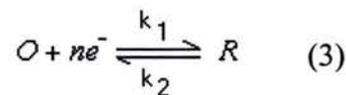


Estos procesos electroquímicos ocurren debido a la transferencia de electrones a través de una interfase, oxidando o reduciendo, según sea el caso, a una especie.

Para que ocurra una reacción electroquímica se necesita cerrar el circuito de oxidación y reducción, para lograr esto, se necesitan dos electrodos y por lo menos un medio por el cual se transfieran los aniones y cationes, llamado electrolito. A este sistema se le conoce como cadena electroquímica, celda electroquímica, reactor electroquímico o sistema electroquímico. Bockris y Reddy [2] lo definen como un sistema que consiste de un conductor electrónico (usualmente un metal) que actúa como una fuente de electrones para especies en un conductor iónico (electrolito) y otro conductor electrónico que actúa como receptor de electrones del conductor iónico. Esto se puede apreciar de una mejor manera en la figura 1, suponiendo la siguiente reacción:



La rapidez de la reacción electroquímica en una celda electroquímica puede ser medida a través de la intensidad de la corriente eléctrica y es proporcional a la concentración de las especies electroactivas. Tomando la reducción reversible de una especie oxidada (O) a una especie reducida (R), ambas en solución



con k_1 y k_2 representando las constantes cinéticas, se tiene que las rapidezces de reacción pueden ser expresadas como

$$V = k_1 c_O \quad (4) \quad \text{y} \quad \bar{V} = k_2 c_R \quad (5)$$

donde c_O y c_R representan las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas. Estas rapidezces pueden ser expresadas en términos de la densidad de corriente i (intensidad de corriente dividida por el área del electrodo), multiplicando por la constante de Faraday F (96,485 Coulomb mol⁻¹) y el número de electrones transferidos n , por lo que las densidades de corriente pueden ser representadas de la siguiente manera.

$$\vec{i} = nFk_1c_o \quad (6)$$

y

$$\vec{i} = nFk_2c_o \quad (7)$$

donde k_1 y k_2 son una función del potencial. La corriente neta es la diferencia entre las densidades de corriente catódica y anódica.

$$i = \left| \overset{\leftarrow}{i} \right| - \left| \vec{i} \right| \quad (8)$$

Hay que recordar que en 1953 la IUPAC acordó que cualquier convenio se debe basar en procesos de semiceldas escritas de forma única. Para una reacción de oxidación la densidad de corriente es positiva. Para una reacción de reducción la densidad de corriente es negativa.

Por lo tanto

$$i = \vec{i} + \overset{\leftarrow}{i} \quad (9)$$

La densidad de corriente es una función exponencial del potencial eléctrico. Escrito en términos de un potencial E versus un electrodo de referencia, la expresión de densidad de corriente se vuelve

$$i = nF \left\{ k_f^0 c_R \exp \left[\frac{\alpha_A nF}{RT} E \right] - k_b^0 c_O \exp \left[-\frac{\alpha_C nF}{RT} E \right] \right\} \quad (10)$$

donde las constantes k_f^0 y k_b^0 son independientes del potencial.

$$k_1 = k_b^0 c_O \exp \left[-\frac{\alpha_C nF}{RT} E \right] \quad (11)$$

y

$$k_2 = k_f^0 c_R \exp \left[\frac{\alpha_A nF}{RT} E \right] \quad (12)$$

A cierto potencial las rapidezces son iguales, y no existe corriente neta. El sistema está entonces en equilibrio. El potencial E en este caso es el potencial de equilibrio E_{eq} . Sustituyendo las constantes de ida (f) y regreso (b) por una sola constante k^0 , se puede escribir una ecuación general de densidad de corriente de la siguiente manera

$$i = nFk^0 \left\{ c_R \exp \left[\frac{\alpha_A nF}{RT} (E_{eq} - E^0) \right] - c_O \exp \left[-\frac{\alpha_C nF}{RT} (E_{eq} - E^0) \right] \right\} \quad (13)$$

donde E^0 es el potencial estándar de equilibrio del sistema. Si se separan las densidades de corriente anódica y catódica y se igualan, como estarían en equilibrio, se tiene

$$nFk^0 c_O \exp \left[-\frac{\alpha_C nF}{RT} (E_{eq} - E^0) \right] = nFk^0 c_R \exp \left[\frac{\alpha_A nF}{RT} (E_{eq} - E^0) \right] \quad (14)$$

Esto puede ser arreglado si se toma en cuenta que $\alpha_A + \alpha_C = 1$ de esta manera

$$\frac{c_O}{c_R} = \exp \left[\left(\frac{nFE_{eq}}{RT} \right) - \left(\frac{nFE^0}{RT} \right) \right] \quad (15)$$

Resolviendo para E_{eq}

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O}{c_R} \right) \quad (16)$$

que es la ecuación de Nernst obtenida de la ecuación de densidad de corriente. Para un sistema no en equilibrio se puede escribir lo siguiente

$$i = nFk^0 \left\{ c_R \exp \left[\frac{\alpha_A nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - c_O \exp \left[-\frac{\alpha_C nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (17)$$

Al término $(E - E_{eq})$ se le conoce como sobrepotencial y es representado por η . En equilibrio la densidad de corriente catódica es igual a la anódica que es igual a i_0 (densidad de corriente de intercambio), por lo que es mejor escribirlo de la siguiente manera

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_C n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (18)$$

A esta ecuación se le conoce como la ecuación de Butler-Volmer que es la ecuación fundamental de la cinética de una reacción electroquímica y servirá para poder obtener las curvas de Tafel, que son un caso particular de la ecuación de Butler-Volmer para poder trazar una gráfica de la cual se puede obtener las constantes cinéticas de la reacción (α_A y α_C). Con los límites adecuados, primero a sobrepotenciales altos y positivos, donde se puede obviar el segundo término (catódico), ya que no existe sobrepotencial negativo y, por lo tanto, obtener la densidad de corriente de la especie anódica:

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha_A n F}{2.3 RT} \eta \quad (19)$$

de manera contraria, a altos sobrepotenciales negativos, la corriente catódica es dada por:

$$\log(-i) = \log i_0 - \frac{\alpha_C n F}{2.3 RT} \eta \quad (20)$$

En la figura 2 se puede observar la llamada curva de Tafel, que como se puede apreciar, sirve para obtener las constantes cinéticas de la reacción. Cuando se ha caracterizado un sistema que recibe energía se le conoce como celda electrolítica y cuando produce energía se le conoce como celda de combustible, de lo que hablaremos a continuación.

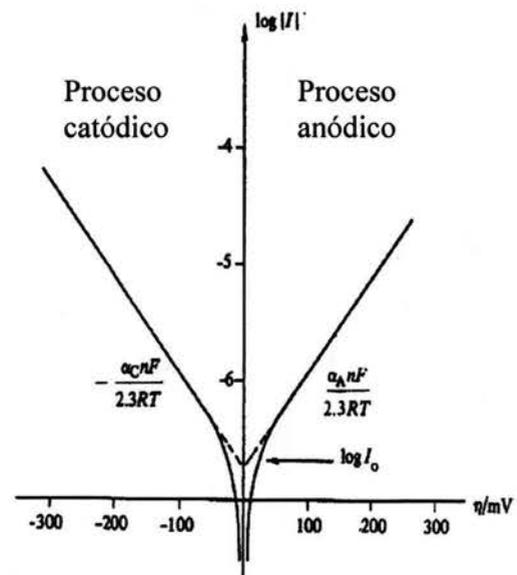


Figura 2. Determinación experimental de las constantes cinéticas i_0 , α_C y α_A usando las ecuaciones de Tafel.

2.2 Celdas de combustible (CC)

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica, a través de reacciones electroquímicas, durante el tiempo que se le administre combustible y oxidante.

Una celda de combustible consiste de dos electrodos separados por al menos un electrolito. Entran ciertos reactivos: el combustible pasa por el ánodo y el oxidante (generalmente aire) por el cátodo, generando electricidad, calor y productos que dependen del combustible utilizado (Figura 3).

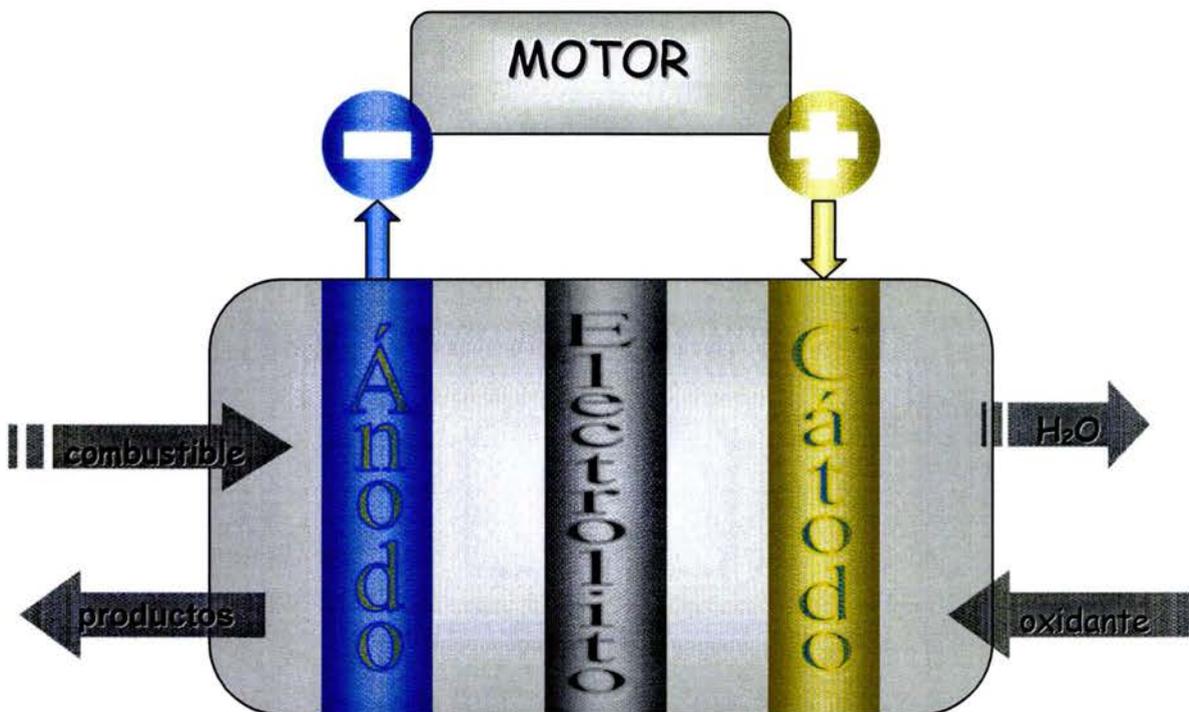


Figura 3. Celda de combustible

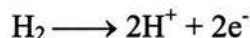
2.2.1. Componentes de una celda de combustible

Como se mencionó anteriormente y como se puede ver en la figura 3, las celdas de combustible tienen diversos componentes indispensables para su funcionamiento. En adelante se describirán a detalle cada uno de estos componentes:

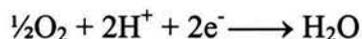
Combustible: Sustancia oxidable, puede ser H₂, o en el caso de la presente tesis CH₃OH

Oxidante: Sustancia que oxida, generalmente oxígeno del aire.

Ánodo: Electrodo donde ocurren las reacciones anódicas o de oxidación. Estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor y, en la mayoría de los casos, recubierto por un electrocatalizador, para acelerar la reacción de oxidación. La reacción de oxidación que ocurre en el caso de una celda de combustible de hidrógeno es:



Cátodo: Electrodo donde ocurren las reacciones catódicas o de reducción. Estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor y, en la mayoría de los casos, recubierto por un electrocatalizador, para acelerar la reacción de reducción. La reacción de reducción que ocurre en el caso de una celda de combustible de hidrógeno es:



Membrana o electrolito: Es el lugar por donde se transfieren los iones. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno, es por donde se mueven los protones del ánodo al cátodo.

Productos: Dependiendo del combustible y del oxidante empleados son los productos obtenidos en las reacciones de oxidación y reducción. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno el único producto es el agua.

Circuito externo (motor): Es el lugar donde se cierra el circuito y permite la transferencia de electrones, cuyo flujo representa una forma de energía.

2.2.2. Tipos de celdas de combustible

Hay diferentes tipos de celdas de combustible, como las de baja y mediana temperatura que incluyen a las celdas de ácido fosfórico, que han sido utilizadas en diferentes lugares como hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de tratamiento de agua, en general, dirigiéndose al mercado de una mediana generación de potencia, a pesar de que ya existen celdas que generan 200 kW por muchas horas de operación; las celdas de combustible alcalinas, que han sido utilizadas desde hace mucho tiempo para impulsar a los cohetes, tienen una eficiencia de hasta el 70%, pero son muy costosas; y las de membrana de intercambio, que han sido muy estudiadas por diferentes industrias, ya que podrían generar una buena densidad de corriente, pero tienen el problema de que los catalizadores encontrados hasta ahora son muy caros y no tan eficientes como se desearía.

El segundo tipo de celdas de combustible son las de alta temperatura como las de óxido sólido y las de carbonato fundido. Se han considerado para producir potencia estacionaria en escalas de MW. En estos sistemas, los electrolitos consisten de materiales de transporte aniónico, como el O^{2-} y el CO_3^{2-} que son los portadores de carga. Estas dos celdas de combustible tienen dos mayores ventajas sobre las de baja temperatura: Primero, pueden alcanzar altas eficiencias eléctricas (60-85 %). Segundo, las altas temperaturas de operación permiten el uso de combustibles como el gas natural. Esto reduce la complejidad del sistema en comparación con las plantas de producción a base de celdas de combustible de baja temperatura. En la tabla 1, se muestra una comparación entre las diferentes celdas de combustible existentes.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Transportador de carga	Temperatura de operación	Combustible	Eficiencia eléctrica	Rango de potencia
CC alcalina (AFC)	KOH	OH^-	60 – 120 °C	H_2 puro	35 – 55 %	<5 kW Industria militar y espacial
CC de membrana de intercambio de protones (PEMFC)	Polímero sólido (como el Nafión)	H^+	50 – 100 °C	H_2 puro (tolera CO_2)	35 – 45 %	Industria automotriz CHP (5 – 250 kW)
CC de ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H^+	220 °C	H_2 puro (tolera CO_2 , aprox. 1% CO)	40 %	CHP (200 kW)
CC de carbonato fundido (MCFC)	Carbonato de potasio y litio	CO_3^{2-}	650 °C	H_2 , CO, CH_4 , otros hidrocarburos (tolera CO_2)	> 50 %	Rango de 200 kW– MW, CHP y sólo potencia
CC de óxido sólido (SOFC)	Electrolito óxido sólido (zirconia, itria)	O^{2-}	1000 °C	H_2 , CO, CH_4 , otros hidrocarburos (tolera CO_2)	> 50 %	Rango de 2 kW – MW, CHP y sólo potencia

*CHP (Calor y potencia combinados)

Tabla 1. Comparación entre los diferentes tipos de celdas de combustible

2.2.3. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Estas celdas son a las que está enfocado este proyecto. Las DMFC son celdas de combustible de membrana de intercambio de protones de baja temperatura y son consideradas como el sistema ideal de celdas de combustible, ya que el combustible puede estar en fase líquida (metanol) y que para fines de aplicaciones en transporte de combustible puede, potencialmente, ser distribuido a través de la actual red de distribución del petróleo. Además, estos sistemas son inherentemente más simples y más atractivos que las celdas de combustible de metanol indirectas convencionales, que dependen de reformadores catalíticos que son caros y pesados para convertir el metanol en hidrógeno. Desafortunadamente, la comercialización de estas celdas no se ha logrado porque tienen un desempeño pobre en comparación con los sistemas de H_2/O_2 , llegando, tradicionalmente, a no más de un cuarto de la densidad de corriente que alcanzan las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones que utilizan hidrógeno como combustible.

Una celda de combustible de metanol directo está compuesta por un ánodo, un cátodo, una membrana polimérica y un circuito externo. El combustible que utiliza es el metanol y el oxidante es el oxígeno del aire, por lo que los productos principales son CO_2 y H_2O . Esto se puede apreciar de una mejor manera en la tabla 2, donde se muestran la reacción del ánodo, el cátodo y de la celda.

Ánodo	$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Cátodo	$6H^+ + 6e^- + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 3H_2O$
Celda	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O$

Tabla 2. Reacciones en una celda de combustible de metanol directo

La mayor limitante que presentan estas celdas es el pobre desempeño del ánodo, que requiere de catalizadores electrooxidantes de metanol. Esta limitante ha hecho que se sugieran muchos catalizadores, pero los que más han resultado son los elaborados a base de platino. El problema que tiene el platino es que se envenena con CO , formaldehído y ácido fórmico, que se producen en diversos pasos de la reacción. Esto ocurre cuando se adsorben

los compuestos, obstruyendo la acción catalítica del platino, lo que hace que disminuya la eficiencia. Por este motivo, se han buscado maneras de eliminar o reducir este envenenamiento y aumentar la eficiencia utilizando uno o más elementos que logren estos objetivos, como el rutenio, el molibdeno y muchos más. Además de este problema de envenenamiento, existe otro que implica a la membrana, que deja pasar moléculas del combustible, lo cual lleva a una nueva contaminación, pero del cátodo. A este efecto se le conoce como “crossover” y depende del grosor y de la permeabilidad de la membrana y de la concentración de metanol [3].

Como se mencionó anteriormente, la necesidad de sintetizar catalizadores que resistan la presencia de contaminantes es imperativa; por lo que el presente proyecto hace referencia a la síntesis y caracterización de una serie de electrocatalizadores a base de platino y tungsteno soportados en carbón.

3. Marco teórico

3.1 Electrocatálisis

Muchas reacciones, aunque termodinámicamente favorables, no ocurren con una rapidez adecuada. Para que estas reacciones ocurran con la mayor rapidez posible es necesario encontrar un catalizador homogéneo u heterogéneo que aumente la rapidez de reacción. Un catalizador es una especie que aumenta la rapidez de reacción participando químicamente en los pasos intermediarios de la reacción sin ser consumido y sin afectar el equilibrio de la reacción. Los catalizadores heterogéneos son los que se encuentran en una fase diferente del medio y los homogéneos son los que se encuentran en una misma fase con el medio de reacción.

De manera análoga, en una reacción electródica, hay reacciones que ocurren a sobrepotenciales muy altos debido a la lenta cinética y, por lo tanto, estas reacciones tienen una baja densidad de corriente de intercambio. El fin de la electrocatálisis es proveer vías de reacción alternativas, de menor energía de activación, que produzcan una alta densidad de corriente cercana al potencial de equilibrio.

La acción electrocatalítica puede tener dos consecuencias, ambas conducen a la reducción del sobrepotencial y a una mayor densidad de corriente:

1. El mecanismo de la reacción electródica total permanece sin cambios, pero se acelera, creando una mayor densidad de corriente.
2. El electrocatalizador acelera la reacción global abriendo un nuevo camino para que ocurra la reacción. Esto generalmente se manifiesta por un cambio en el coeficiente de transferencia, que usualmente aumenta, lo que conduce a un menor sobrepotencial y a mayores densidades de corriente.

La electrocatálisis no difiere mucho de la catálisis, ya que el paso más lento de las reacciones electroquímicas es el que determina la rapidez global de todo el proceso. Esta etapa determinante puede ser la transferencia de carga, el transporte de materia, la adsorción o la desorción de especies químicas.

De manera análoga, en un electrocatalizador y en un catalizador, existen diferentes partes que los componen. Estos materiales están conformados por la fase activa, que es la que realiza la actividad catalítica, y el soporte, que es donde se deposita la fase activa. Estos elementos tienen que ser buenos conductores de la corriente eléctrica, generalmente porosos, por lo que el área de contacto por gramo es grande.

Existen muchos tipos de electrocatalizadores, pero el más utilizado es el Pt, ya que produce la mayor densidad de corriente en relación con la entalpía del hidrógeno adsorbido, que es una manera común de medir la actividad catalítica de los electrocatalizadores. Este catalizador ha sido utilizado en diversos procesos, tanto en electroquímica como en química, pero existe un problema al utilizarlo con compuestos orgánicos. Conforme pasa el tiempo, el catalizador pierde eficiencia y reduce su actividad catalítica. Esto se debe a que el Pt se envenena con compuestos como el CO, y con intermediarios como (-COH) y (-COOH), que son difíciles de desorber, lo que impide seguir con la oxidación de los compuestos orgánicos.

En el caso de la presente tesis, donde se busca oxidar metanol, el Pt tiene un gran efecto catalítico en esta reacción, pero como se ha mencionado anteriormente, el Pt se envenena, por lo que es necesario buscar la manera de evitar este efecto. Existen trabajos previos donde se manifiesta que la utilización de otro elemento que ayude al Pt a realizar la catálisis, aumenta la densidad de corriente y disminuye el sobrepotencial. Por este motivo se decidió utilizar el Pt y el W soportados sobre carbón como electrocatalizadores en la oxidación anódica de metanol.

En el electrocatalizador que se preparó, el Pt y el W son la fase activa y el carbón es el soporte. Existen diversos estudios realizados para demostrar el alto desempeño que tiene

la pareja Pt-W como catalizador, desde que en 1972 Tseung y Chen [4] demostraron el efecto que tiene el W sobre el Pt, aumentando su actividad catalítica. Este efecto se ha visto por el método de electrocromismo [5], donde se pudo observar el movimiento del H^+ del Pt al WO_x que funciona como soporte, debido a la alta actividad electrónica y a la baja intensidad óptica obtenidas en los electrodos de nanofase del Pt- WO_x .

Este tipo de catalizador se ha utilizado en diferentes industrias para diferentes procesos como hidrotratamientos, deshidratación de alcoholes, isomerizaciones de olefinas, etc. Los soportes que se han utilizado van desde Al_2O_3 hasta el clásico TiO_2 , incluyendo al C [6]; y sigue siendo estudiado para catalizar nuevas reacciones, hidratación de etileno [7], isomeración de 1-buteno [8, 9], reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación [10]. También se han hecho diversos intentos por cambiar el Pt de esta mezcla de catalizadores como en el trabajo de Liao, Linko y Petrik [11] donde se utilizan membranas poliméricas.

En la bibliografía consultada, lo más importante que hay que resaltar de los catalizadores de Pt-W es que el tungsteno se encuentra en estado oxidado, generalmente como WO_3 . Se ha planteado que, entre mayor sea la cantidad de oxígeno que exista en la superficie del catalizador, mejor será el desempeño del mismo, debido a que evita la reducción de W(VI) a W(V) que, cuando ocurre, disminuye la densidad de corriente [12, 13]. Por este motivo se han hecho estudios para crear diferentes óxidos superficiales de tungsteno [14] que confirman lo dicho anteriormente. También es necesario enfatizar el efecto que tiene el pH ácido en los sitios activos disponibles, que son estabilizados por el C, mejorando la actividad [15].

Existen muchos métodos de preparar electrocatalizadores de Pt-W/C, utilizando diferentes reactivos: pentaóxido de W [12], amonio de tungsteno [6, 9], ácidos silicotungsténico (HSiW), fosfotungsténico (HPW) y tungsténico (HW) [10], así como la síntesis que se escogió para este proyecto, a base de carbonilos de tungsteno $W(CO)_6$ [1,14]. Este método fue elegido debido a que se han hecho diversas pruebas con los diferentes métodos de síntesis y este ha sido el mejor, ya que un método de impregnación provee una mejor dispersión al catalizador [14], así como una mayor densidad de corriente.

Este tema de estudio, de los electrocatalizadores de Pt-W/C para la oxidación anódica del metanol, es muy actual, ya que hay diversos grupos de investigación trabajando en este tópico, para conocer la acción del W y para compararlo con otros catalizadores [16]. Así como se mencionó anteriormente, se ha utilizado este sistema en otro tipo de reacciones. Por estos motivos se seleccionó este sistema de electrocatálisis para la oxidación anódica del metanol.

Los elementos utilizados en la fase activa (Pt y W) tienen características especiales que serán presentadas en un breve resumen con información general del platino y del tungsteno.

3.2 Información general sobre el platino (Pt)

El platino, con número atómico 78 y valencias comunes de 2 y 4, es un metal blanco, blando y dúctil. Los metales del grupo del platino (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio) se encuentran ampliamente distribuidos sobre la tierra, pero su dilución extrema hace difícil su recuperación, excepto en circunstancias especiales. Los metales del grupo del platino se utilizan mucho en el campo de la química, a causa de su actividad catalítica y de su baja reactividad de descomposición. Como catalizador, el platino se emplea en las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, ciclización, deshidratación, deshalogenación y oxidación.



El platino puede obtenerse en forma esponjosa por descomposición térmica del cloroplatinato de amonio o al reducirlo de una solución acuosa. En esta forma muestra un alto poder de adsorción, respecto de los gases, en especial oxígeno, hidrógeno y monóxido de carbono. La alta actividad catalítica del platino está relacionada directamente con esta propiedad. El platino posee una fuerte tendencia a formar compuestos de coordinación.

El dióxido de platino, PtO_2 , es un compuesto castaño oscuro insoluble, conocido comúnmente como catalizador de Adams. El cloruro de platino(II), PtCl_2 , es un sólido verde olivo insoluble en agua. El ácido cloroplatinico, H_2PtCl_6 , es el compuesto de platino más importante comercialmente.

En la figura 4 se observa el diagrama de Pourbaix para el sistema agua – platino. Los diagramas de Pourbaix [17] son representaciones de dominios de predominancia de especies, de sistemas agua-elemento químico. En estos diagramas se presentan los equilibrios químicos, tal como son descritos por la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

En el eje de las abscisas se grafica el pH y en el de las ordenadas el potencial eléctrico. Así, las líneas horizontales representan equilibrios en que intervienen electrones, las líneas verticales representan equilibrios en que intervienen protones y las líneas con pendiente representan equilibrios en que intervienen protones y electrones.

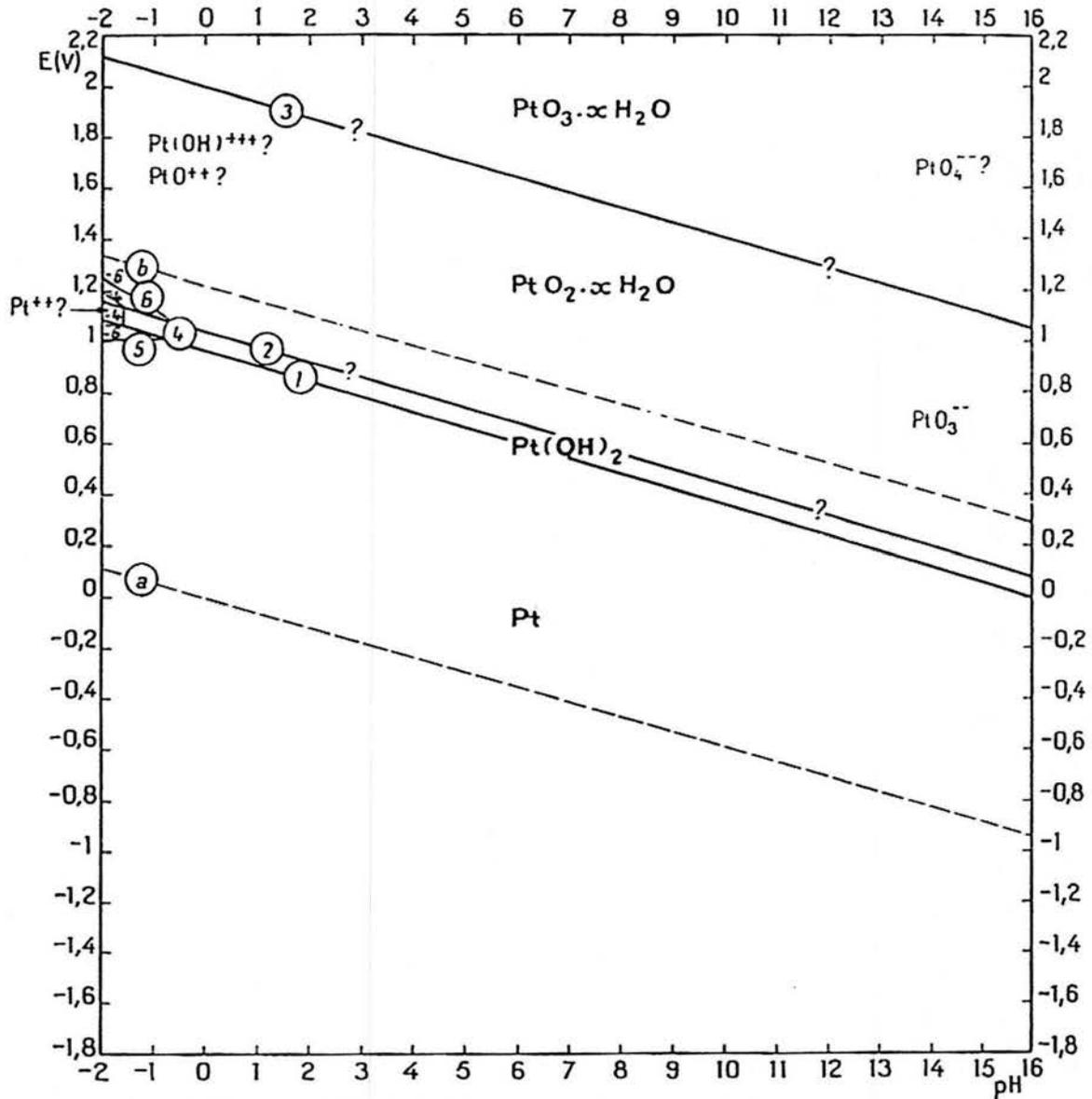


Figura 4. Diagrama de Pourbaix del sistema platino - agua a 25 °C

3.3 Tungsteno (W)

Elemento químico de símbolo W, de número atómico 74 y peso atómico 183.85. El cristal de este metal tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo y brillo metálico gris plateado. Su punto de fusión, de 3410 °C, es el más alto de los metales. El metal exhibe una baja presión de vapor, alta densidad (19.3 g/mL) y gran resistencia a temperaturas elevadas, en ausencia de aire, y es extremadamente duro.

Desde el punto de vista químico, el tungsteno es relativamente inerte. No lo atacan con facilidad los ácidos comunes, los álcalis o el agua regia. Reacciona con una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico. Las sales oxidantes fundidas, como el nitrito de sodio, lo atacan fácilmente. El cloro, el bromo, el yodo, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el azufre gaseosos reaccionan con tungsteno sólo a altas temperaturas. El carbón, el boro, el silicio y el nitrógeno también forman compuestos con él a temperaturas elevadas; con hidrógeno no reacciona.

Los compuestos de tungsteno incluyen estados de oxidación de II a VI; los estados de oxidación elevados son los más estables. La química del tungsteno se asemeja a las del cromo y del molibdeno, los cuales están también en el mismo grupo en la tabla periódica. La química acuosa del tungsteno es complicada por su tendencia a formar iones complejos. El tungsteno forma cuatro óxidos estables bien definidos y dos carburos. Otros compuestos importantes son el carbonilo, nitruro, boruro, fosfuro, siliciuro y sulfuro.

En la figura 5 se muestra el diagrama de Pourbaix [17] para el sistema tungsteno – agua.

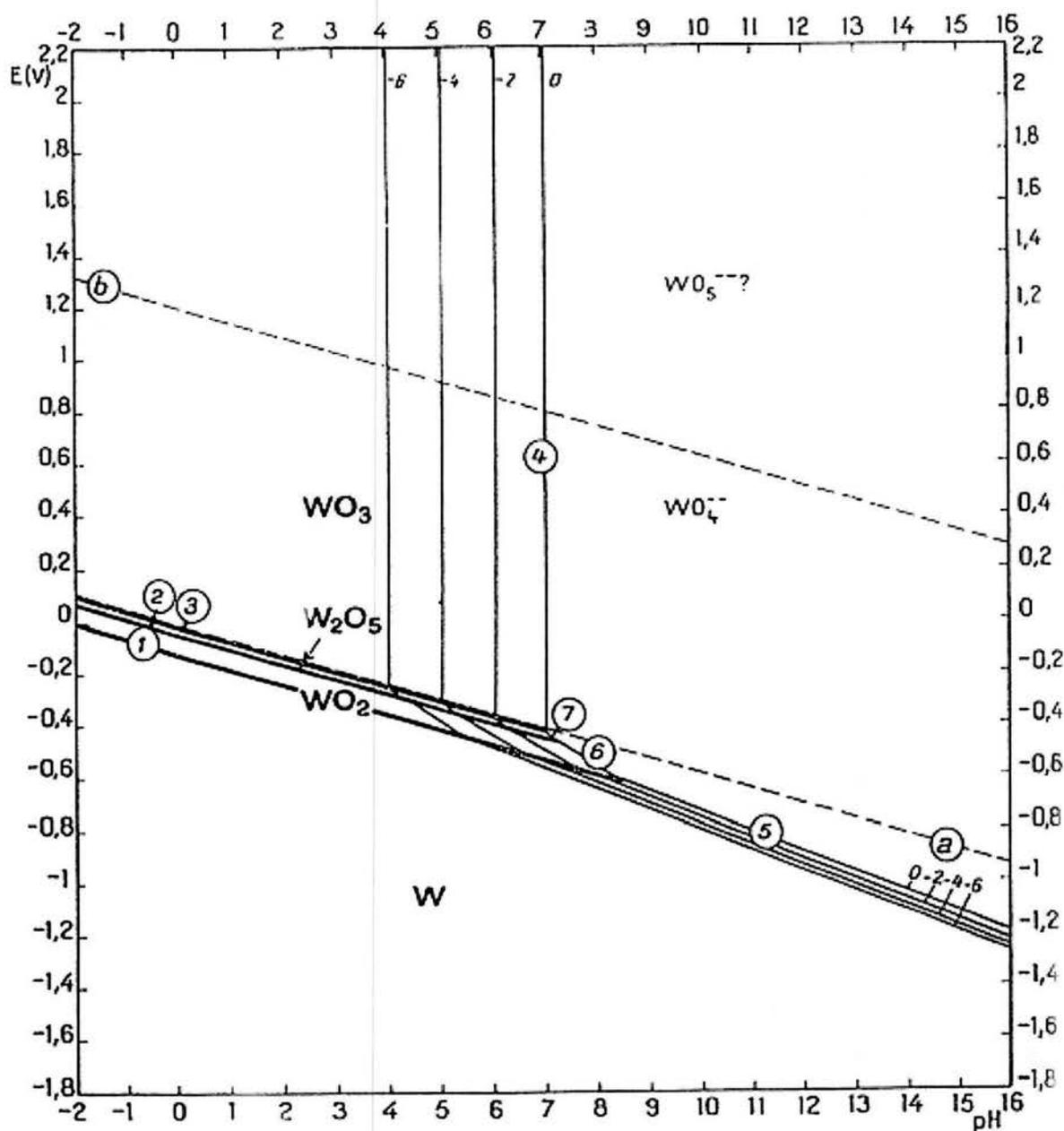


Figura 5. Diagrama de Pourbaix del sistema tungsteno – agua a 25 °C

Como se puede observar en el diagrama, si se trabaja en medio ácido (como en este caso) se tienen varias posibilidades de especies estables, W , WO_2 , W_2O_5 y WO_3 , siendo el más estable el WO_3 , pues coincide con la ventana de estabilidad del agua, entre las líneas a y b. Por todos estos motivos se seleccionó el sistema Pt-W/C como electrocatalizador de la reacción de metanol. Los métodos de síntesis y su caracterización se desarrollarán más adelante.

4. Método experimental

4.1 Desarrollo

Se tomó como punto de partida el trabajo de Dickinson, A.J., Carrette, L.P.L., Collins, J.A., Friedrich, K.A., Stimming, U. *Preparation of a Pt-Ru/C from Carbonyl Complexes for Fuel Cell Applications* [1], para la preparación de los catalizadores a base de carbonilos de platino y carbonilos del otro metal que se quiere en el electrocatalizador. Para la preparación del carbonilo de platino, se utilizó el trabajo de G. Longoni y P. Chini, *Synthesis and Chemical Characterization of Platinum carbonyl Dianions $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ ($n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A New Series of Inorganic Oligomers* [18]. En este trabajo se utilizaron los carbonilos de tungsteno y de platino para depositarlos en carbón y poder obtener los electrocatalizadores de Pt-W/C.

4.2 Síntesis

4.2.1. Síntesis de carbonilos de Pt

Para sintetizar los carbonilos de platino, se purgó CO a través de una solución acuosa de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) (10 g/L) por 24 horas, con agitación mecánica constante. La solución comenzó con un color amarillo-naranja, después de unos minutos se comenzó a oscurecer y cambió de amarillo-naranja a naranja y luego a café. Después se tornó morado y, al término de las 24 horas, se formó un precipitado del mismo color. Este precipitado es filtrado, seguido por un secado en una atmósfera de CO. Una vez seco, el carbonilo de platino se volvió un sólido cristalino negro. Mientras la solución tenga color, se refiltra en esta atmósfera hasta obtener un líquido transparente. En las imágenes siguientes se muestra el equipo (Figura 6) y las diferentes coloraciones que sufre (Figuras 7 y 8). En el siguiente diagrama de flujo (diagrama 1), se muestran los pasos en la síntesis de los carbonilos.

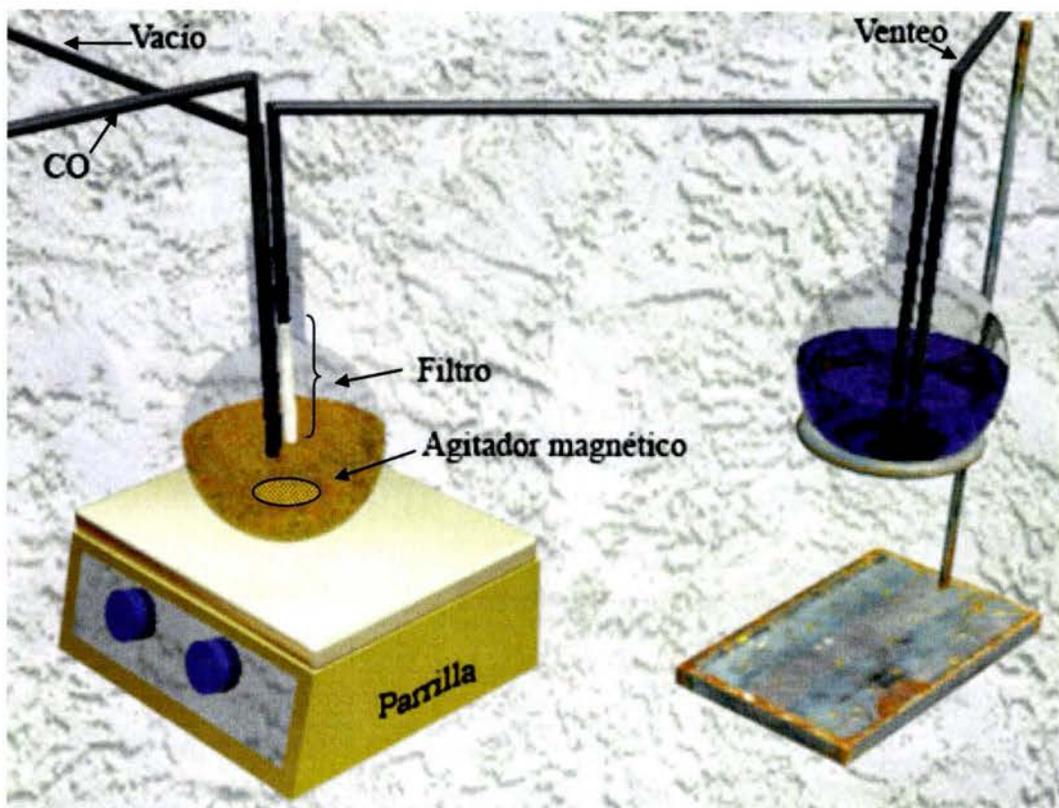


Figura 6. Equipo para síntesis de carbonilos de Pt

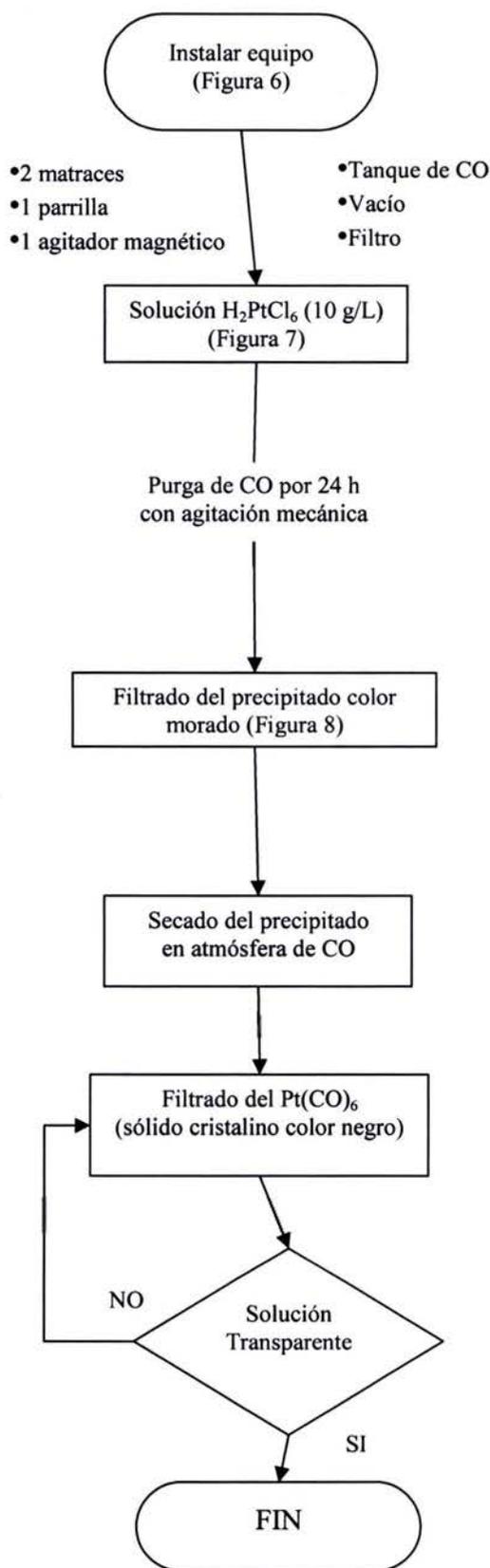


Figura 7. Solución H_2PtCl_6 (10 g/L)



Figura 8. Precipitado de color morado, después de purgar CO en la solución de H_2PtCl_6

Diagrama 1. Síntesis de carbonilos de Pt.

4.2.2. Síntesis de catalizadores

Para depositar los carbonilos de W y los de Pt en el carbón, y así sintetizar el catalizador, se utiliza un método de impregnación, que consiste en disolver los componentes de la fase activa en un solvente orgánico y llevar a la solución hasta el punto de ebullición y mantenerla en recirculación. De esta manera, la temperatura se mantiene constante (Figura 9). En este caso, se utiliza carbón (Vulcan XC72R) en relación con el, o los componentes activos, de 5:1 en masa, descartando la masa de los carbonilos, utilizando o-xileno como solvente y dejando a reflujo constante por 24 horas. Después se evapora el solvente para obtener el polvo del catalizador. En el siguiente diagrama de flujo (diagrama 2), se muestran los pasos en la síntesis de los electrocatalizadores.

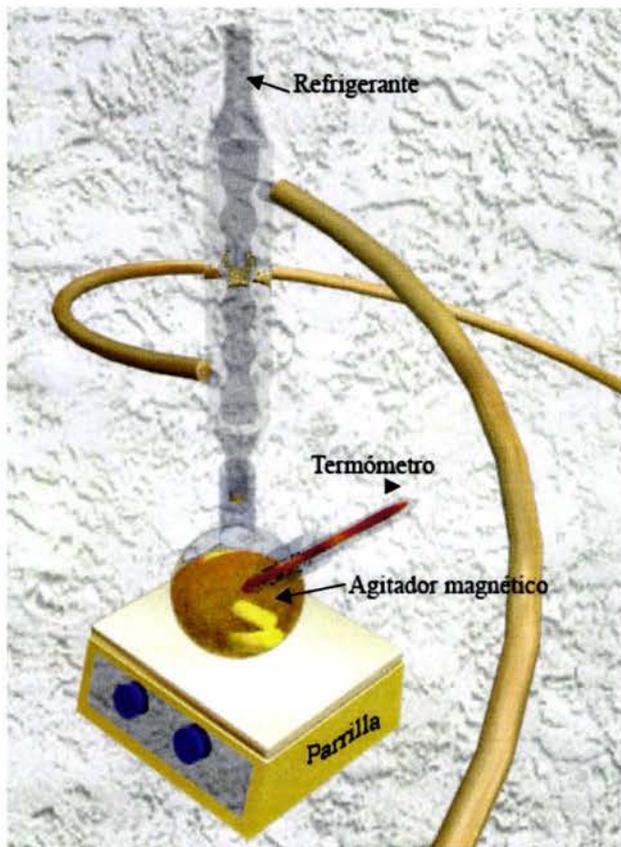


Figura 9. Equipo para la síntesis de los electrocatalizadores

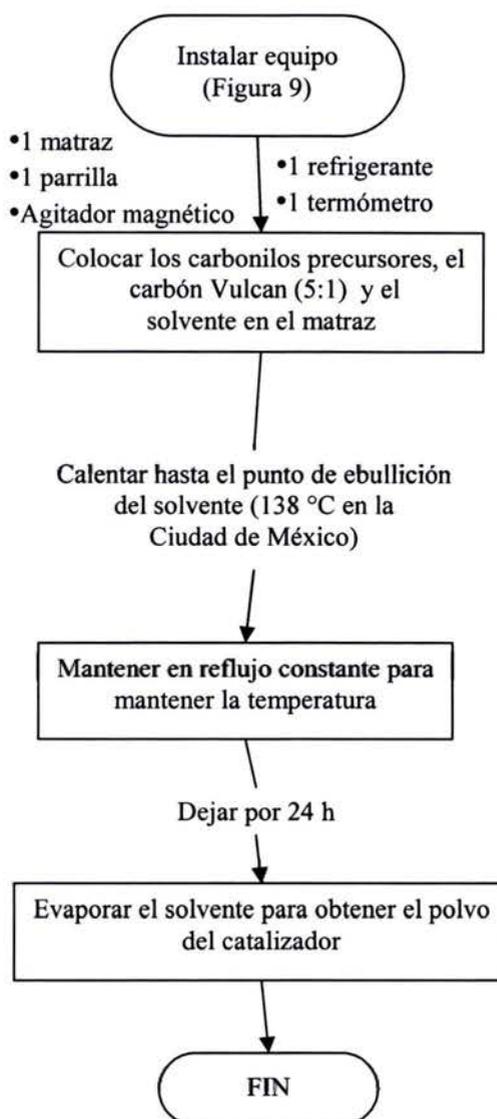


Diagrama 2. Síntesis de los electrocatalizadores

En el caso del W se produjo 1 g y en el caso del Pt y los Pt-W se produjeron 0.5 g.

Tungsteno

En un matraz de bola con dos o tres bocas, como se muestra en la figura 9, se introducen los componentes, 0.3828 g de $W(CO)_6$, 0.8 g de C y 200 mL de o-xileno. Se calientan y se controla la temperatura con el reflujo constante que no permite la

evaporación del xileno y lo mantiene en su punto de ebullición (138 °C a nivel de la Ciudad de México), cuando se llega a este estado, se empieza a tomar el tiempo para alcanzar las 24 horas en funcionamiento. Después se evapora el solvente para obtener el polvo del catalizador.

Platino – Tungsteno a diferentes relaciones

En un matraz de bola con dos o tres bocas se introducen los componentes, 0.1531 g de $W(CO)_6$, 0.0257 g de $[Pt(CO)_2]_x$ (80-20); 0.0957 g de $W(CO)_6$, 0.0644 g de $[Pt(CO)_2]_x$ (50-50); 0.0383 g de $W(CO)_6$, 0.1030 g de $[Pt(CO)_2]_x$ (20-80); y 0.4 g de C y 200 mL de o-xileno en cada muestra. Se calientan y se controla la temperatura con el reflujo constante que no permite la evaporación del xileno y lo mantiene a punto de ebullición (138 °C a nivel de la Ciudad de México), cuando se llega a este estado es cuando se empieza a tomar el tiempo para alcanzar las 24 horas en funcionamiento. Después se evapora el solvente para obtener el polvo del catalizador.

Platino

En un matraz de bola con dos o tres bocas se introducen los componentes, 0.129 g de $[Pt(CO)_2]_x$, 0.4 g de C y 200 mL de o-xileno. Se calientan y se controla la temperatura con el reflujo constante que no permite la evaporación del xileno y lo mantiene a punto de ebullición (138 °C a nivel de la Ciudad de México), cuando se llega a este estado es cuando se empieza a tomar el tiempo para alcanzar las 24 horas en funcionamiento. Después se evapora el solvente para obtener el polvo del catalizador.

4.2 Caracterización

Una vez sintetizados los catalizadores, se hicieron diferentes pruebas electroquímicas: voltamperometría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y voltamperometría lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio (EDR) para cada catalizador y para cada medio (Tabla 3). Antes de realizar estas pruebas, fue necesario activar cada catalizador mediante 100 ciclos de VC. Todas las pruebas se realizaron con un potenciostato Voltalab[®] PST050 de Radiometer en el laboratorio 222 del Conjunto E de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, conectado a una PC que contenía el software especializado del mismo. Se usó una celda de 3 electrodos, con un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, un electrodo de disco rotatorio con un área de 1 cm², donde se colocaron las muestras de los catalizadores, como electrodo de trabajo y un alambre de platino como contraelectrodo. La preparación del electrodo de trabajo consistió en hacer una mezcla de grafito con aceite, para generar una pasta de carbón y ahí depositar el catalizador. La pasta y el catalizador se colocan en la punta del electrodo. Para preparar los catalizadores se utilizó carbón Vulcan, que es un carbón ultrafino y conductor de electrones. Los potenciales se reportan con respecto del electrodo normal de hidrógeno. Además, se realizó microscopía electrónica de barrido y transmisión para ver la dispersión del catalizador en el soporte.

Medio	
1	0.5 M de H ₂ SO ₄
2	1 M de metanol y 0.5 M de H ₂ SO ₄
3	1 M de formaldehído y 0.5 M de H ₂ SO ₄
4	1 M de ácido fórmico y 0.5 M de H ₂ SO ₄

Tabla 3. Medios de reacción para la caracterización de catalizadores

4.2.1 Voltamperometría lineal y electrodo de disco rotatorio

La voltamperometría lineal consiste en la variación del potencial, desde un valor inicial (E_1) de manera constante hasta uno final (E_2) (figuras 10 y 11), sirve para obtener las curvas de Tafel, que como se mencionó anteriormente, son las curvas del logaritmo de la densidad de corriente en función del sobrepotencial. Con estas curvas es posible obtener los parámetros cinéticos $\alpha_{\text{Anódica}}$, $\alpha_{\text{Catódica}}$ y la i_0 que sirve para caracterizar un catalizador. Además de que también se pueden identificar las reacciones que ocurren en cada intervalo de potencial, como en la voltamperometría cíclica. Uno de los puntos más importantes, y que da mayor información de la VL, es que se pueden utilizar electrodos de disco rotatorio (EDR), los cuales, en conjunto con esta técnica, permiten conocer la magnitud de transporte de materia por difusión e identificar los rangos de potencial en que hay procesos difusionales.

Figura 10. Perfil potencial – tiempo para un experimento de VL (barrido de potencial)

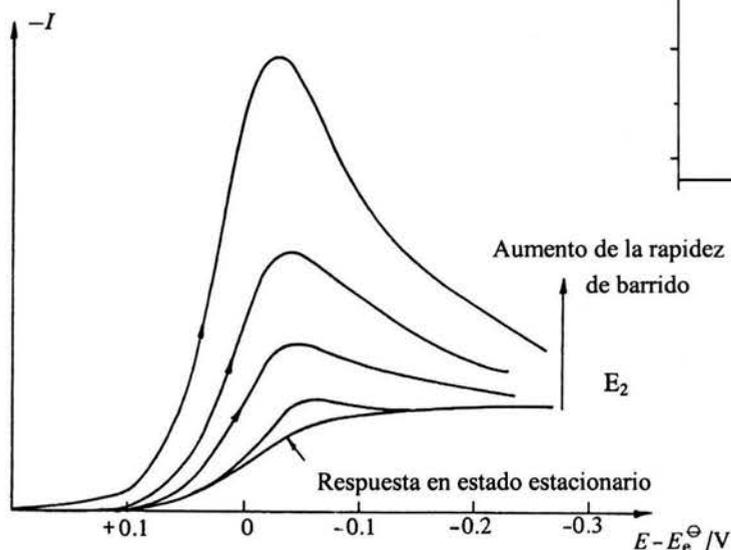
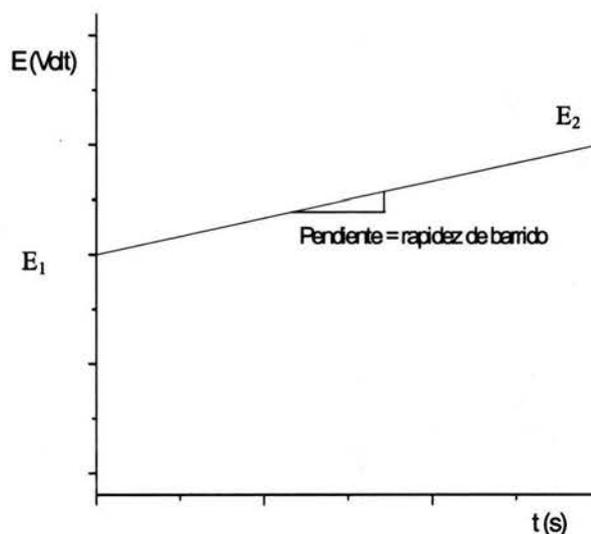


Figura 11. Voltamperogramas lineales de barrido para la reacción $O + e \rightarrow R$, a diferentes rapidezces de barrido [19]

4.2.2 Voltamperometría cíclica

Al igual que la VL, la VC consiste en la variación del potencial (E) de manera constante de un valor inicial hasta uno final, seguido por la inversión del barrido (Figura 12) (es por eso que se le conoce como voltamperometría cíclica) para medir la densidad de corriente (i (A/unidad de área)) a diferentes rapidezces de barrido (Figura 13).. Este tipo de estudio sirve para identificar reacciones, ya sean pares REDOX, reacciones irreversibles o adsorciones y desorciones. Así como los efectos de transferencia de masa, como la difusión. Además, se pueden obtener parámetros cinéticos.

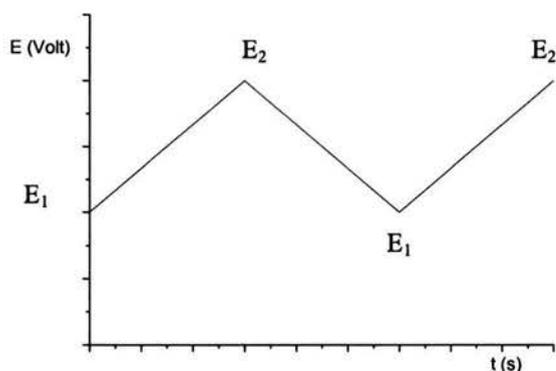


Figura 12. Perfil potencial – tiempo para un experimento de voltamperometría cíclica

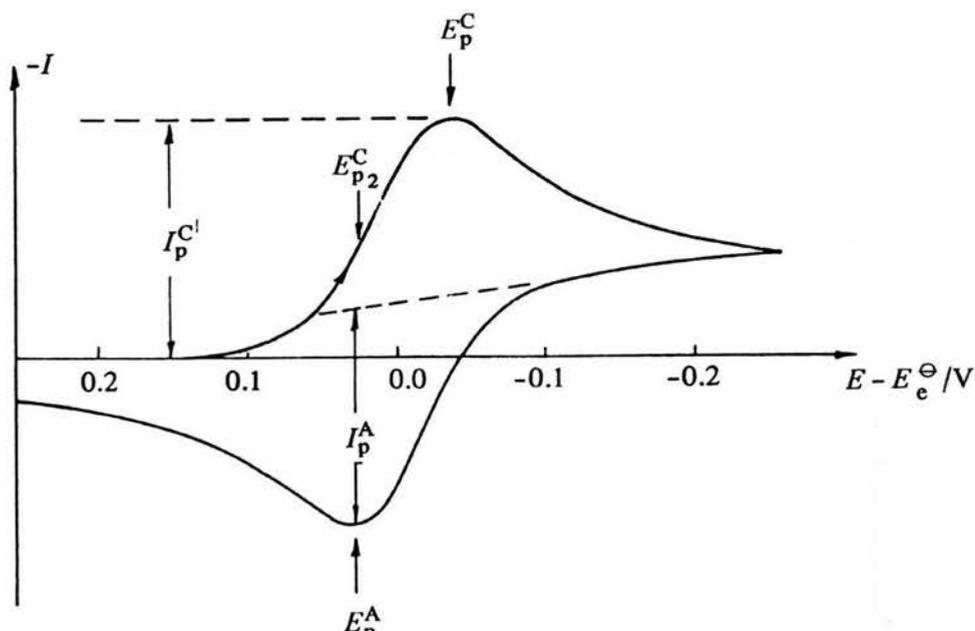


Figura 13. Voltamograma cíclico para un proceso reversible $O + ne^- \leftrightarrow R$. Inicialmente sólo O está presente en la solución. [19]

4.2.3 Cronoamperometría y voltamperometría de muestreo de corriente

La Cronoamperometría (CA) consiste en la aplicación de un potencial constante a lo largo de un tiempo dado (Figura 14a) y en la medición de la corriente para determinar parámetros cinéticos (Figura 15). Estas curvas sirven para conocer el efecto de transferencia de masa o para determinar parámetros cinéticos y para elaborar curvas de voltamperometría de muestreo de corriente. La voltamperometría de muestreo de corriente es la aplicación sucesiva de diferentes escalones de potencial (Figura 14b). En esta técnica, al determinar la corriente tras un cierto tiempo, se obtiene una curva $I - E$ que, se espera, proporcione información sobre el material catalítico, cercana de lo que será su funcionamiento en una celda de combustible.

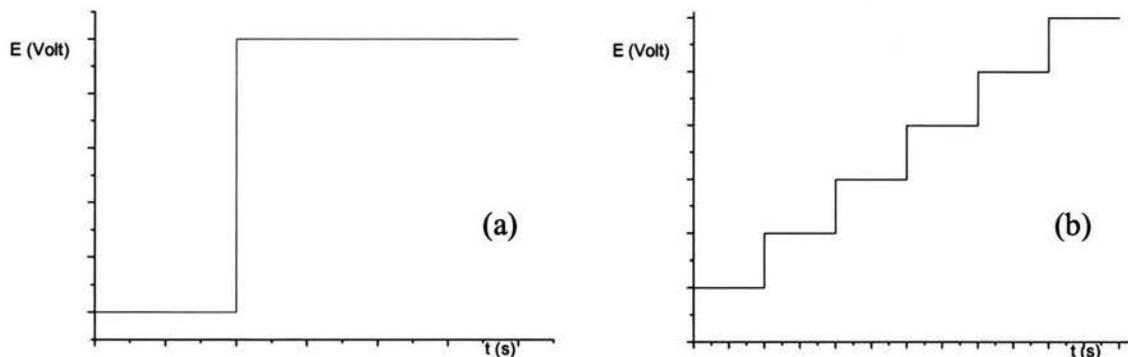


Figura 14. En la CA se aplican diferentes escalones de potencial a lo largo de un tiempo dado

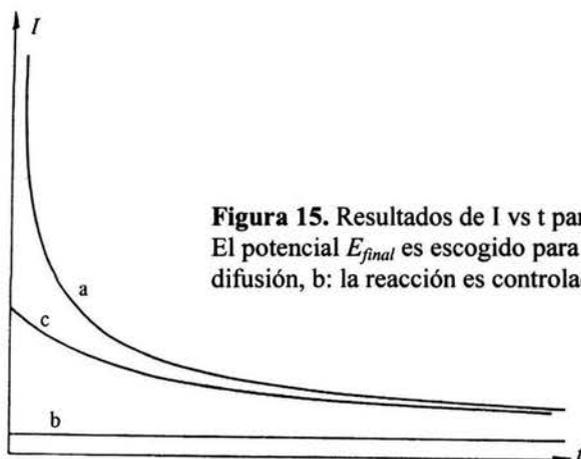


Figura 15. Resultados de I vs t para un experimento de escalón de potencial. El potencial E_{final} es escogido para que a: la reacción sea controlada por la difusión, b: la reacción es controlada cinéticamente y c: hay un control mixto. [19]

4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, figura 16) fue el primer microscopio electrónico. El TEM produce imágenes electrónicas transmitidas de una muestra, aumentado de 100 a aproximadamente 500 000 veces, y con un capacidad de resolución de aproximadamente 0.2 nm. Para producir la imagen de campo brillante, el rayo de electrones debe ser capaz de penetrar la muestra.

El funcionamiento de un TEM depende de los principios de la óptica. A continuación, se describe su operación: Se dirigen electrones en la cámara de disparo que provienen de la red de alto voltaje, pasa por los lentes hasta llegar a la muestra, que es atravesada por los rayos de electrones, para llegar a la cámara del plato que refleja la imagen para poder ser observada en la cámara. En la figura 16 se muestran los componentes básicos de un sistema TEM.

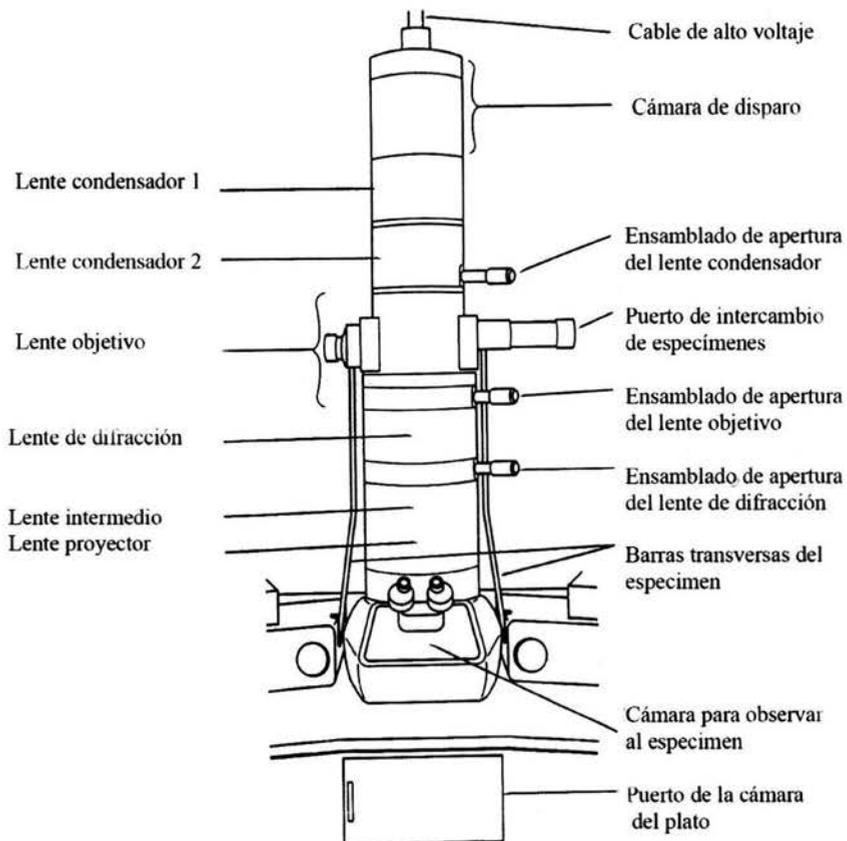
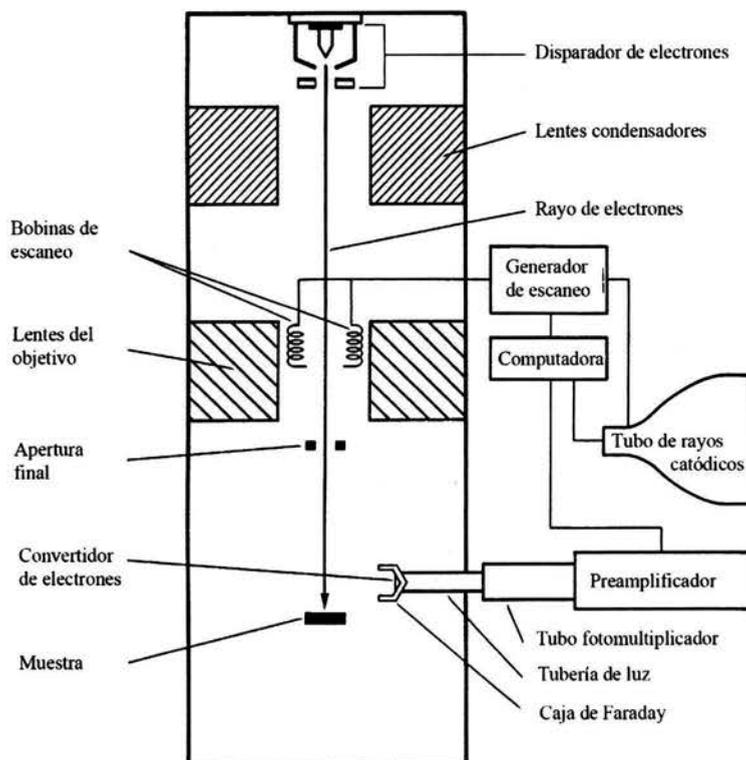


Figura 16. Sistema de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

4.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, figura 17), que fue introducido al mercado en 1965, ha probado ser un instrumento científico extremadamente útil. El SEM tiene un gran campo de profundidad, que es hasta 400 veces mayor al de un microscopio óptico. También tiene mayor resolución, por lo que las muestras pueden ser analizadas a mayor aumento.

Un diagrama básico del SEM es mostrado en la figura 17. La fuente de electrones produce un haz de electrones que es atraído a través del ánodo y condensado por los lentes condensadores y luego dirigido como un punto muy fino a la muestra por el lente objetivo. Un arreglo de bobinas de alambre, llamados bobinas de escaneo, son energizadas por una variación de voltaje producida por el generador de escaneo y crean un campo magnético que desvía al rayo de electrones de atrás hacia delante, de una manera constante a lo largo de un patrón.



El voltaje también es aplicado a unas bobinas de deflexión cerca del cuello de los tubos de rayos catódicos (CRT). El campo magnético creado por las bobinas causa la deflexión de un punto de luz de atrás hacia delante en la superficie del CRT. El patrón de deflexión del rayo de electrones en la muestra es exactamente el mismo que el patrón de deflexión del punto de luz en el CRT.

Figura 17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

Cuando el rayo de electrones golpea a la muestra, una serie de interacciones ocurren, resultando en la producción de electrones secundarios de la muestra, que son colectados por el detector, convertidos a voltaje y amplificados. El voltaje amplificado es aplicado a la malla del CRT, modulando la intensidad del punto de luz en la superficie. La imagen SEM consiste en miles de puntos de variada intensidad en la cara de un CRT que corresponden a la imagen topográfica de la muestra.

5. Resultados

5.1. Activaciones

Todos los catalizadores que contenían Pt fueron sometidos a una activación previa a cualquier prueba, que consistió de 100 ciclos de barrido dentro de la ventana de potencial de interés. Como se puede apreciar en las figuras, hubo un crecimiento de la densidad de corriente hasta llegar a un punto en el que el crecimiento ya era mínimo. Esta estabilidad se encontraba alrededor de los 100 ciclos. Aquí sólo se muestran algunas gráficas para ilustrar este procedimiento de activación.

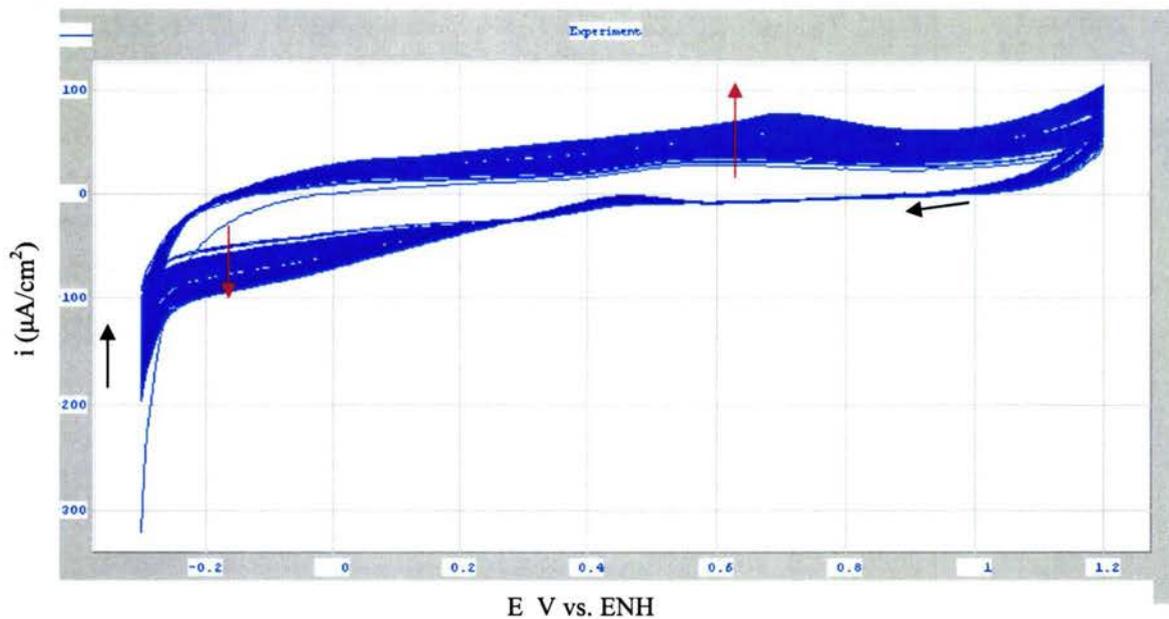


Figura 18. Activación del catalizador Pt-W/C 2080 en ácido fórmico

En la figura 18 se muestra la activación del electrocatalizador de **Pt-W 20% y 80%** respectivamente, en **ácido fórmico** donde se nota un claro aumento en la densidad de corriente después de cada ciclo (las flechas negras indican la dirección del barrido y las rojas indican el cambio en la corriente eléctrica).

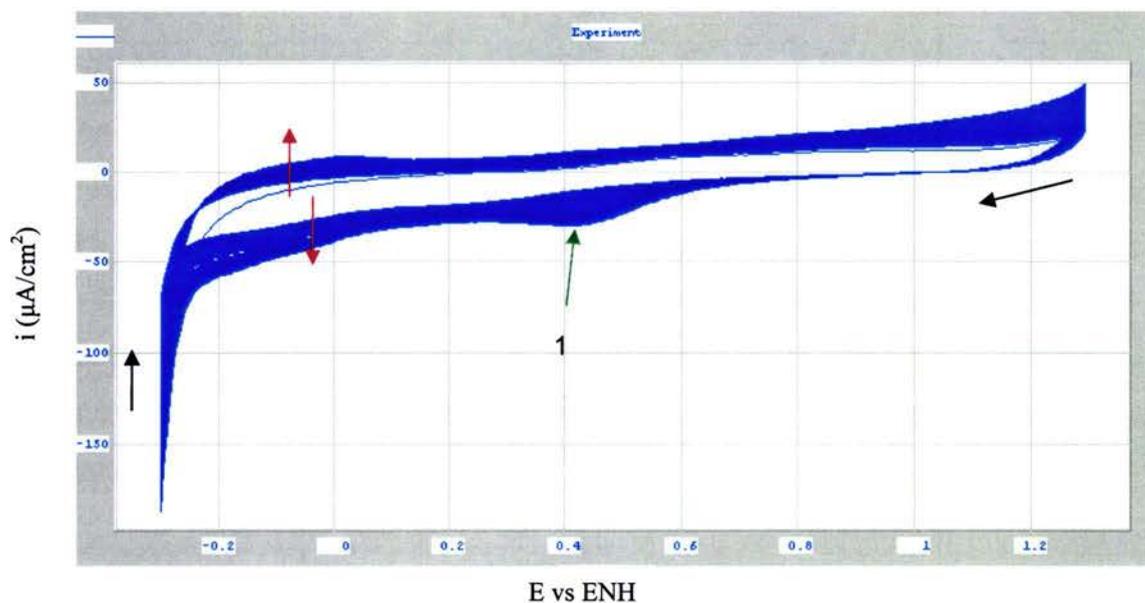


Figura 19. Activación del catalizador Pt-W/C 2080 en ácido sulfúrico

En la figura 19 se puede ver la activación del electrocatalizador de **Pt-W 2080** en **ácido sulfúrico** que, a diferencia de la activación anterior muestra una reducción, en lugar de una oxidación en el punto 1. Por lo demás, muestra un comportamiento similar al anterior, siendo el primer ciclo el de más baja corriente y el último (100, flechas rojas) el mayor. Estos comportamientos son típicos del platino en cualquiera de los dos electrolitos.

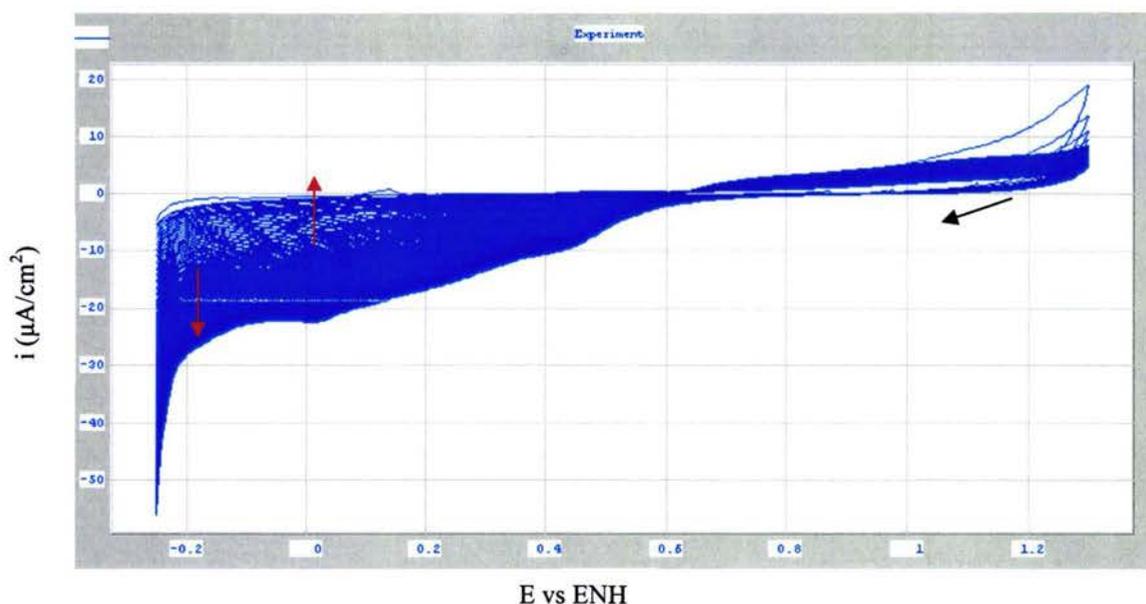


Figura 20. Activación del catalizador Pt-W/C 5050 en ácido sulfúrico

En la figura 20, se muestra una activación de **Pt-W 5050** en **ácido sulfúrico**. Aquí se ve que los ciclos tienen la misma forma, los mismos picos de oxidación y reducción, así como la adsorción y la desorción que en los demás experimentos. Sin embargo, no hay un aumento de la densidad de corriente como lo esperado, sino que la densidad de corriente mantiene su proporción, pero va cambiando de posición, como indican las flechas rojas.

5.2. Voltamperometría cíclica

5.2.1. Pasta de carbón

Antes de iniciar con la interpretación de los resultados obtenidos en forma de gráficas, se tiene que aclarar que las flechas negras indican el sentido del barrido y las flechas rojas indican los puntos importantes que muestran la presencia de una oxidación, una reducción, una adsorción o una desorción.

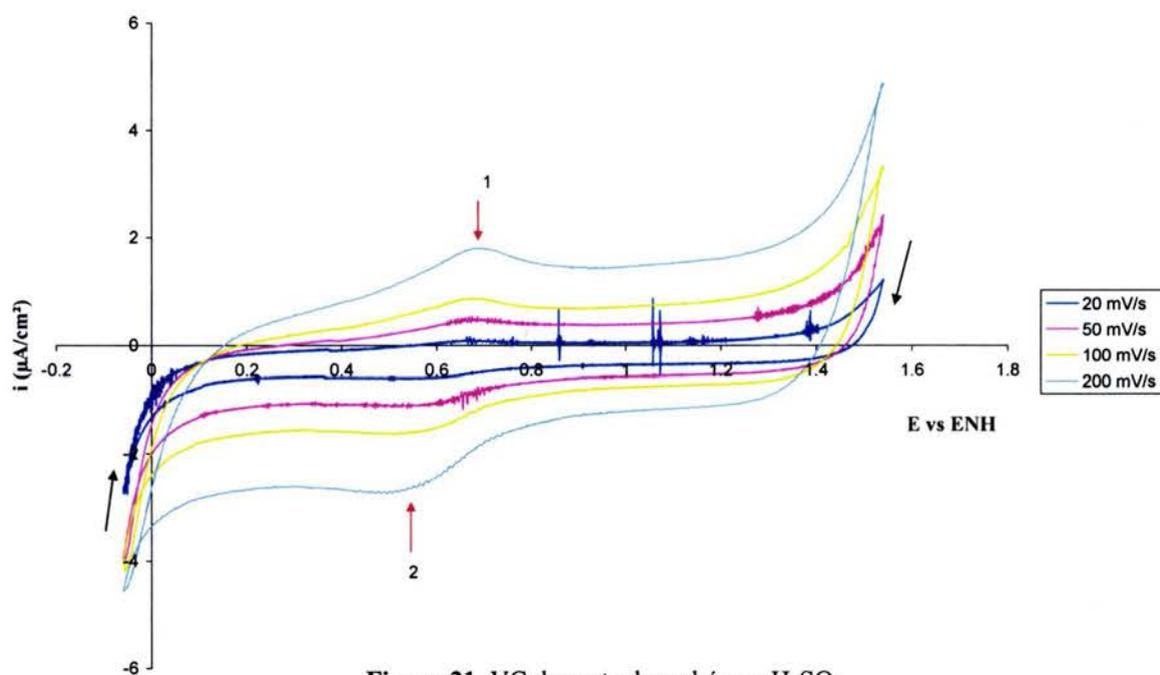


Figura 21. VC de pasta de carbón en H₂SO₄

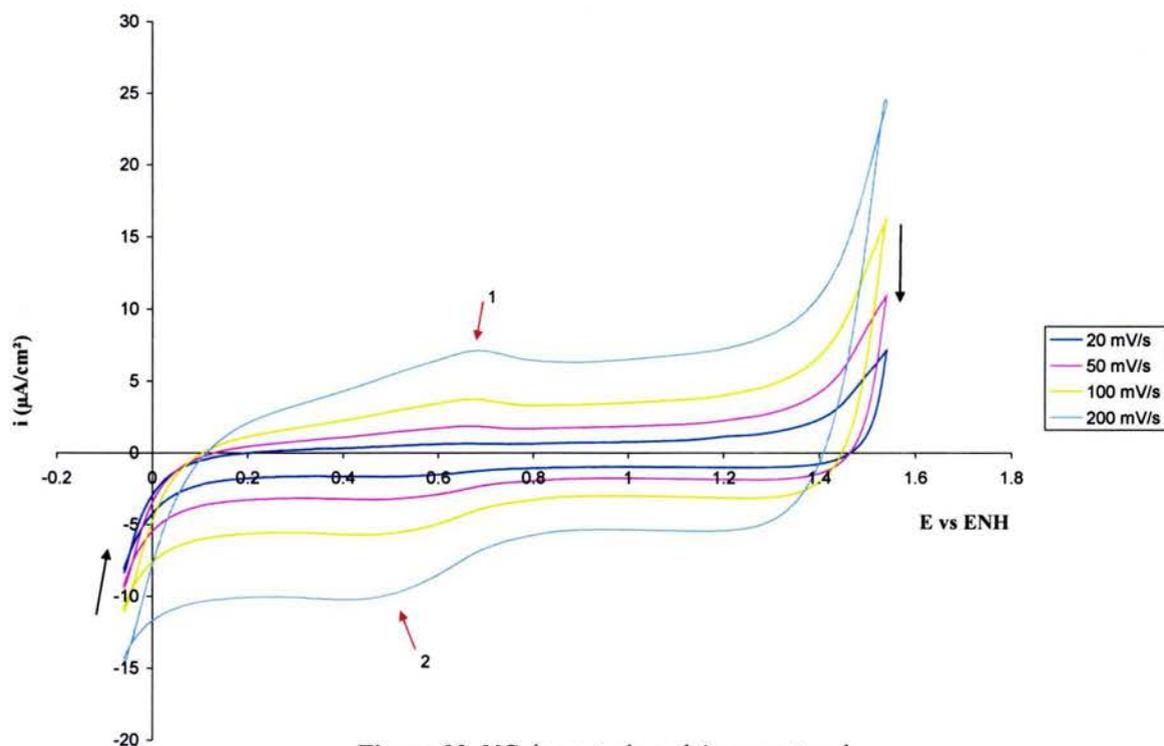


Figura 22. VC de pasta de carbón en metanol

En las gráficas de **pasta de carbón en ácido sulfúrico (Figura 21)** y en **metanol (Figura 22)** se pueden apreciar diferentes pares REDOX. El barrido comienza en -0.1 V llega hasta 1.6 V y regresa. El par REDOX 1-2 es el más representativo. Tiene un potencial inicial en 0.4 (dirección anódica) y 0.7 V (dirección catódica), y un potencial de pico de 0.7 V (1) y 0.55 V (2), estos picos indican la oxidación de compuestos o grupos funcionales que se encuentran en la superficie del electrodo (1), y la reducción correspondiente (2).

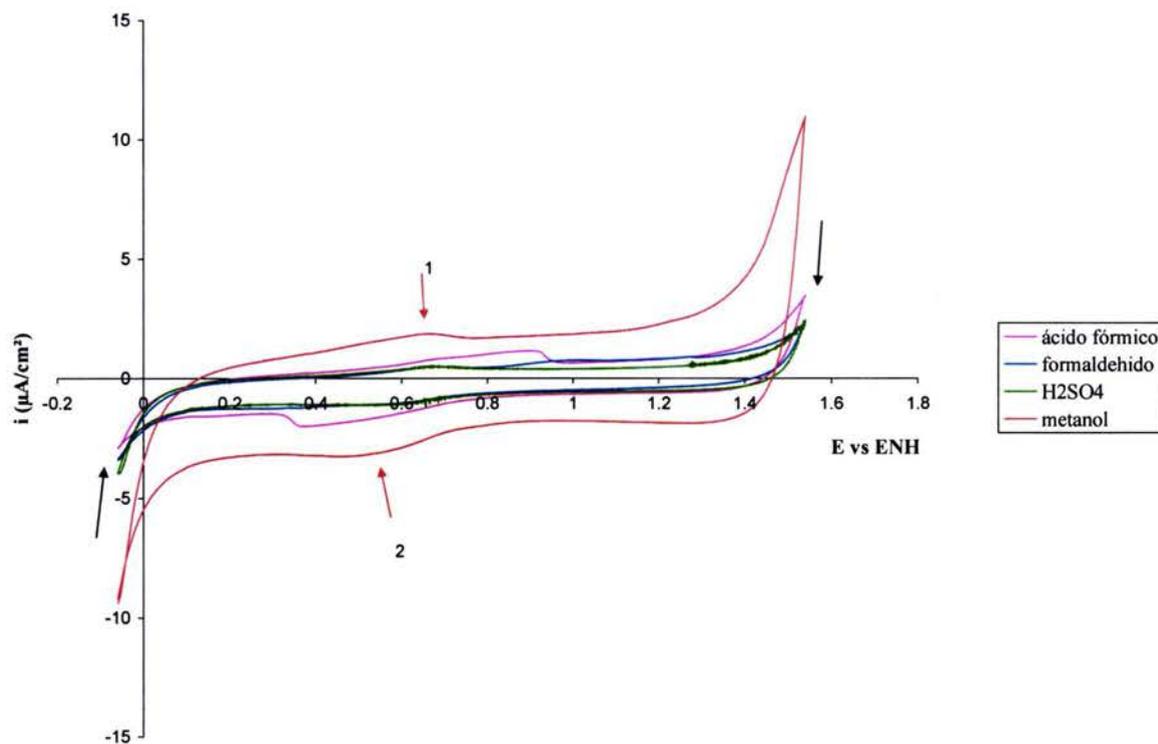


Fig. 23. VC de pasta de carbón en diferentes medios a una rapidez de barrido de 50 mV/s

En la figura 23, donde se muestra el comportamiento de la **pasta de carbón en los cuatro diferentes medios** estudiados a una rapidez de barrido de 50 mV/s, se puede apreciar que el metanol es el reactivo que presenta una mayor densidad de corriente. Otro punto de interés son los diferentes potenciales de pico que presenta. Los picos están desplazados uno con respecto del otro, esto se debe a que son diferentes especies las que se van oxidando a la largo del barrido. Lo más importante de estas gráficas es que demuestran la poca influencia que tiene la pasta de carbón en las reacciones, ya que como se puede observar, las densidades de corriente obtenidas son de apenas unos cuantos μA .

5.2.2. Carbón Vulcan

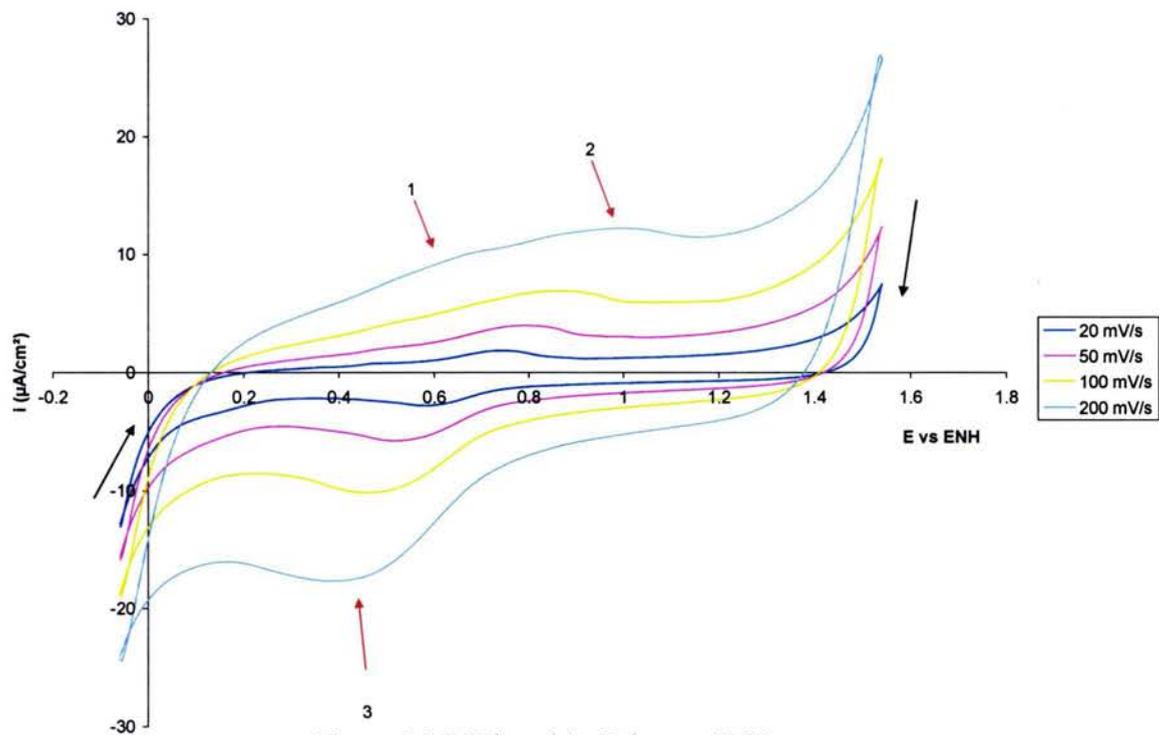


Figura 25. VC de carbón Vulcan en metanol

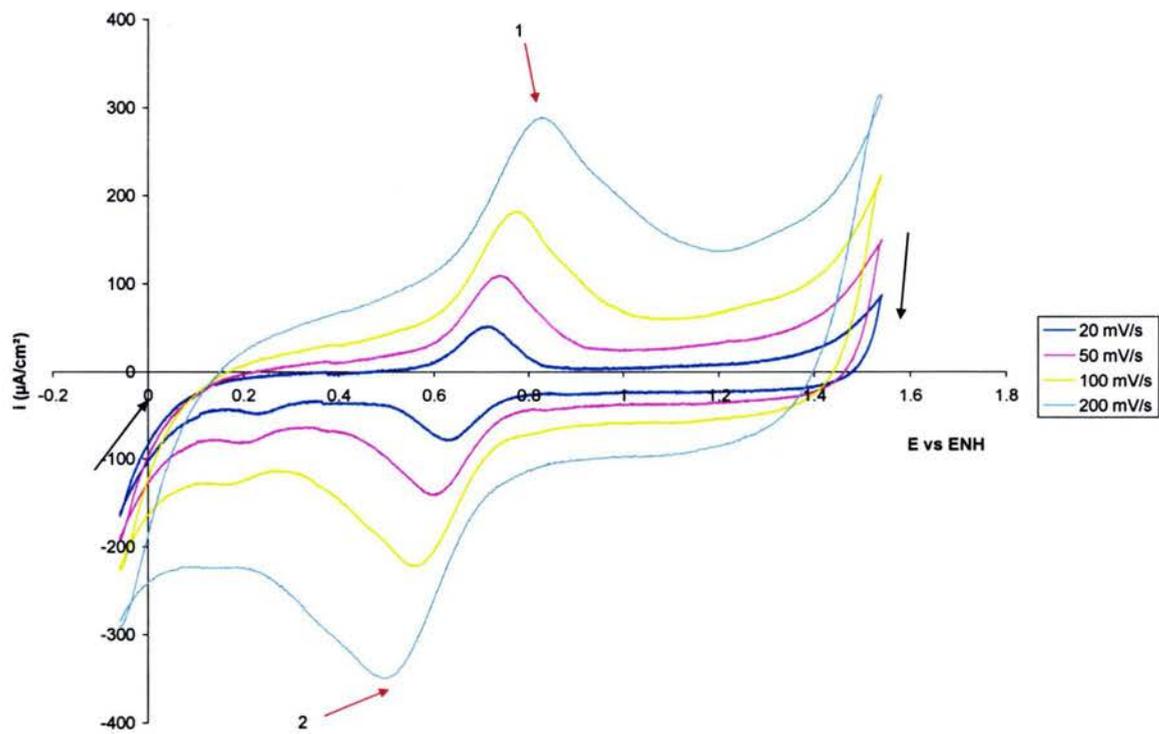


Figura 25. VC de carbón Vulcan en metanol

En las gráficas de **Vulcan en ácido sulfúrico (Figura 24)** y en **metanol (Figura 25)**, se pueden apreciar los mismos pares REDOX que los representativos en la pasta de carbón, estando ubicados, en el barrido de 20 mV/s, en 0.7 V en la oxidación y 0.62 V en la reducción y se desplazan hasta llegar a 0.8 V en la oxidación y 0.5 V en la reducción, pero esta vez con una mayor densidad de corriente. El barrido comienza en -0.1 V llega a 1.6 V y regresa para completar el ciclo. Cabe destacar que las densidades de corriente siguen siendo muy pequeñas.

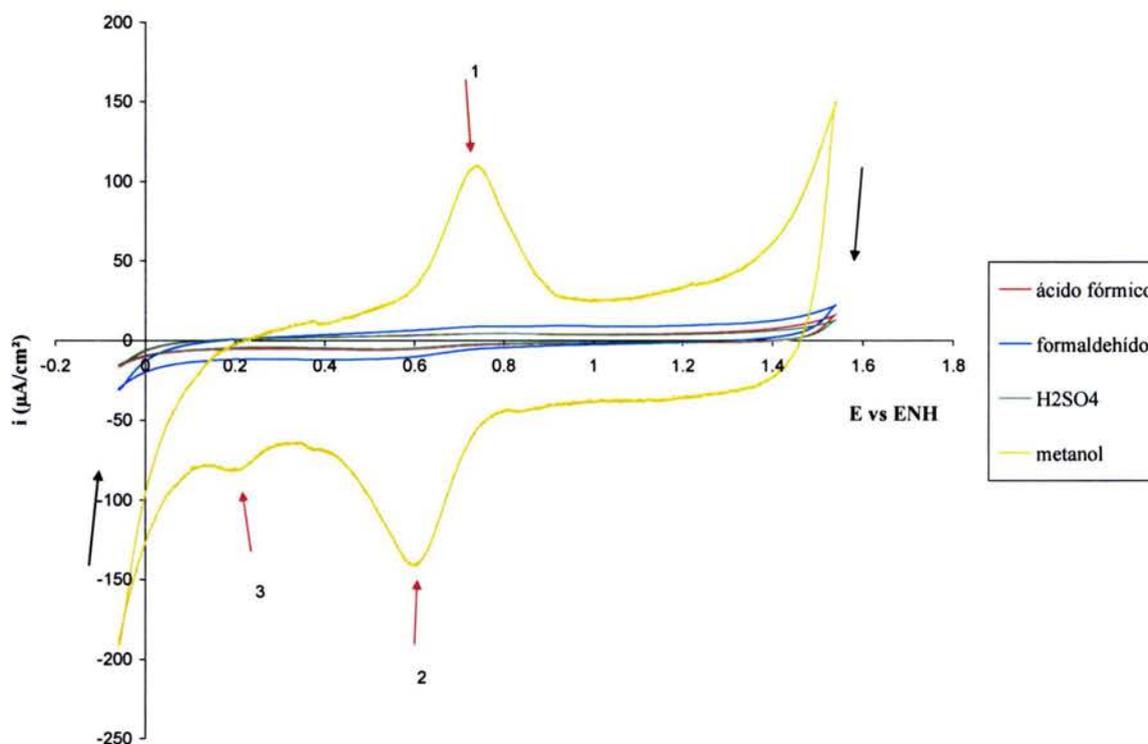


Figura 26. VC de carbón Vulcan en diferentes medios a una rapidez de barrido de 50 mV/s

En esta gráfica, donde se muestra la comparación del **carbón Vulcan en los diferentes medios (Figura 26)**, es notoria la alta densidad de corriente obtenida con el metanol a diferencia de los otros medios. El barrido comienza en -0.1 V, hasta 1.6 V y de regreso. Los potenciales de pico del par REDOX, que se encuentran en 0.7 V (oxidación, 1) y 0.6 V (reducción, 2), son similares a los presentados anteriormente. Con diferencia del punto 3 que muestra una reducción más de alguna especie adsorbida.

5.2.3. Tungsteno sobre carbón

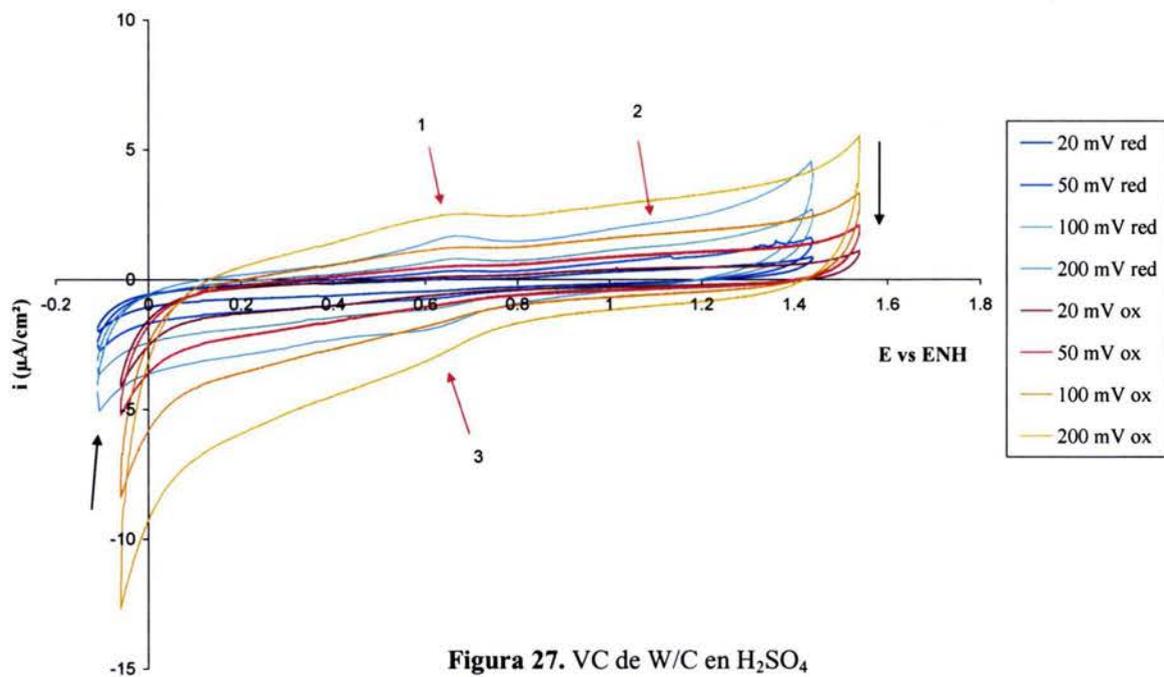
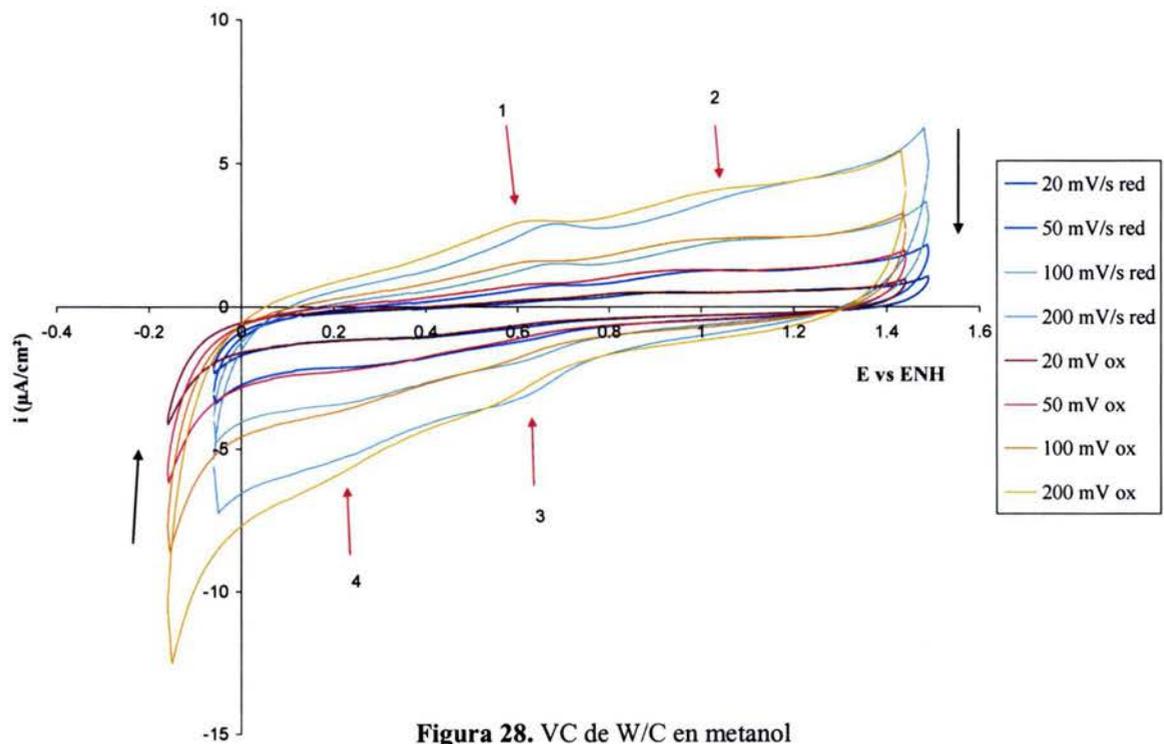
Figura 27. VC de W/C en H_2SO_4 

Figura 28. VC de W/C en metanol

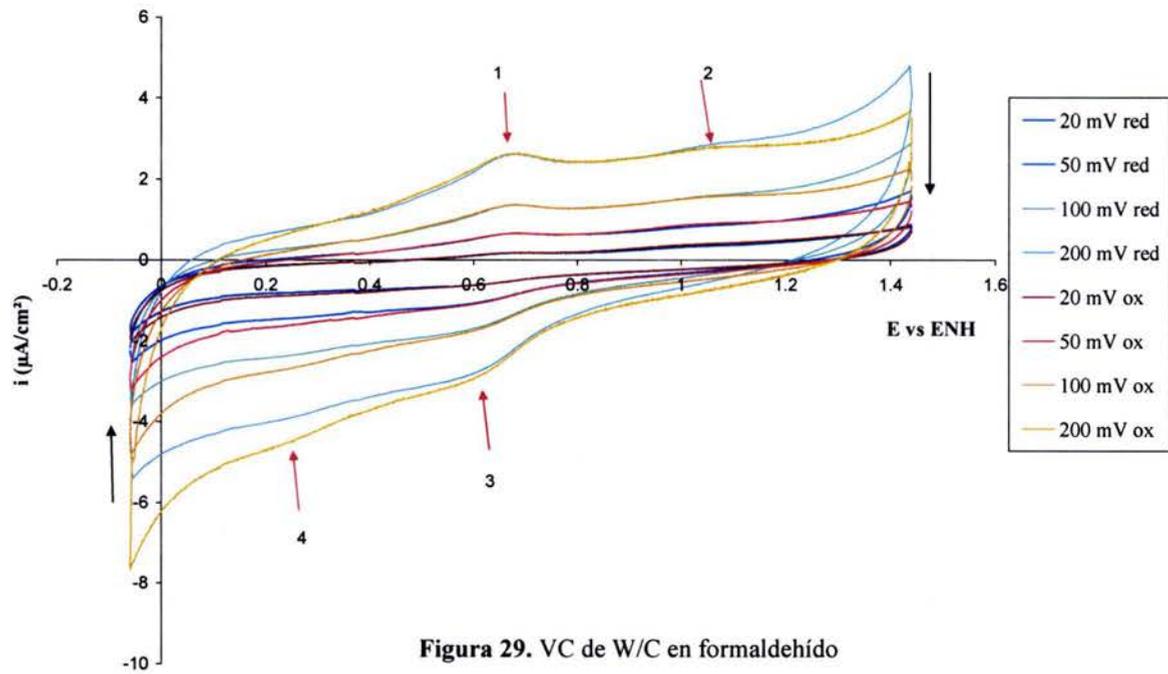


Figura 29. VC de W/C en formaldehído

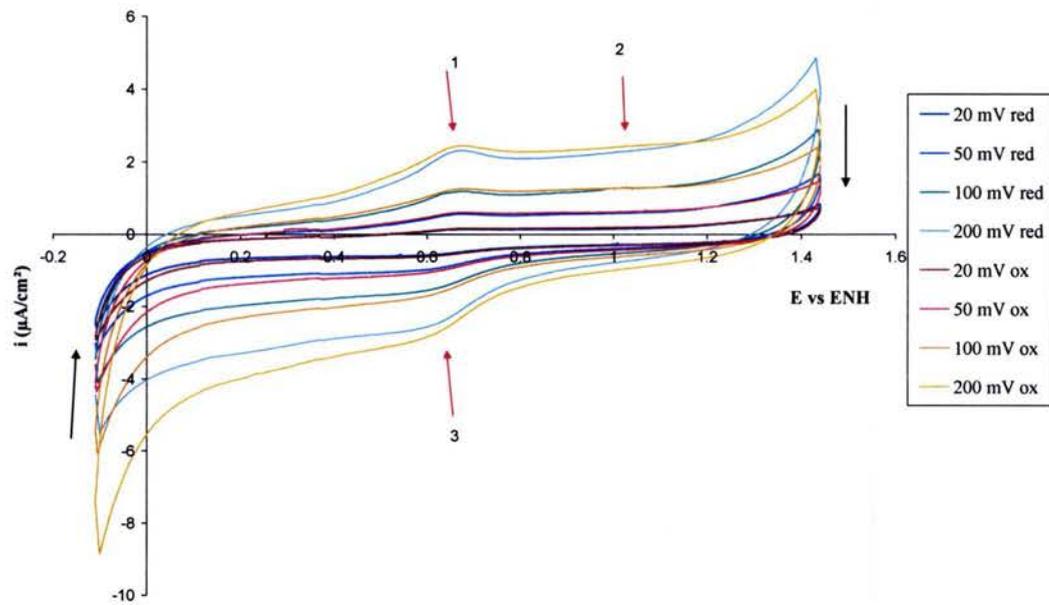


Figura 30. VC de W/C en ácido fórmico

Las gráficas de W/C en ácido sulfúrico (Figura 27), en metanol (Figura 28), en formaldehído (Figura 29), y en ácido fórmico (Figura 30), tuvieron un pretratamiento en oxidación (ox) o en reducción (red). Estos pretratamientos consisten en establecer un potencial fijo de reducción, en reducción: -0.1 V vs. ENH, o en oxidación 1.6 V vs. ENH, por un tiempo determinado, en este caso, 3 minutos antes de iniciar el barrido. Además, cuando hay pretratamiento en oxidación, los barridos, comienzan en el potencial más alto para dirigirse al menor y regresar. En estas gráficas se puede apreciar la oxidación y reducción de grupos funcionales en la superficie del electrodo (1 y 3) en los mismos potenciales (0.7 y 0.6 V, respectivamente) que en el carbón vulcan. Los barridos con tratamiento de reducción comienzan en -0.1 V hasta 1.6 V y regresan; los barridos de oxidación comienzan en 1.6 V hasta -0.1 V y de regreso. Los puntos 2 y 4 son atribuidos a la oxidación (2) y a la reducción (4) de especies de W. Es muy importante notar que el efecto catalítico del W por sí mismo, es prácticamente nulo, ya que como se puede observar las densidades de corriente son muy pequeñas como para ser relevantes. Cuando existe un pretratamiento en oxidación hay un evidente aumento en la densidad de corriente. Este efecto se produce en todos los casos.

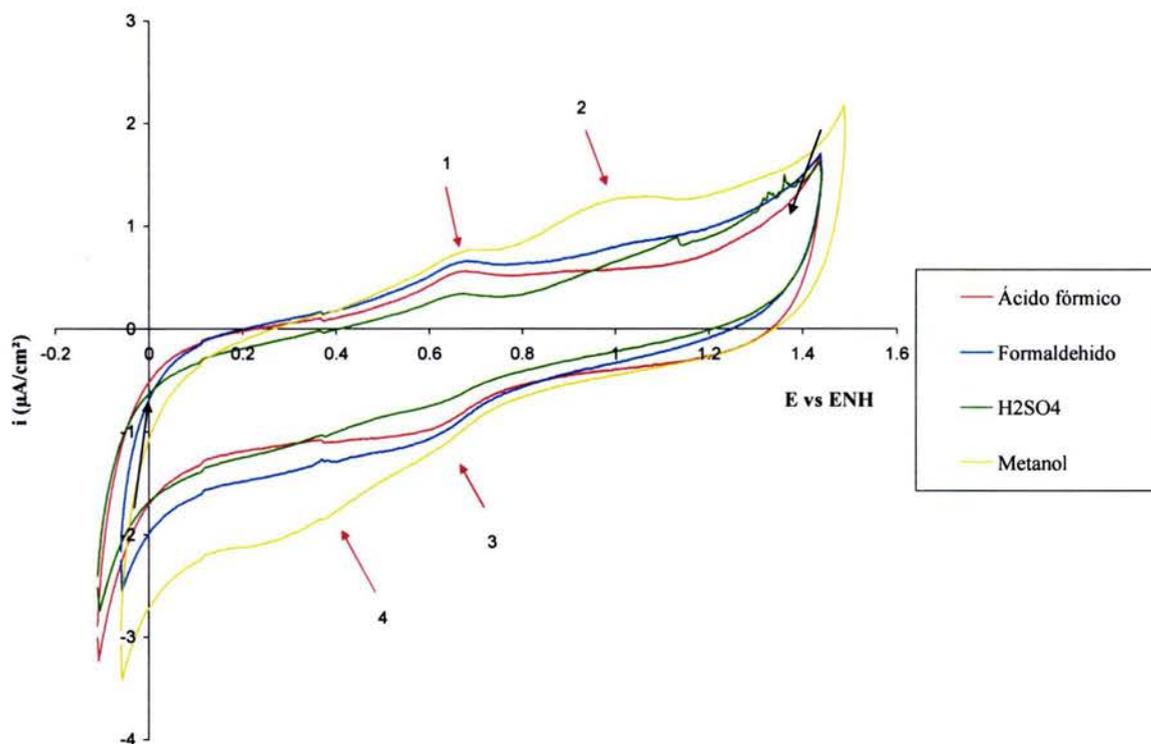


Figura 31. VC de W/C en diferentes medios a una rapidez de barrido de 50 mV/s

En la figura 31, se muestra el comportamiento del W/C en los diferentes medios a una rapidez de barrido de 50 mV/s. Los barridos comenzaron en -0.1 V vs. ENH hasta llegar a 1.6 V vs. ENH para regresar al punto inicial. Es importante notar la oxidación de compuestos de W (2) y su reducción (4). Así como los picos correspondientes a la oxidación (1) y reducción (3) de especies en la superficie del carbón. Es importante notar que el W por sí solo carece de actividad catalítica importante, ya que produce densidades de corriente muy bajas.

5.2.4. Platino sobre carbón

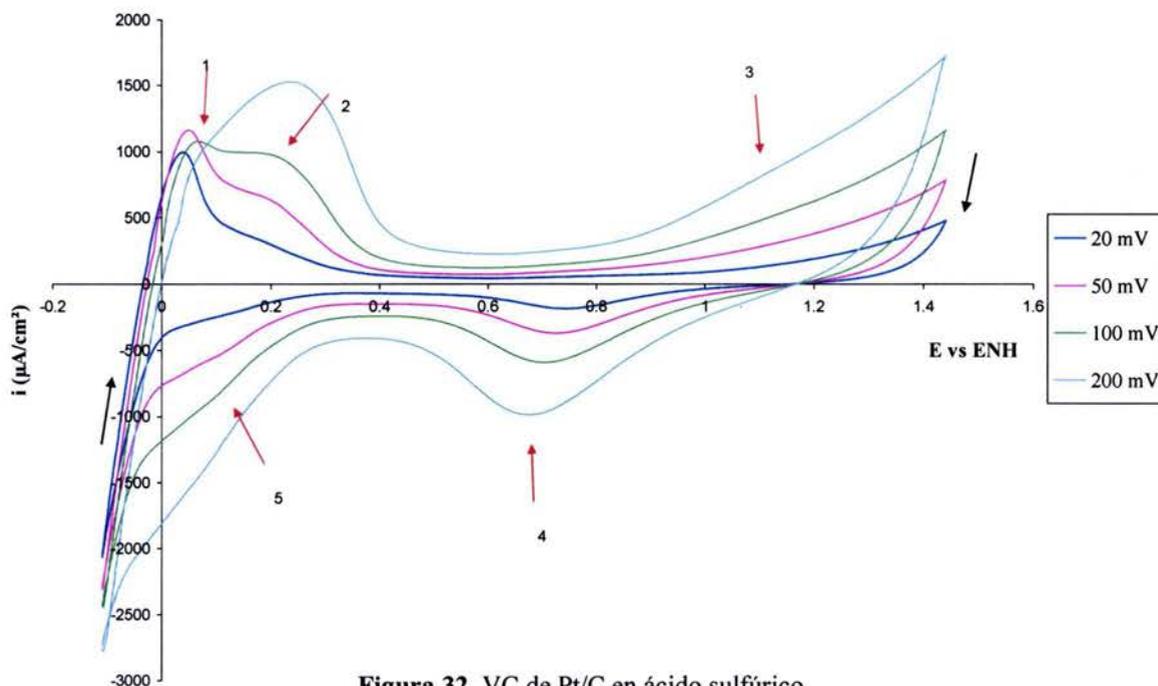


Figura 32. VC de Pt/C en ácido sulfúrico

Esta gráfica de **Pt/C en ácido sulfúrico (Figura 32)** muestra un clásico comportamiento de ácido sulfúrico con un catalizador de Pt. El barrido comienza en -0.1 V vs. ENH hacia valores positivos de potencial, hasta 1.4 V y de regreso hasta -0.1 V. Los puntos 1 y 2 se deben a la desorción de H^+ en el Pt. El punto 1 tiene un potencial inicial de -0.05 V y un potencial de pico de 0.05 V. El punto 2 se hace más notorio al ir aumentando la rapidez de barrido, comienza en 0.1 V y tiene un potencial pico en 0.2 V. Después del pico 2, a partir de 0.8 V, comienza la formación de óxidos de Pt (3). En 1.4 V hay formación de O_2 . Durante el barrido de regreso, en el punto 4 ocurre la reducción de los óxidos de Pt para tener de nuevo Pt(0). Esta reacción tiene un potencial inicial de 1 V y un potencial de pico de 0.7 V. Finalmente se alcanza el rango de adsorción de protones (5) que comienza en 0.2 V, tiene un potencial de pico en 0.1 V y precede a la descarga de H_2 .

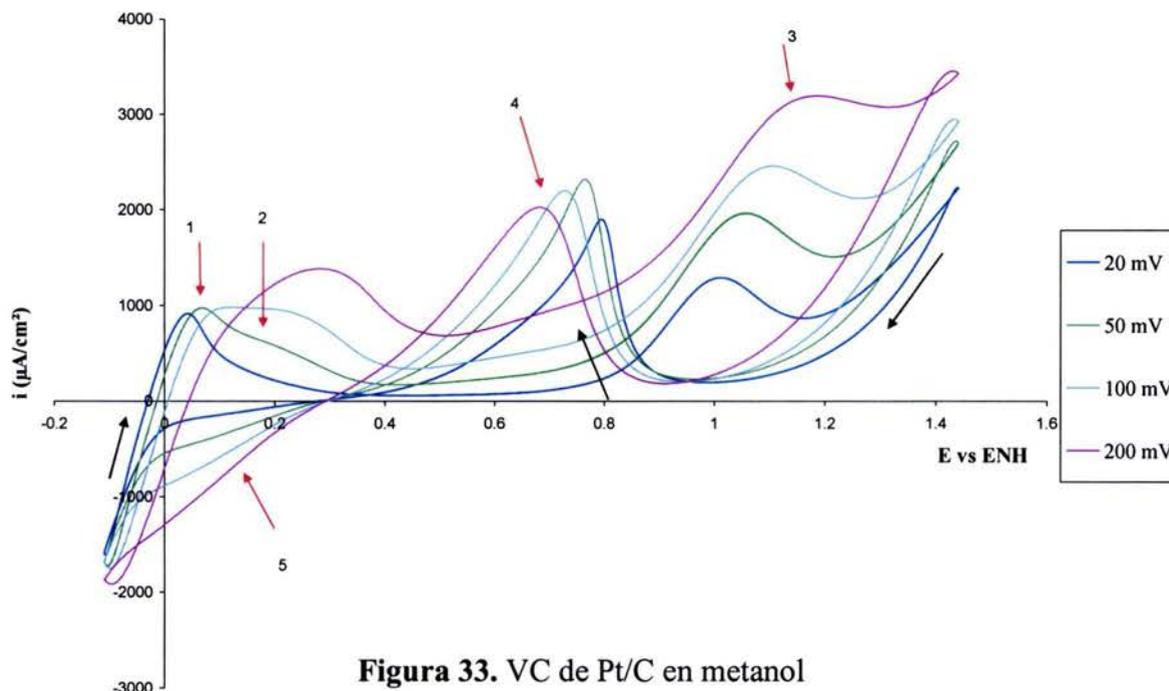


Figura 33. VC de Pt/C en metanol

En la gráfica de **Pt/C en metanol (Figura 33)** se puede apreciar el comportamiento típico del metanol, a diferentes potenciales, con un electrocatalizador a base de Pt. El barrido inicia en -0.1 V vs. ENH, hacia valores positivos de potencial hasta 1.4 V y de vuelta hasta -0.1 V. Se nota la desorción de H^+ en los puntos 1 y 2, el primero inicia en -0.01 V vs. ENH y tiene un potencial de pico de 0.05 V; y el segundo, tiene un potencial inicial de 0.1 V y uno de pico de 0.2 . Estos valores son muy similares a los obtenidos en el ácido sulfúrico. El siguiente pico (3), que tiene un potencial inicial de 0.8 V y un potencial de pico de 1.1 V, corresponde a la formación de óxidos de platino y a la oxidación inicial del metanol ($n \leq 3$). Siguiendo el barrido, el punto 4, que corresponde a la oxidación de intermediarios orgánicos adsorbidos, tiene un potencial inicial de 0.9 V y un potencial de pico de 0.7 V. Finalmente se muestra una adsorción de protones en el punto 5 que tiene un potencial inicial de 0.2 V y un potencial de pico de 0.1 V.

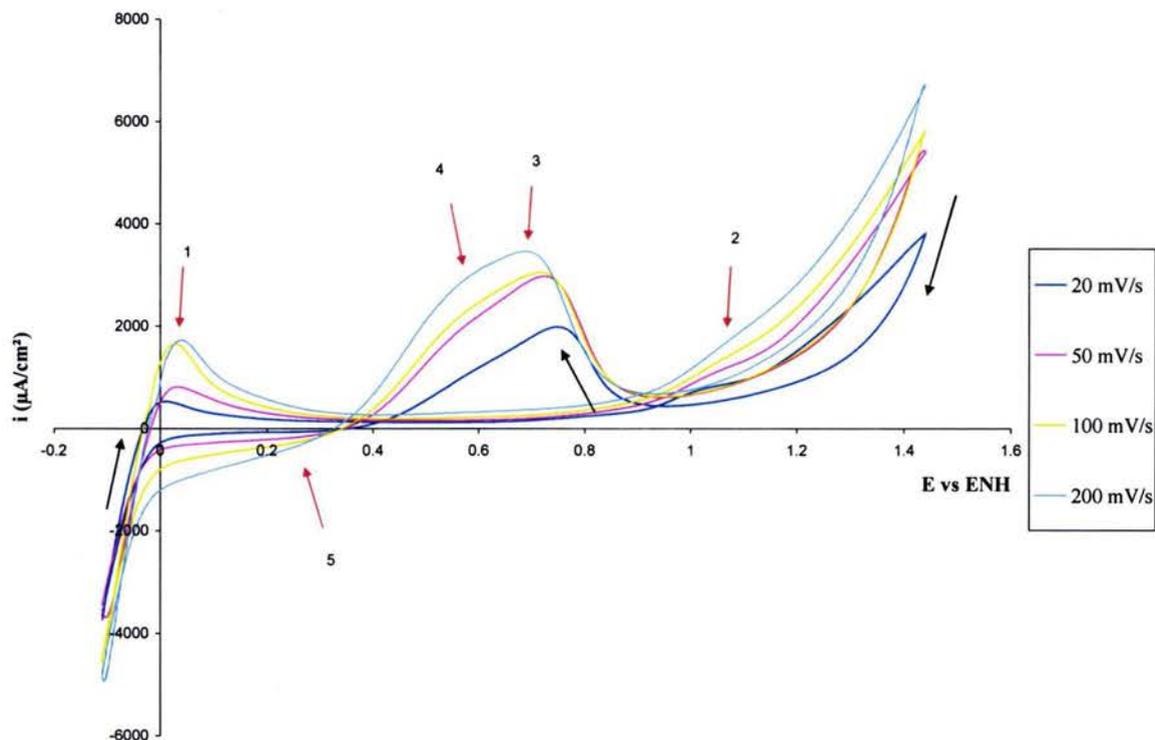
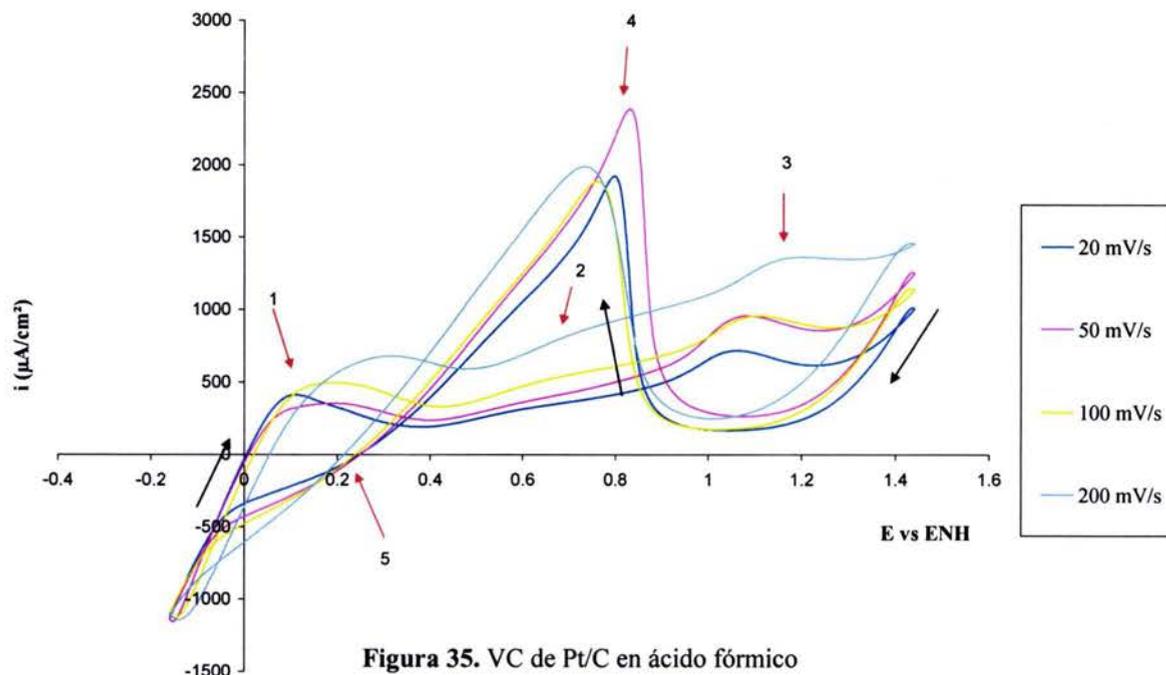


Figura 34. VC de Pt/C en formaldehído

En el **Pt/C en formaldehído (Figura 34)**, el barrido comienza en -0.1 V hasta 1.5 V y de regreso. Se observan los mismos puntos de desorción de protones (1), oxidación de especies orgánicas (2, 3 y 4) y adsorción de protones (5). Para el formaldehído se observa que la densidad de corriente en el pico de oxidación de regreso (3 y 4) es la más alta y que la relación de la primera oxidación (2) con los demás picos es mucho menor, de hecho es apenas perceptible, esto es debido al tipo de compuestos que se adsorben en el platino. Hay que resaltar la existencia de dos picos de oxidación (3 y 4) que comprueba la existencia de al menos dos etapas en la reacción de oxidación, en el barrido de regreso. Además la alta densidad de corriente se debe a la facilidad de obtener electrones de estos intermediarios adsorbidos.



En esta gráfica de **Pt/C en ácido fórmico (Figura 35)** el barrido comienza en -0.2 V, aumenta hasta 1.5 V y de regreso. Se pueden apreciar diferentes puntos característicos del sistema Pt, la desorción de protones (1) que ocurre entre los 0 y 0.3 V (dependiendo de la rapidez de barrido, ya que entre mayor sea la rapidez de barrido, más se atenúan las curvas). En el punto 2 comienza la oxidación de compuestos orgánicos. El punto 3 corresponde también a la oxidación de compuestos orgánicos durante el barrido de ida que ocurre entre 1 y 1.2 V. Hay una segunda oxidación cuando se va a completar el ciclo (4) que muestra la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos en el barrido de ida y resulta una alta densidad de corriente, debido a que se alcanza a producir CO_2 que se desorbe muy fácilmente en la superficie del platino. La adsorción de protones (5) ocurre en 0.2 V. Todo esto ocurre, como se había mencionado anteriormente, por la capacidad de adsorción de especies orgánicas sobre la superficie del platino.

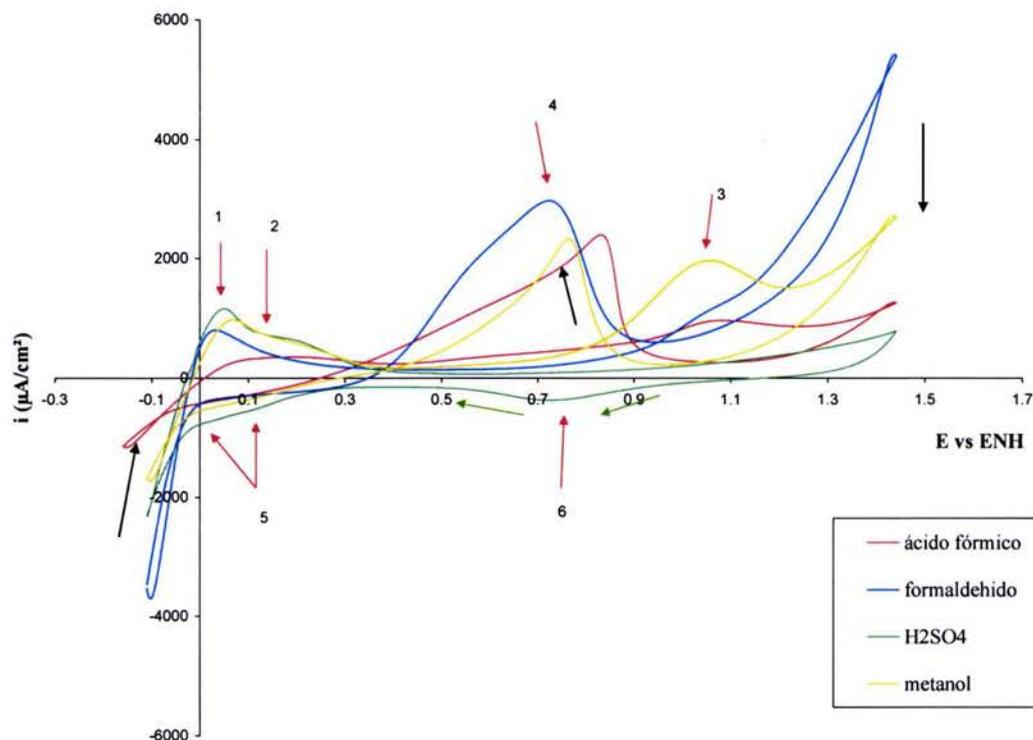


Figura 36. VC de Pt/C en diferentes medios. Rapidez de barrido de 50 mV/s

En esta gráfica de **Pt/C en diferentes medios (Figura 30)** se pueden apreciar perfectamente las diferencias entre un electrolito y otro. Los barridos inician en -0.1 V, el potencial aumenta hasta 1.5 V y de regreso. Se notan claramente la desorción de protones (1) y (2) excepto en el ácido fórmico, que no presenta un pico. La oxidación inicial de compuestos orgánicos (3), tiene un pico mucho más representativo en el metanol. La oxidación (4) de compuestos adsorbidos durante el barrido de ida, que tiene un pico mayor en el formaldehído, debido a la facilidad de obtener electrones de esta reacción, así como a la facilidad de adsorber los compuestos generados en la superficie del Pt. La reducción que ocurre en los electrolitos no orgánicos (6) que es característico de este tipo de curvas; y, por último, la adsorción de protones de la superficie del Pt (5) para poder finalmente, producir hidrógeno.

5.2.5. Pt-W/C 2080

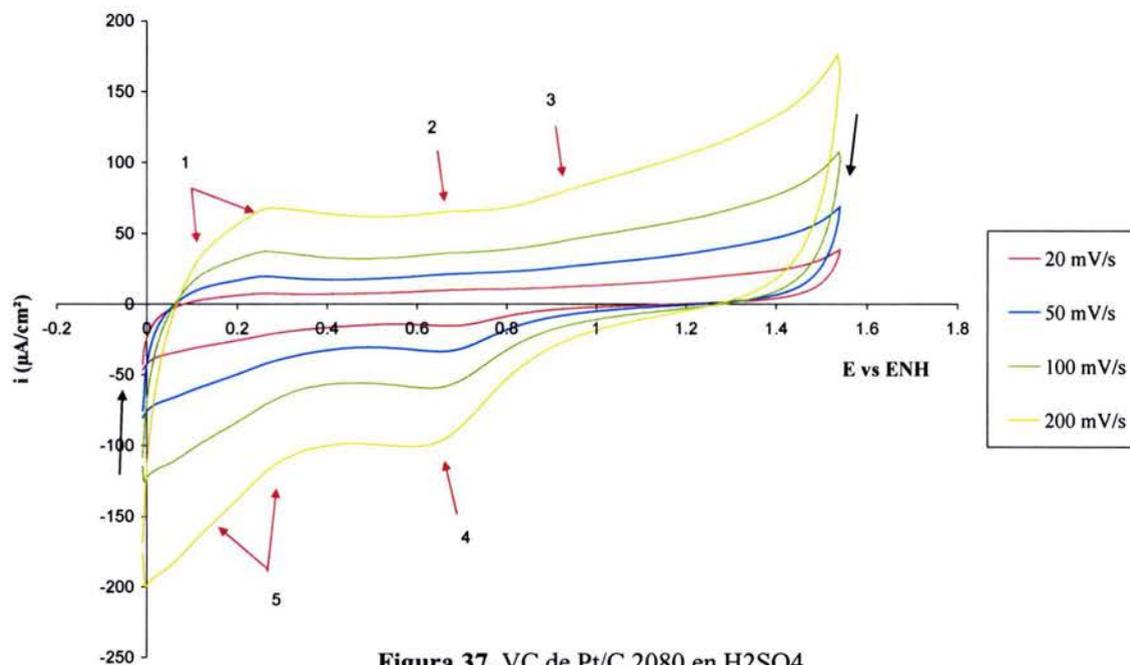
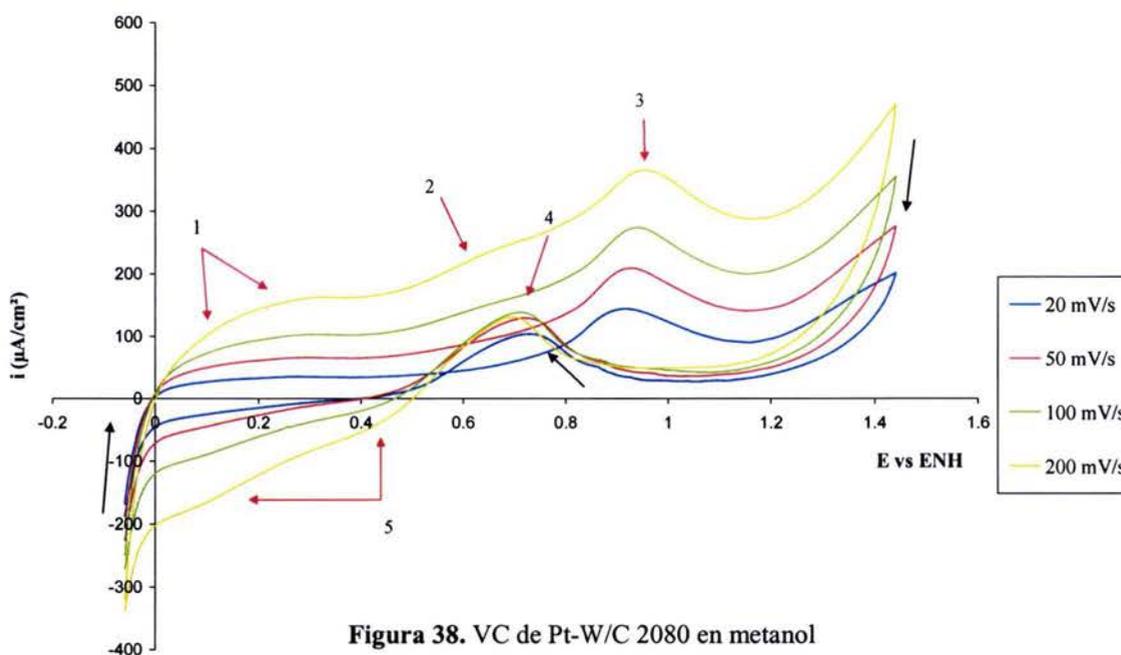
Figura 37. VC de Pt/C 2080 en H₂SO₄

Figura 38. VC de Pt-W/C 2080 en metanol

En las figuras 37 (H_2SO_4) y 38 (metanol), donde se muestran los resultados del catalizador **Pt-W/C con una concentración de 20 % Pt y 80 % W**, se notan prácticamente los mismos puntos de interés que en el Pt/C, pero con la gran diferencia de que se modifica y atenúa el rango de desorción de protones (1) y el rango de adsorción de protones (5) es menos acentuado. Los barridos en H_2SO_4 comienzan en 0 V vs. ENH hacia potenciales de oxidación, hasta 1.5 V. Mientras que los barridos en metanol comienzan en 0.1 V vs. ENH hacia oxidación hasta 1.4 V vs. ENH. También se nota una clara disminución en la densidad de corriente con respecto a la del Pt. Se alcanzan a ver otros picos (2), además de los mencionados anteriormente, debido a que el W tiende a formar óxidos de diferente índole y complejos con los compuestos orgánicos y el Pt.

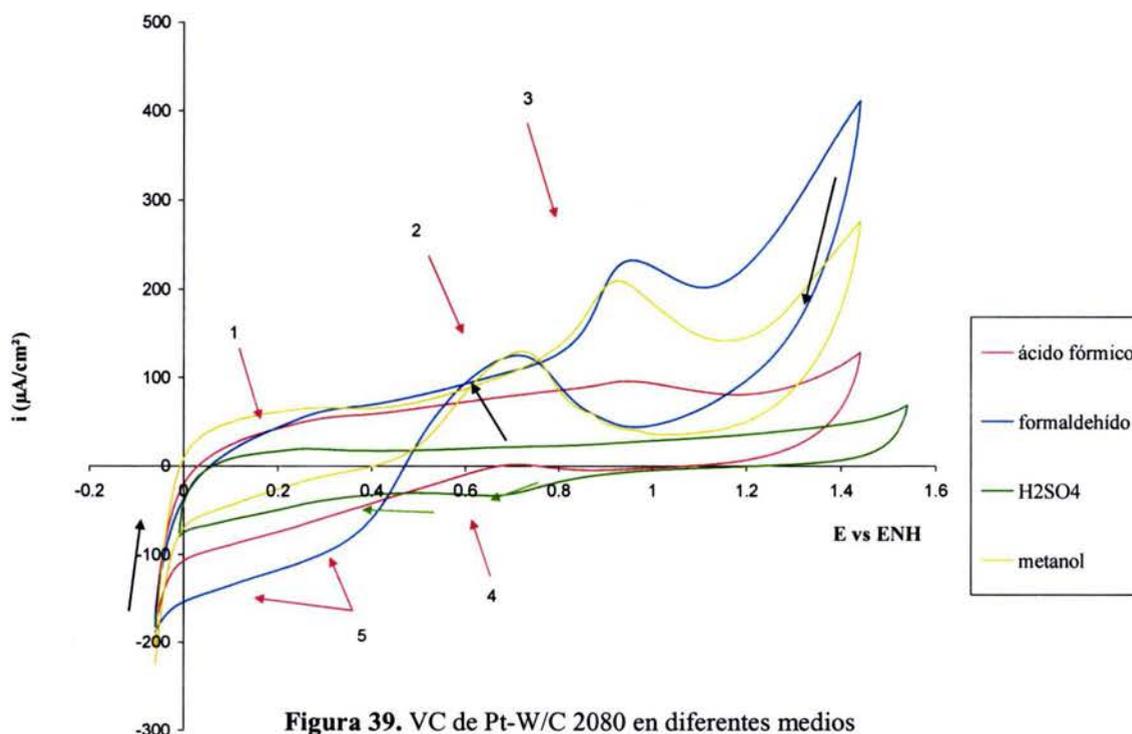


Figura 39. VC de Pt-W/C 2080 en diferentes medios

En la figura 39 donde se muestra la VC de **Pt-W/C con una concentración de 20 % Pt y 80 % W, en diferentes medios**, se nota la similitud que tiene el comportamiento de estas curvas con las del Pt. El barrido inicia en -0.1 V vs. ENH hacia oxidación hasta 1.5 V vs. ENH. El rango de desorción de protones (1) resulta modificado, lo que produce una

amortiguación en el rango de adsorción de protones (5). En el metanol, los picos son más pronunciados que en los demás medios, pero es el que muestra el mayor efecto del W en el rango de desorción-adsorción de protones. El medio en el que se presentan los picos más pronunciados es el metanol. El punto 4 indica la reducción de Pt (II), a diferencia de la oxidación (2) que sufren los compuestos orgánicos. Las flechas verdes indican la dirección del barrido. El otro punto a remarcar es la baja densidad de corriente producida, en comparación con la que produce el Pt (figura 36). En ácido fórmico, la forma del voltamperograma es parecida a las obtenidas con los materiales de tungsteno sin platino (figuras 23 a 28).

5.2.6. Pt-W/C 5050

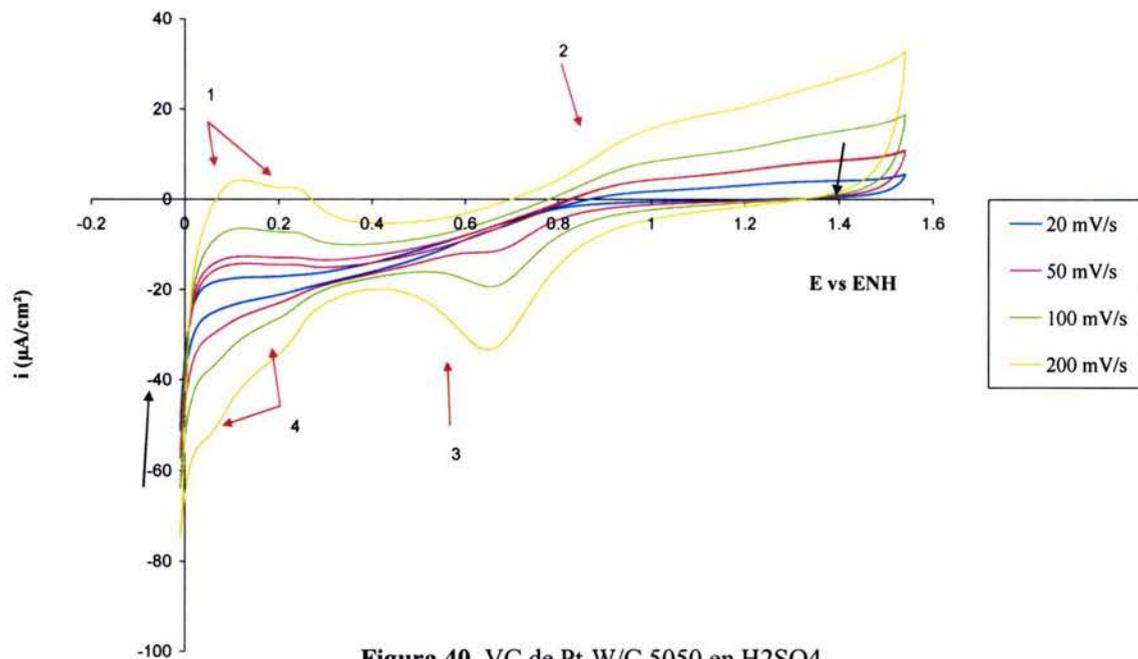
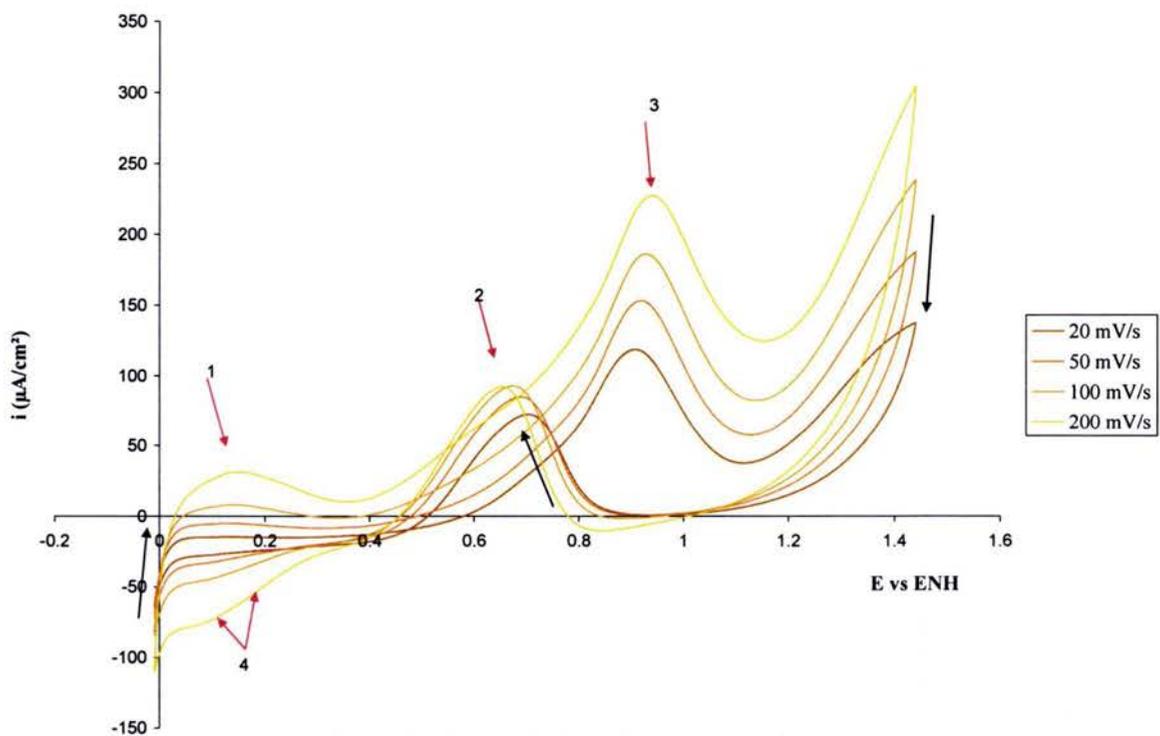
Figura 40. VC de Pt-W/C 5050 en H₂SO₄

Figura 41. VC de Pt-W/C 5050 en metanol

En las figuras 40, H₂SO₄ y 41, metanol de Pt-W/C 50-50 se observa un comportamiento similar al del Pt/C, pero con una densidad de corriente menor. El barrido inicia en 0 V vs. ENH hacia oxidación, hasta 1.4 V vs. ENH. A diferencia del catalizador de Pt-W/C 20% y 80% respectivamente, este catalizador con 50 % de Pt y 50 % de W muestra rangos de adsorción y de desorción de protones. Añadido a esto, los picos de corriente son más pronunciados, pero con una densidad de corriente menor.

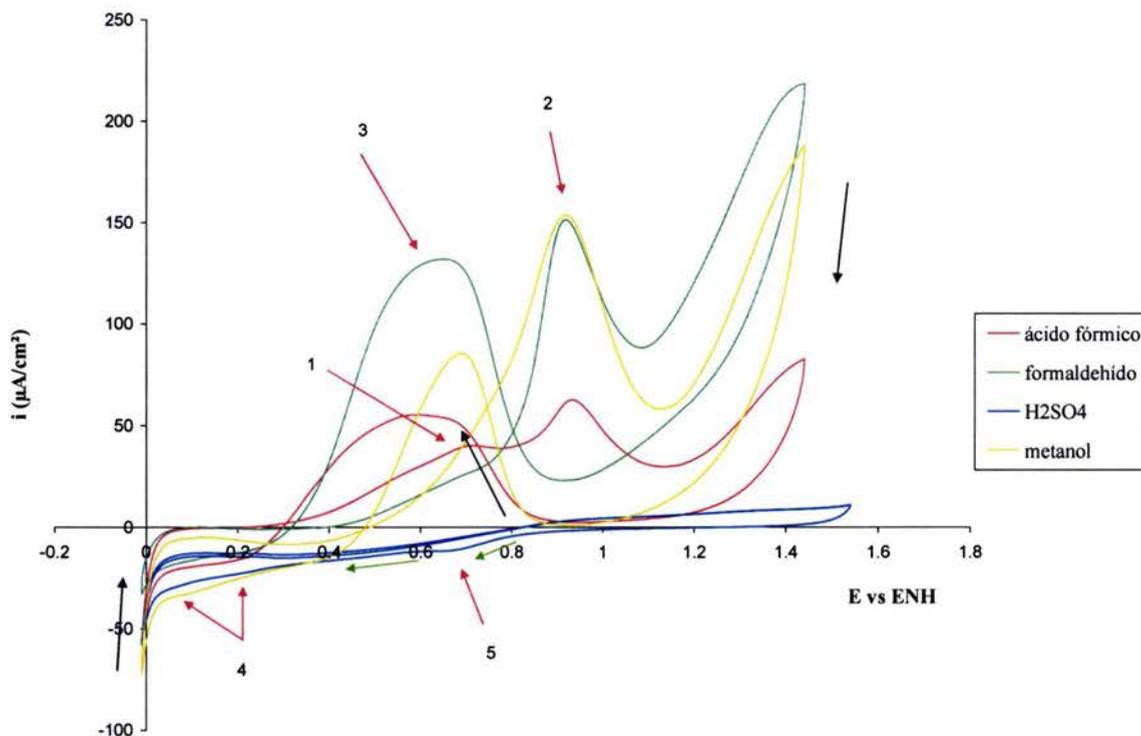


Figura 42. VC de Pt-W/C 5050 en diferentes medios

En esta gráfica de **Pt-W/C con una concentración de Pt del 50 % y de W del 50% en los 4 diferentes medios (Figura 42)**, se aprecia que el comportamiento con menor densidad de corriente es el del ácido sulfúrico y el de mayor corriente es el del formaldehído. Los picos son característicos de un catalizador de Pt, a excepción de los rangos de adsorción y desorción de protones que prácticamente desaparecen.

5.2.7. Pt-W/C 8020

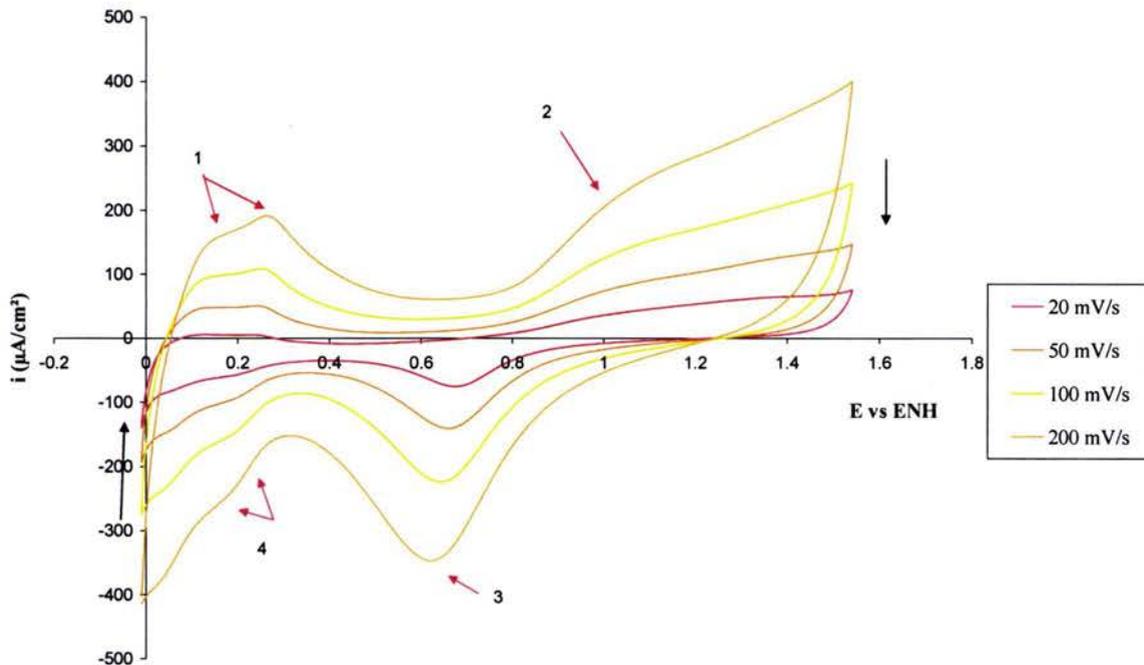


Figura 43. VC de Pt-W/C 8020 en ácido sulfúrico

La figura 43 donde se presenta la VC del catalizador de **Pt-W/C con una concentración de 80 % de Pt y 20 % de W en H_2SO_4** , tiene, como las anteriores, una gran similitud con la gráfica de Pt/C en el respectivo medio. El barrido inicia en 0 V vs. ENH, hacia oxidación, hasta 1.5 V vs. ENH y de regreso. En esta figura, se alcanza a ver la desorción de protones (1), que tiene un potencial inicial en 0.1 V vs. ENH, y dos potenciales de pico de 0.15 y 0.25 V vs. ENH, respectivamente; la diferencia radica en que en el Pt/C la mayor densidad de corriente se observa en el primer pico y se observa en el Pt-W/C la tiene el segundo. La densidad de corriente es menor en el Pt-W/C. El punto 3, que tiene un potencial inicial hacia reducción de 0.9 V vs. ENH y un potencial de pico de 0.6 V vs. ENH, es mayor, proporcionalmente, al de Pt/C. El punto 4 de adsorción es muy similar a la del Pt/C y antecede a la producción de hidrógeno.

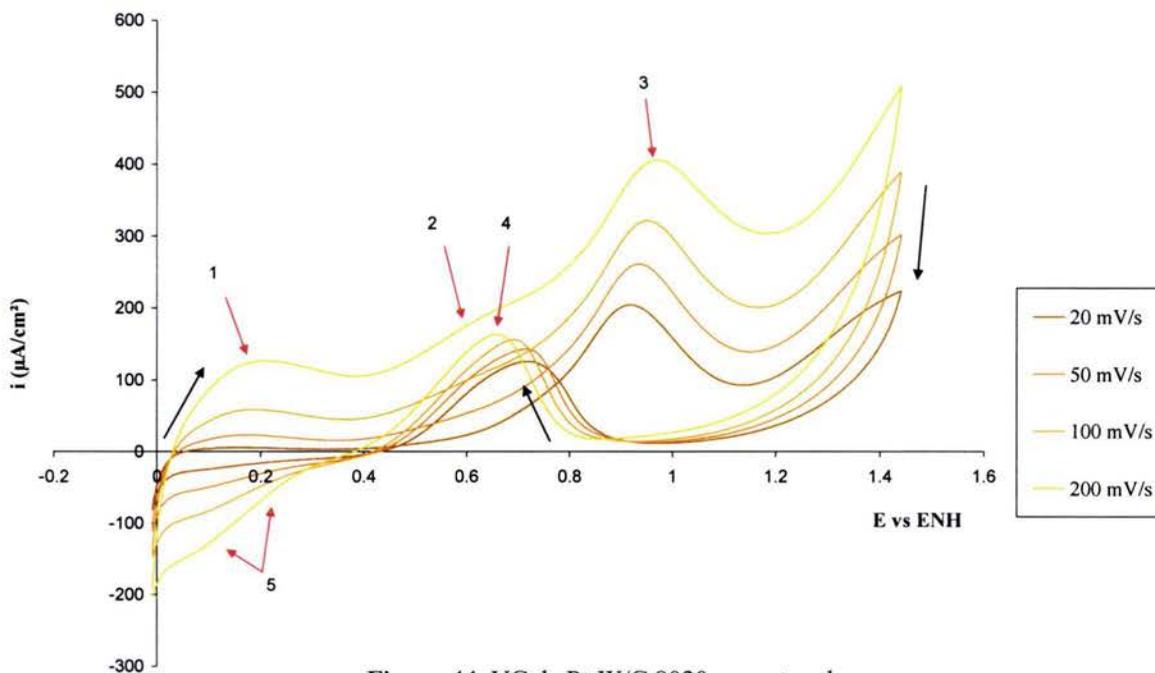


Figura 44. VC de Pt-W/C 8020 en metanol

En la figura 44 donde se muestran los resultados obtenidos con el catalizador de Pt-W/C, con una concentración de 80 % Pt y 20 % W, en metanol, se pueden apreciar los picos característicos del sistema Pt. El barrido inicia en 0 V vs. ENH, hacia oxidación, hasta 1.4 V vs. ENH y de regreso. Presenta los mismos puntos que el Pt/C, pero distribuidos de manera diferente. La densidad de corriente es menor y los picos son menos pronunciados. El rango de desorción de protones (1) se ve afectado, a pesar de que el rango de adsorción de protones (4) es más parecido al del Pt, que en la anterior. En el rango 2 hay una primera adsorción y oxidación de compuestos orgánicos en el platino. El rango 2 tiene un potencial inicial de 0.5 V vs. ENH y un potencial de pico de 0.6 V vs. ENH. Mientras que el punto 3 tiene un potencial inicial de 0.8 V vs. ENH y un potencial de pico de 0.9 V vs. ENH. De regreso hacia reducción en el punto 4, que tiene un potencial inicial de 0.9 V vs. ENH y un potencial de pico de 0.7 V vs. ENH, es donde se oxidan los compuestos adsorbidos por el Pt, que no fueron totalmente oxidados en el barrido hacia potenciales positivos.

8

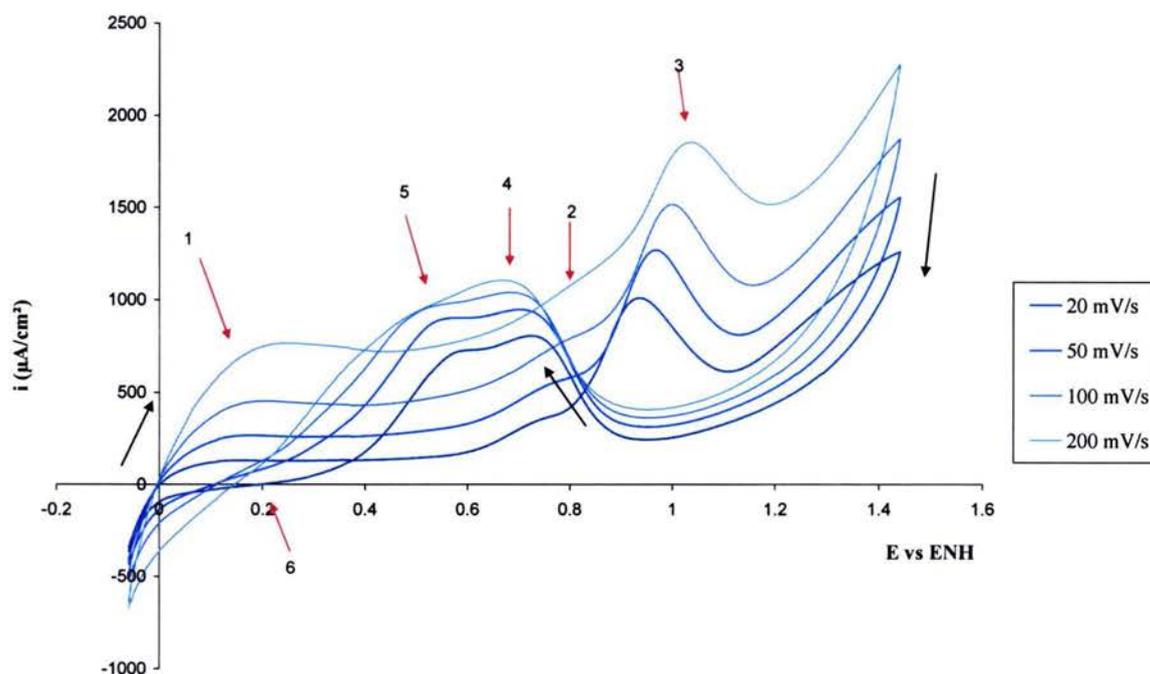


Figura 45. VC de Pt-W/C 8020 en formaldehído

En esta gráfica donde se muestra la VC del catalizador a base de **Pt-W/C con una concentración de 80 % Pt y 20 % W (Figura 45)**, se presenta también una gran similitud con el Pt/C. El barrido comienza en -0.1 V vs. ENH, hacia oxidación, hasta 1.4 V vs. ENH y de regreso. Existen varias diferencias entre las curvas de este catalizador y el de Pt/C, ya que cambia la forma del rango de desorción de protones (1). En el rango 2 hay una primera adsorción y oxidación de compuestos orgánicos en el Pt previa a la oxidación que ocurre en 3. También hay dos potenciales de pico en la oxidación en el barrido de regreso, que tienen un potencial inicial hacia reducción de 0.85 V vs. ENH y dos potenciales de pico en 0.75 V vs. ENH (4) y el otro en 0.55 V vs. ENH (5), lo que implica que existen otros intermediarios que se oxidan a diferentes potenciales. El rango de adsorción de protones (6), que antecede a la descarga de hidrógeno, se parece más a la presentada por el Pt/C. Esto es por la mayor concentración de Pt en el catalizador.

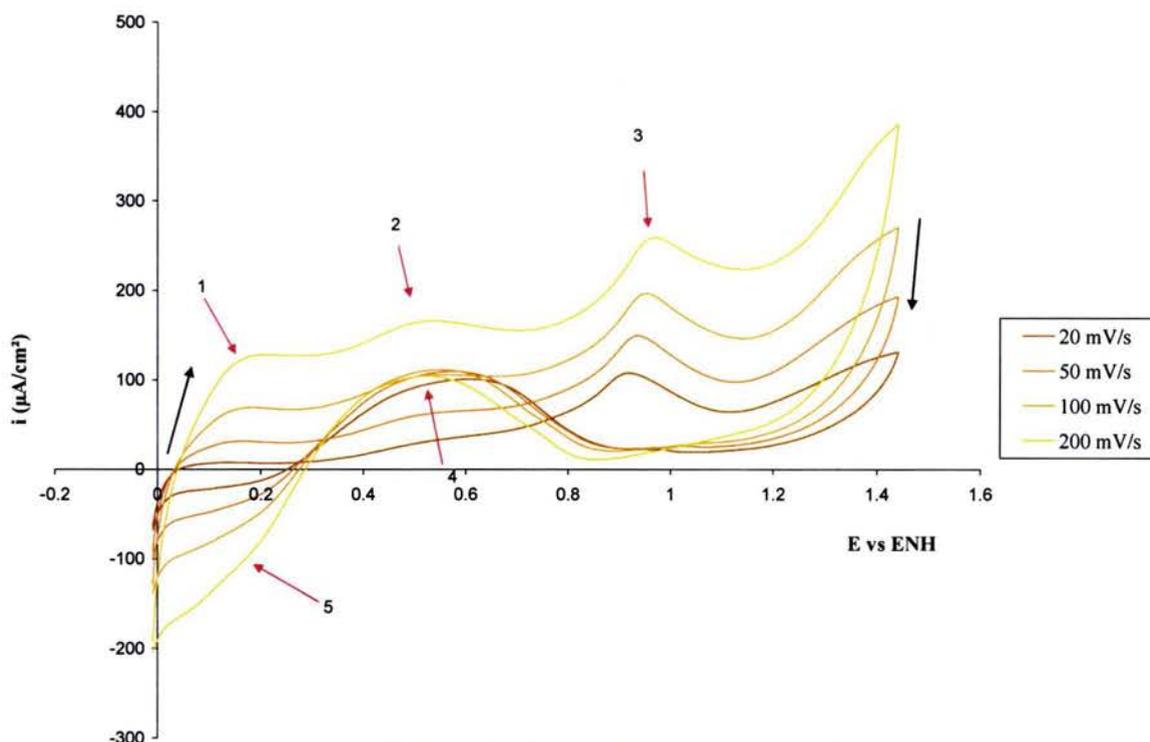


Figura 46. VC de Pt-W/C 8020 en ácido fórmico

En la figura 46 donde se muestran los resultados obtenidos con el catalizador a base de **Pt-W/C con una concentración de 80 % Pt y 20 % W en ácido fórmico**, se notan los picos característicos de un sistema de Pt. El barrido comienza en los 0 V vs. ENH, el potencial aumenta hasta 1.4 V vs. ENH y de regreso. La gran diferencia que existe entre este sistema y el de Pt/C es que existe un potencial de pico (2) en 0.5 V vs. ENH, con un potencial inicial de 0.4 V vs. ENH que indica la oxidación de algún intermediario previo a la oxidación principal del compuesto orgánico (3) con un potencial inicial de 0.9 V vs. ENH y uno de pico de alrededor 1 vs. ENH. Este pico es similar al pico 3 que se presenta en el sistema de Pt/C, pero con un potencial menor. El rango de desorción de protones se ve modificado por la presencia de W. El punto 4, que tiene un potencial inicial de 0.8 V vs. ENH, y uno de pico de 0.55 V vs. ENH, representa la oxidación de los compuestos adsorbidos durante el barrido de ida. Enseguida ocurren la adsorción de protones (5) y la descarga de hidrógeno. Estos picos son menores a los presentados en el Pt/C, pero tienen una densidad de corriente mayor que los otros catalizadores formulados con Pt y W.

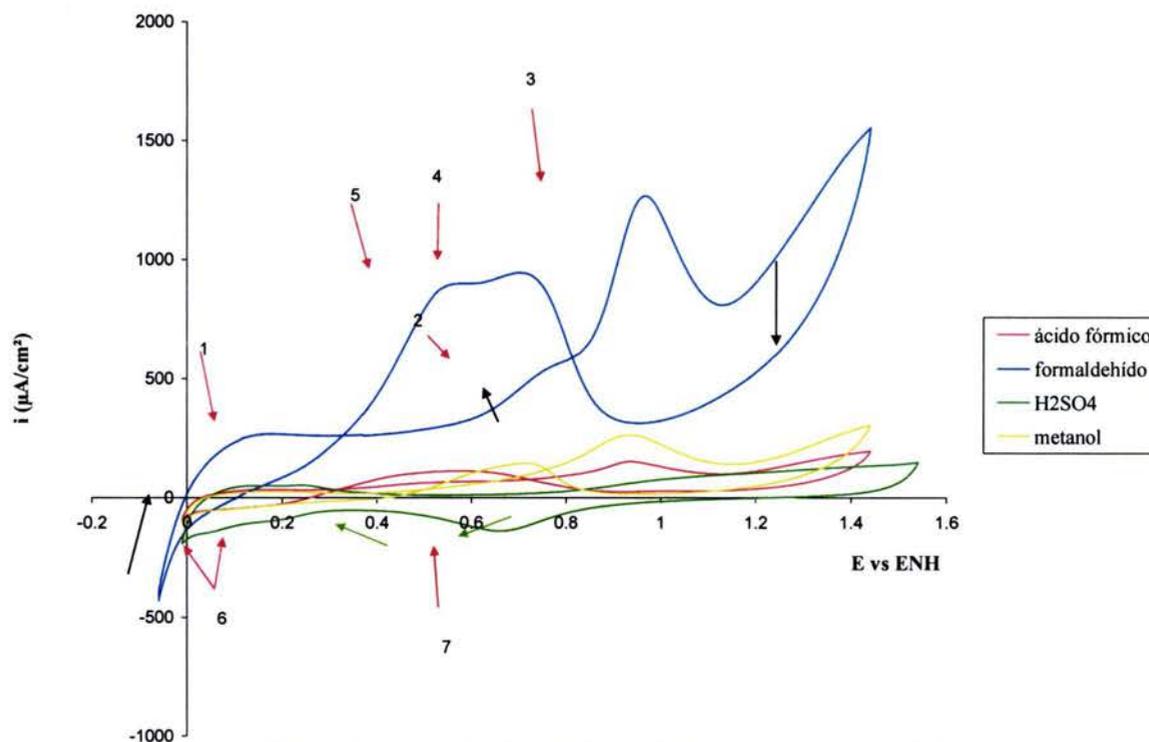
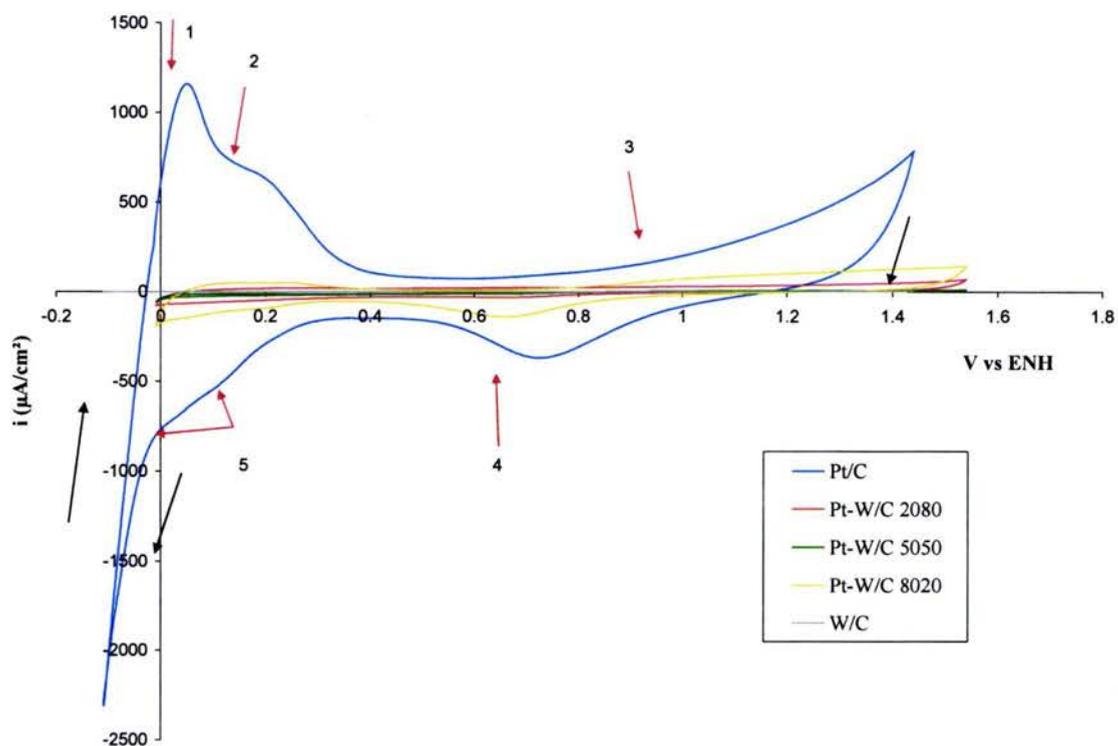
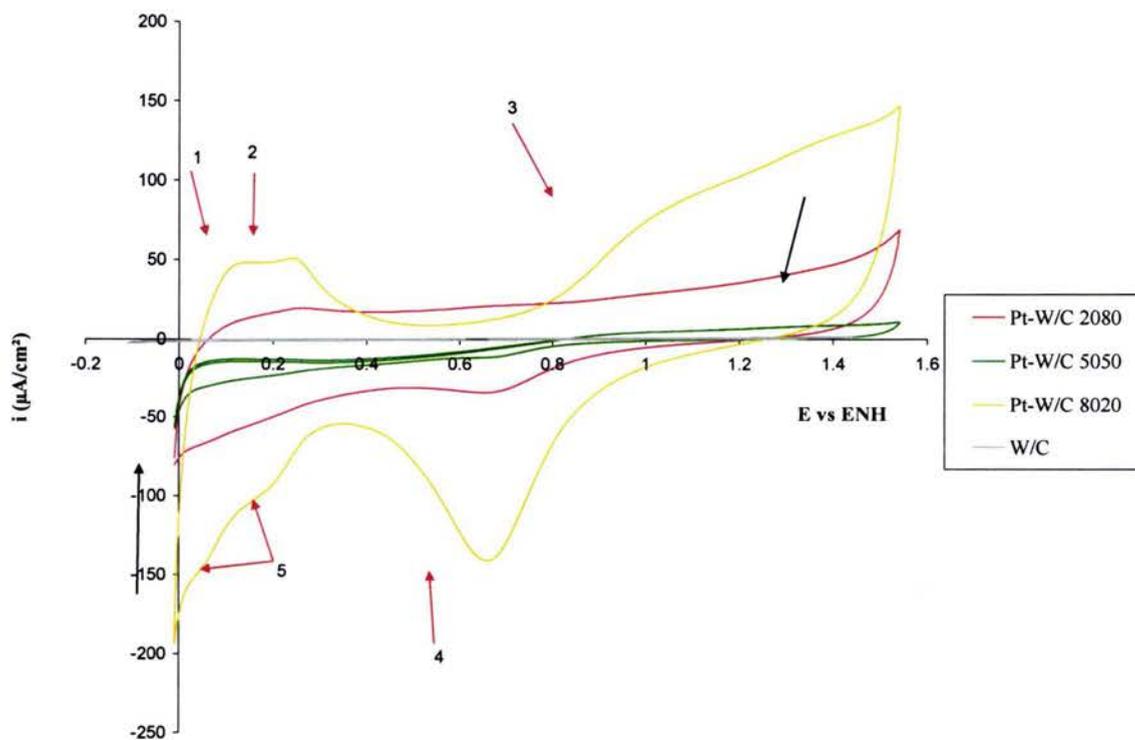


Figura 47. VC de Pt-W/C 8020 en diferentes medios a 50 mV/s

En la figura 47 donde se muestran los resultados obtenidos con el **catalizador de Pt-W/C con una concentración de 80 % Pt y 20 % W en los 4 medios estudiados**, se nota la diferencia de densidades de corriente entre uno y otro medio. Los barridos inician en -0.1 V vs. ENH, hacia oxidación, hasta 1.5 V vs. ENH y de regreso. Los potenciales de pico que son similares, son los que se encuentran en 1 V vs. ENH (3) y tienen un potencial inicial de 0.8 V vs. ENH y los que se encuentran entre 0.5 V vs. ENH (5) y 0.8 V vs. ENH (4). Las 2 reacciones son oxidaciones, la primera, previa a la liberación de oxígeno y la segunda, de compuestos orgánicos adsorbidos en el Pt, que se oxidan en el barrido de regreso. Existe otro potencial de pico que también es similar, es el que se encuentra en 0.75 V vs. ENH (2). Es un pico pequeño que denota la adsorción y la formación de intermediarios en la reacción. El número 7 corresponde a la reducción del Pt (II). El rango de adsorción de protones (6) no es muy pronunciado, como en el Pt/C, pero existe. A diferencia de el rango de desorción (1) que muestra densidades de corriente de pico prácticamente nulas.

5.2.8. Análisis en un medio de ácido sulfúrico 0.5 M

Figura 48. VC de Pt/C y compuestos con W en H₂SO₄ a 50 mV/sFigura 49. VC de compuestos con W en H₂SO₄ a 50 mV/s

En la figura 48 se muestra la gran diferencia que existe entre la densidad de corriente generada por el Pt/C y los demás catalizadores. Los barridos fueron realizados hacia oxidación. Las densidades de corriente generadas por la pasta de carbón, el carbón Vulcan y el W/C son despreciables. Los rangos marcados fueron descritos anteriormente con sus respectivos potenciales iniciales y de pico.

En la figura 49 se muestran los resultados de los catalizadores que tienen W en H_2SO_4 . En el rango de desorción de protones (1), se debe notar que hay dos picos lo cual es característico de este fenómeno. Esto sólo se presenta en el Pt-W/C 8020 y el primer pico es menor que el segundo. Mientras que en el Pt/C, el primer pico es mayor que el segundo. El pico en 3 coincide aproximadamente con el del Pt/C, pero no tienen los mismos potenciales iniciales y de pico. Estos potenciales son menos positivos en los materiales de tungsteno que en el catalizador de Pt/C.

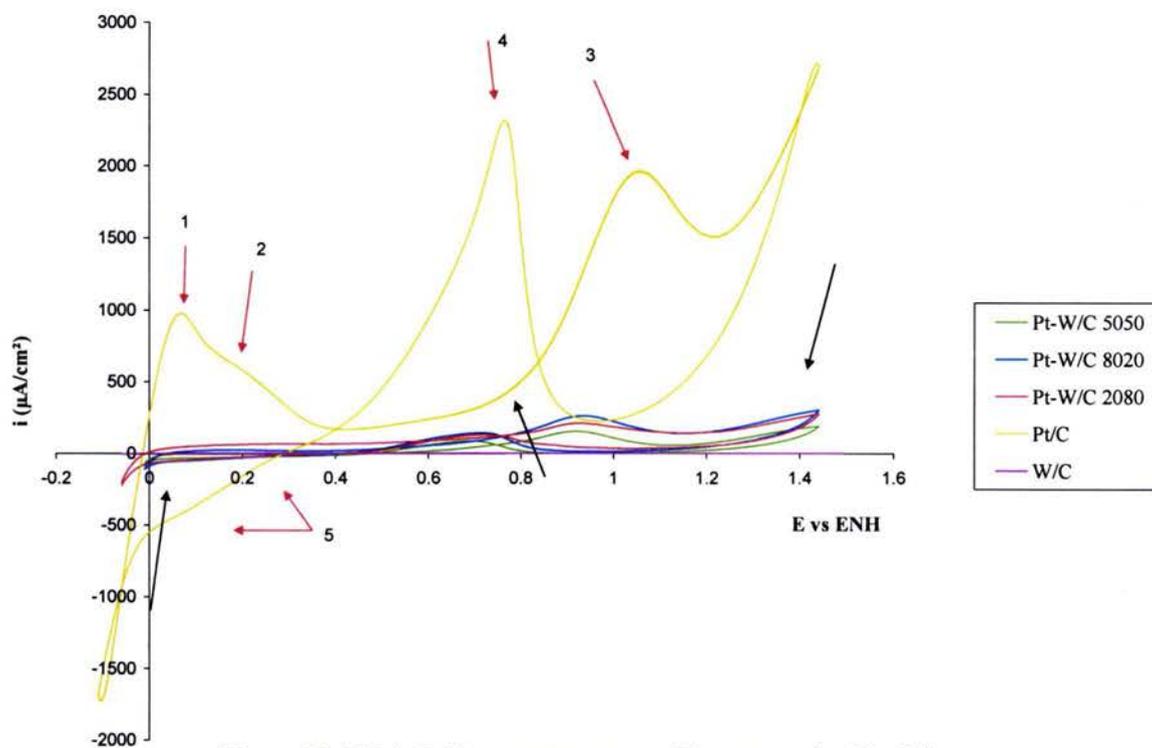
5.2.9. Análisis en un medio de metanol 1 M y H_2SO_4 0.5 M

Figura 50. VC de Pt/C y compuestos con W en metanol a 50 mV/s

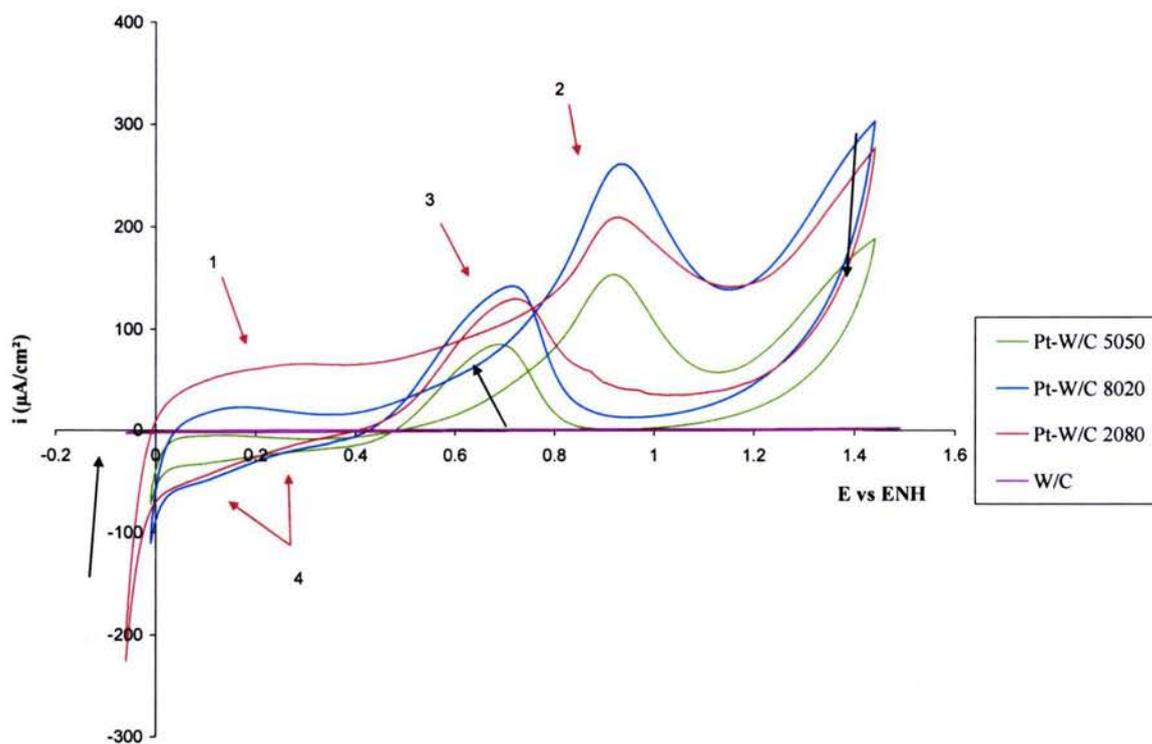


Figura 51. VC de compuestos con W en metanol a 50 mV/s

En la figura 50 se muestran las VC de todos los catalizadores preparados en metanol. En esta gráfica se muestra la gran diferencia de densidad de corriente que existe entre el Pt/C y los demás catalizadores.

En la figura 51 se muestran las VC de los catalizadores que contienen W, en metanol. Todos los barridos fueron realizados hacia oxidación. Como se puede apreciar en la figura 50, el pico 4 presenta casi la misma densidad de corriente que el pico 3 en el Pt/C a diferencia de los otros catalizadores que tienen W (figura 51), donde el valor máximo en la densidad de corriente del pico 2 es casi el doble del valor máximo del pico 3. Una vez más, hay diferencias en los rangos de desorción (1) y desorción (4) de protones, ya que en los compuestos de W, no existe la primera, simplemente es una meseta en la gráfica, y el rango de adsorción de protones presenta una pendiente menor que en el Pt/C. En general, todas las curvas presentan las mismas tendencias que el Pt/C, pero no presentan el rango de desorción de protones y están desfasadas ligeramente, es decir, los potenciales iniciales y de pico son menores que en el Pt/C.

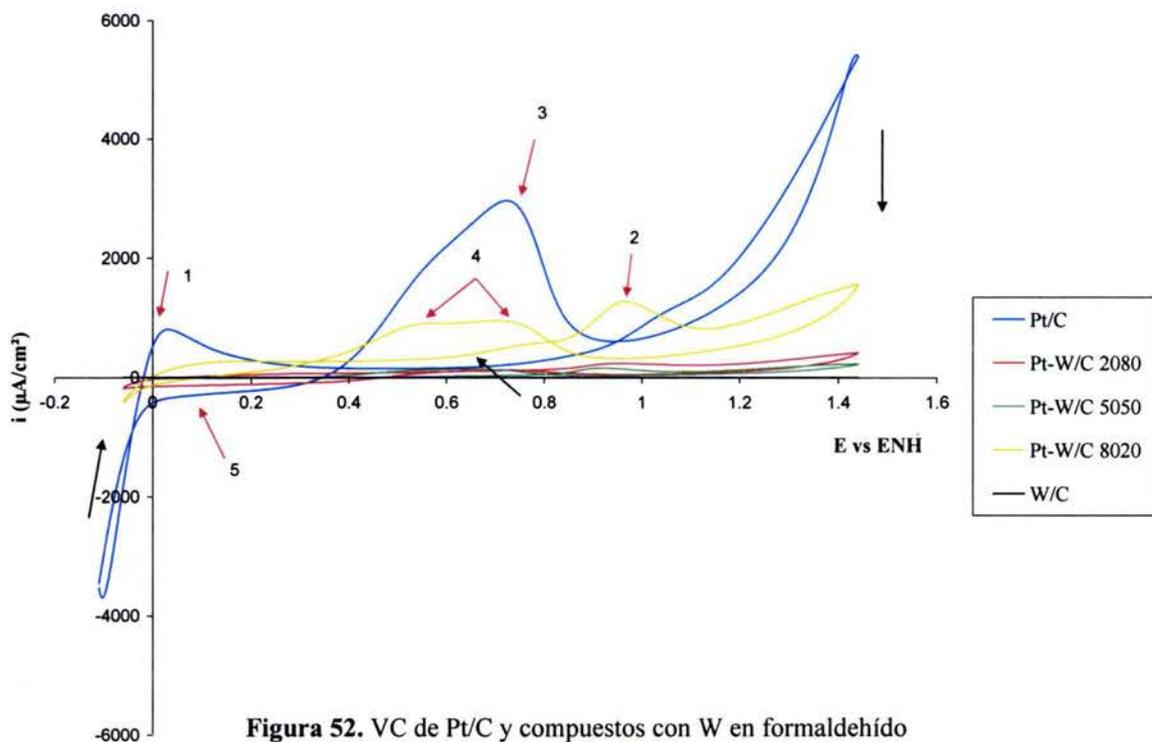
5.2.10. Análisis en un medio de formaldehído 1 M y H_2SO_4 0.5 M

Figura 52. VC de Pt/C y compuestos con W en formaldehído

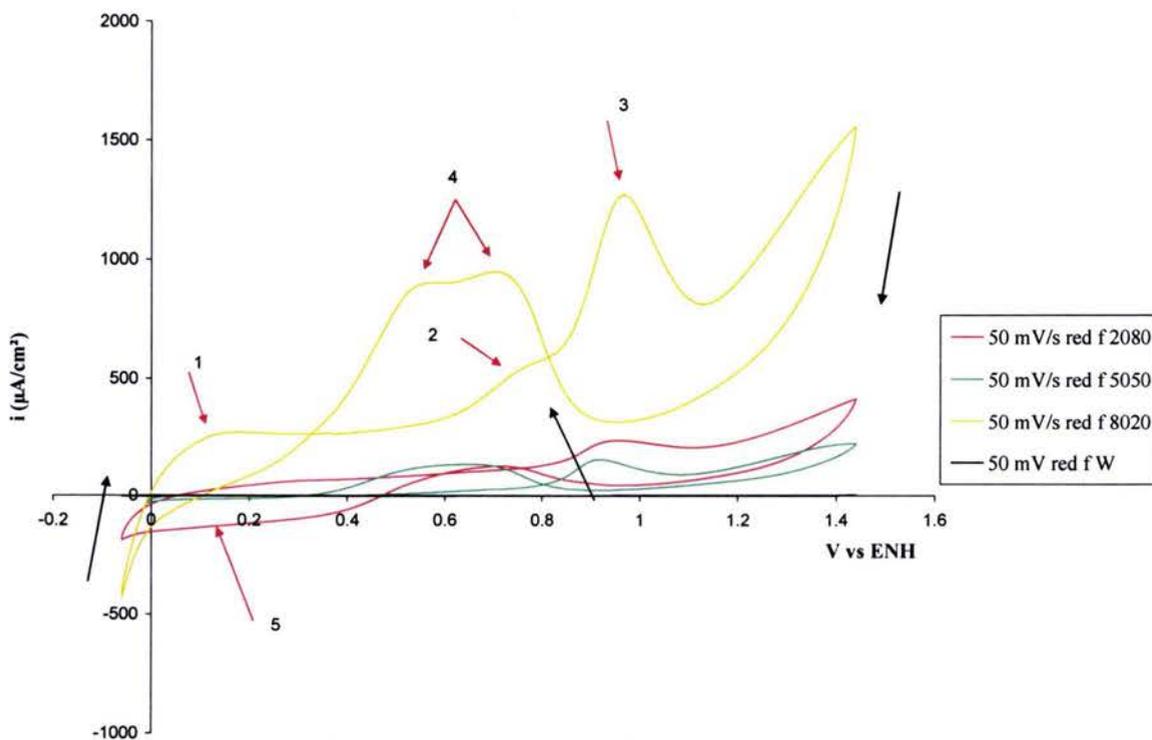


Figura 53. VC de compuestos con W en formaldehído

En la figura 52 se debe notar la mayor densidad de corriente que presenta el Pt/C, siendo seguido por el Pt-W/C 8020. Los barridos fueron realizados hacia oxidación con un valor inicial en -0.1 V vs. ENH, hasta 1.4 V vs. ENH y de regreso. Además de los picos descritos anteriormente en la VC de Pt/C en formaldehído, el punto 3 muestra dos picos del Pt-W/C 8020, que sugieren la presencia de diferentes intermediarios de reacción. La pasta de carbón, el carbón Vulcan y el W/C tienen densidades de corriente muy pequeñas.

En la figura 53 se puede ver la diferencia de densidades de corriente entre cada uno de los catalizadores que tienen W, el que presenta una mayor densidad de corriente en formaldehído es el Pt-W/C 8020. Se presentan los mismos picos (2 y 3) que en los otros medios que son la oxidación de compuestos orgánicos, el primero, previo a la producción de oxígeno, y el segundo, corresponde a los compuestos orgánicos adsorbidos en Pt. El punto 4 indica la presencia de al menos dos reacciones de oxidación. En el rango de adsorción de protones (5) es claro el efecto que tiene el W. Entre mayor sea la cantidad de W en el catalizador, menor es la pendiente, lo que significa que este proceso tiene un bajo valor de rapidez

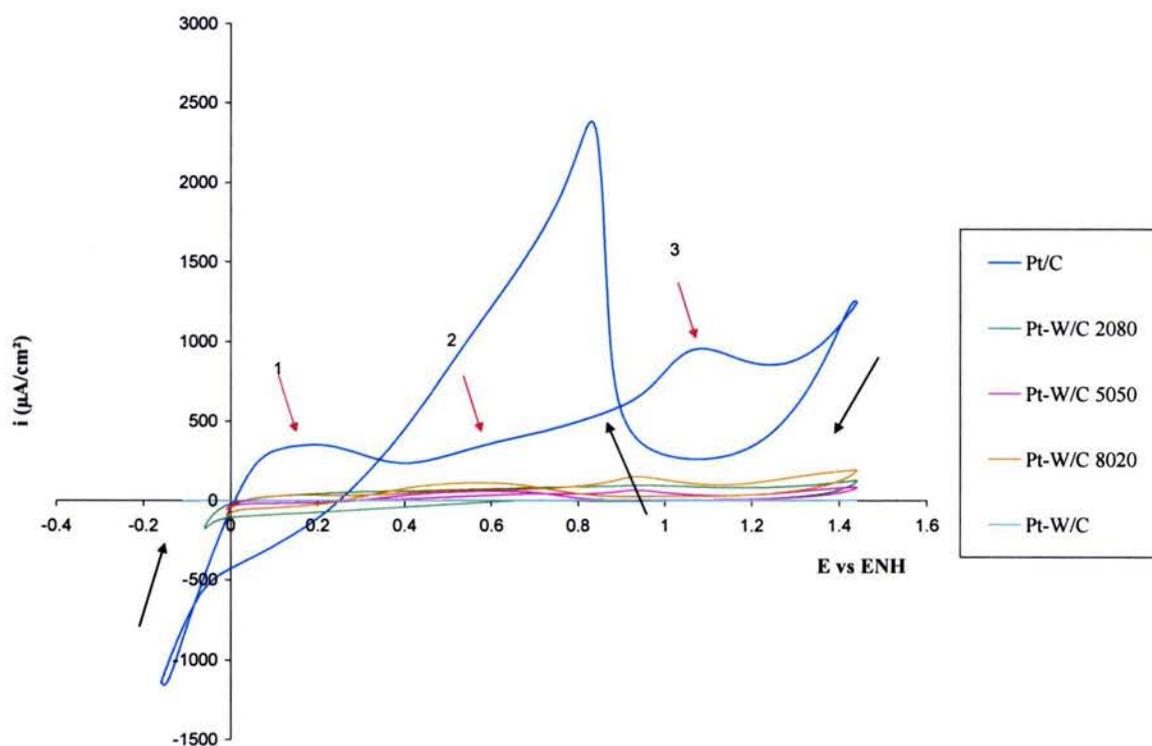
5.2.7. Análisis en un medio de ácido fórmico 1 M y H_2SO_4 0.5 M

Figura 54. VC de Pt/C y compuestos con W en ácido fórmico

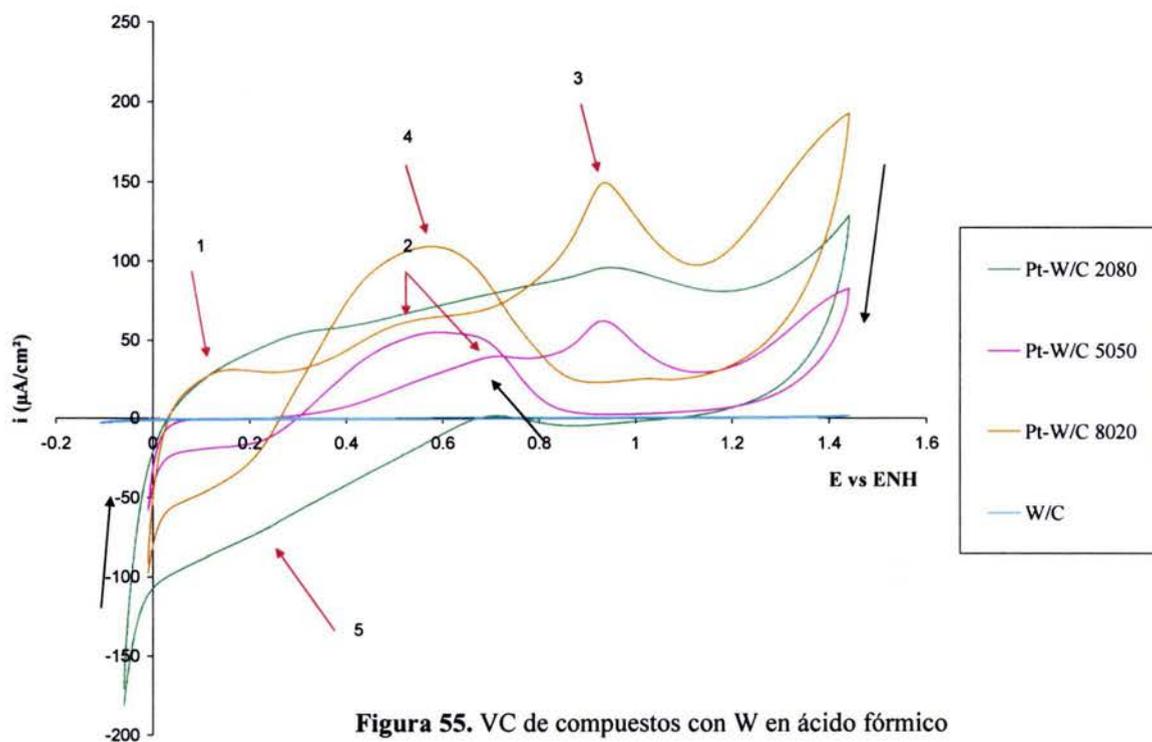


Figura 55. VC de compuestos con W en ácido fórmico

Como se puede apreciar en la figura 54, donde se muestran las VC de los catalizadores con una rapidez de barrido de 50 mV/s en ácido fórmico, la densidad de corriente del Pt/C es mucho mayor que la de cualquier otro material. Los potenciales iniciales y de pico fueron descritos anteriormente. Todos los barridos fueron hechos hacia oxidación y de regreso. Cabe recordar que se impuso un pretratamiento en reducción que es la aplicación de un potencial constante durante un tiempo determinado (3 min). De esta manera se reduce una parte de las especies metálicas (W y Pt) en el electrodo. Estas especies serán oxidadas durante el barrido subsecuente, hacia potenciales positivos. La pasta de carbón, el carbón Vulcan y el W/C tienen densidades de corriente imperceptibles.

En la figura 55, se observa la evolución de los picos en los diferentes rangos marcados. Como se mencionó anteriormente, el punto 1 es donde debería de estar el rango de desorción de protones y, como se puede ver, se va pareciendo más a la curva de Pt/C al ir aumentando la concentración de Pt. El pico 4 sólo existe en la VC del Pt-W/C 8020 y del Pt-W/C 5050, ya que en el que tiene una concentración de 20 % de Pt y 80 % W, el comportamiento es más similar al del W solo. En el pico 3, también al aumentar la concentración de Pt, la densidad de corriente aumenta. Este pico tiene un potencial inicial en 0.8 V vs. ENH y un potencial de pico de 0.95 V vs. ENH. El rango de adsorción de protones (5) también cambia, dependiendo de la concentración de Pt. Entre mayor sea la concentración de Pt, mayor es la similitud con la VC del Pt/C y entre menor sea la concentración de Pt, mayor es la similitud con la VC del W.

5.3. Voltamperometría lineal

5.3.1. Electrodo de disco rotatorio

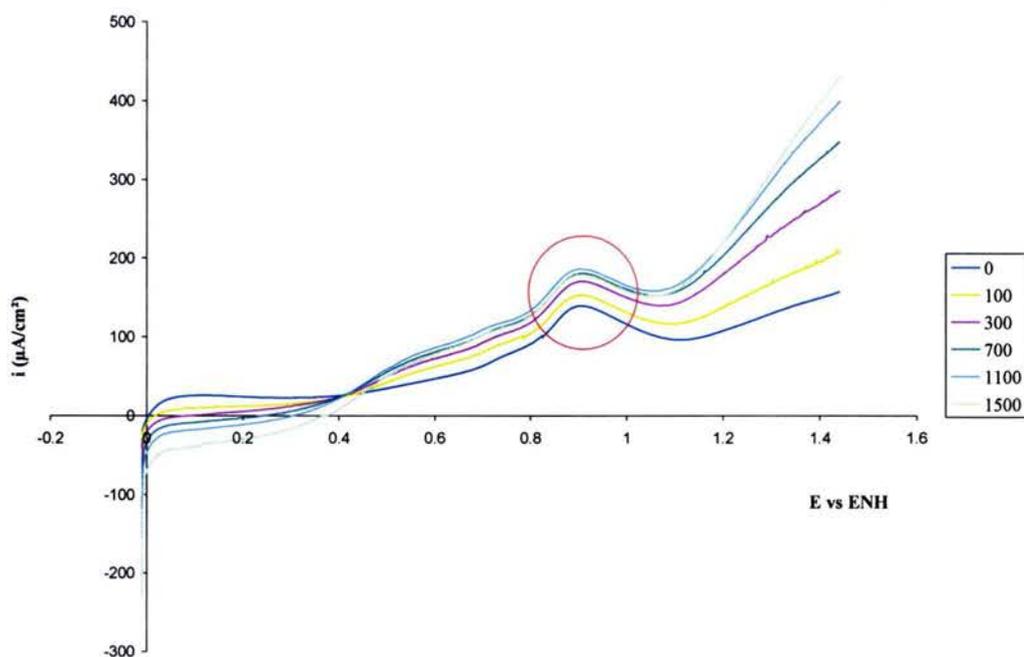


Figura 56. Pt-W/C 8020 en ácido fórmico a 5 mV/s

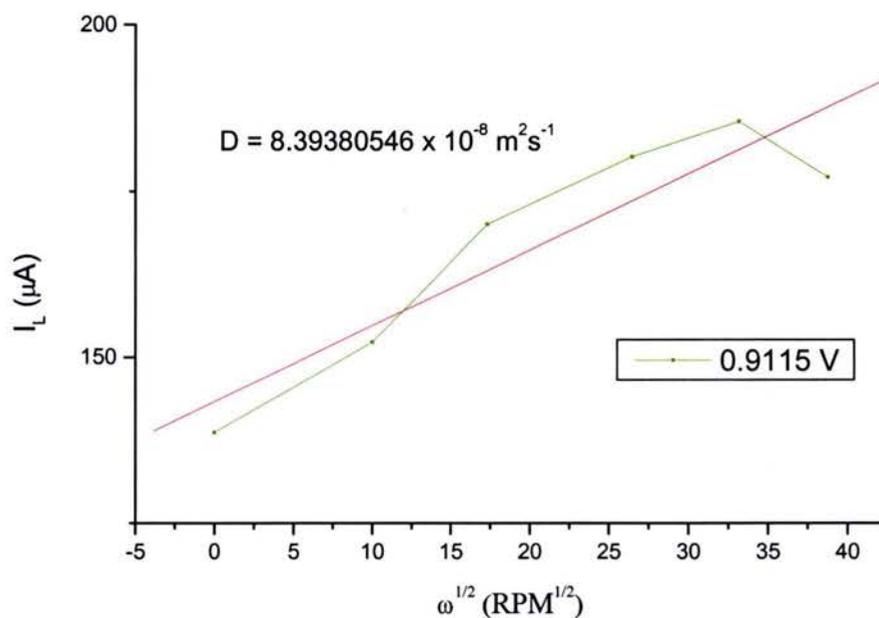


Figura 57. Cálculo de la constante de difusión para el Pt-W/C 8020 en ácido fórmico a 5 mV/s

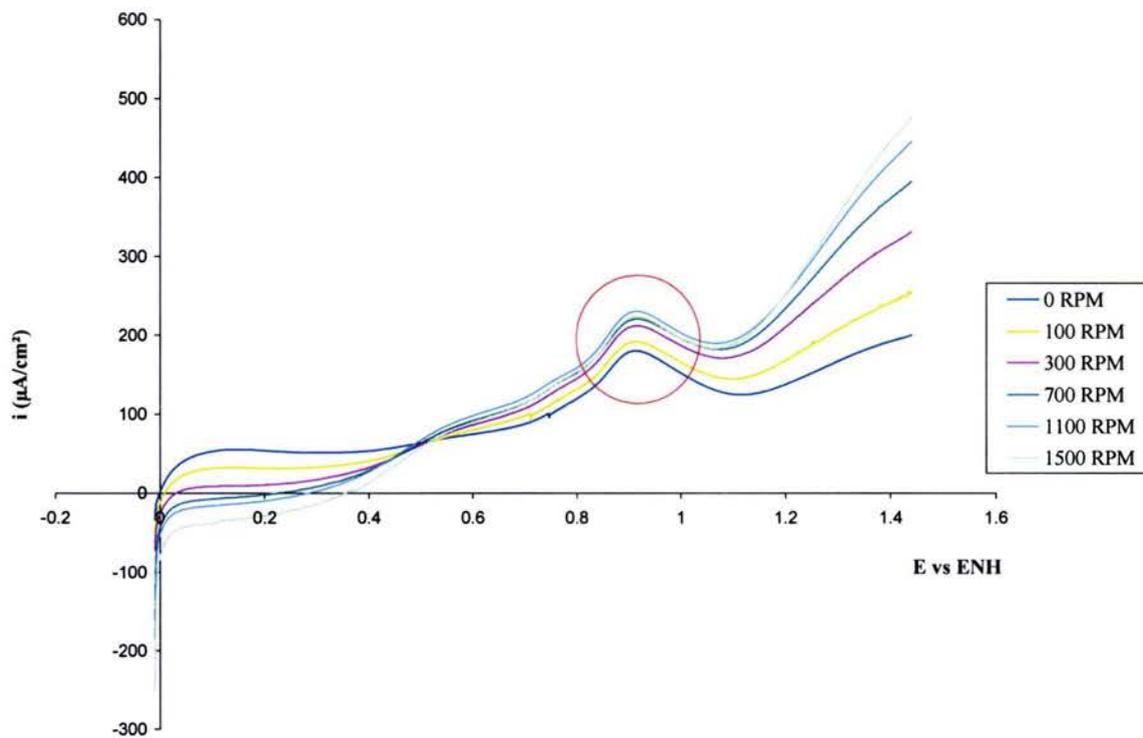


Figura 58. VL del Pt-W/C 8020 en ácido fórmico a 10 mV/s

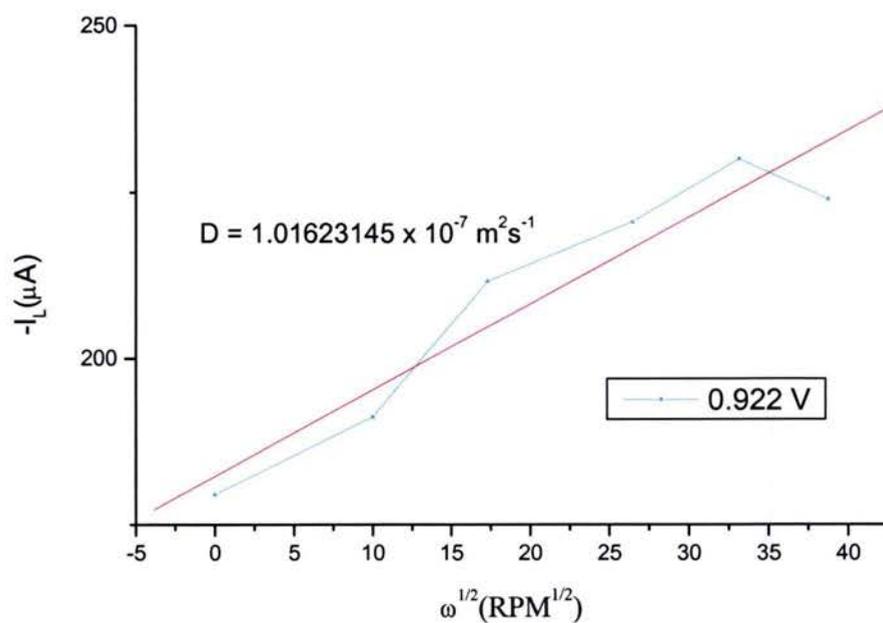


Figura 59. Cálculo de la constante de difusión para el Pt-W/C 8020 en ácido fórmico a 10 mV/s

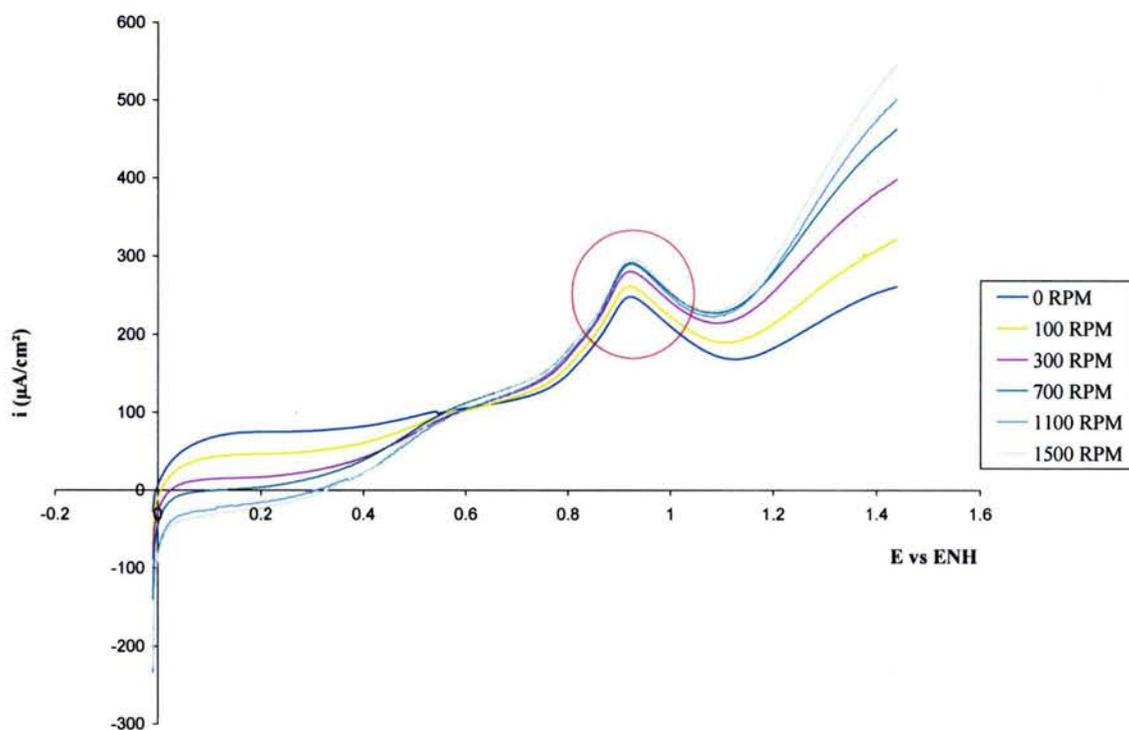


Figura 60. VL del Pt-W/C 8020 ácido fórmico a 20 mV/s

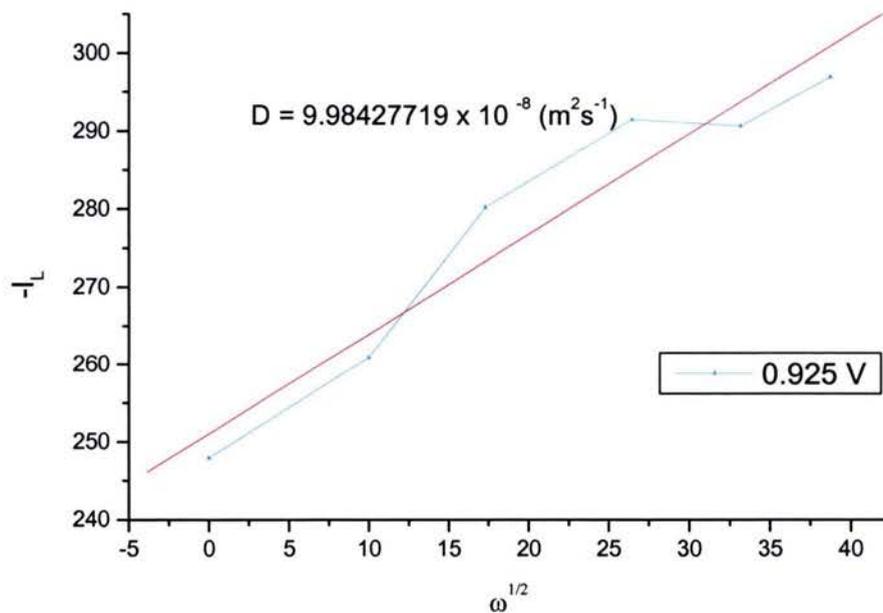


Figura 61. Cálculo de las constantes de difusión para el Pt-W/C 8020 en ácido fórmico a 20 mV/s

En las figuras 56 – 61 se muestra la VL y las gráficas empleadas para el cálculo de las constantes de difusión (D), con lo que se puede obtener las constantes de transferencia de masa (k_m) que caracterizan a un sistema. Los círculos en rojo denotan la presencia de un proceso difusional, por lo que se pueden obtener las constantes de difusión para estos procesos. Aquí sólo se muestran algunas gráficas, ya que en su totalidad son 96 y se realiza el mismo procedimiento de selección y cálculo de constantes. En este caso, la VL, fue utilizada para encontrar y caracterizar los intervalos de potencial en que la reacción es controlada por la difusión a través del cálculo de las constantes de difusión. Una zona de difusión se nota cuando hay una diferencia en la densidad de corriente al ir variando la rapidez de rotación del electrodo de disco rotatorio, que normalmente generaría un aumento en el valor de la densidad de corriente, ya sea positivo (oxidación) o negativo (reducción).

Las figuras para el cálculo de las constantes de difusión son el resultado de graficar la corriente límite contra la raíz cuadrada de la velocidad angular. Esta relación fue obtenida por Levich [19], a través de la relación del coeficiente de transferencia de masa con la ecuación del espesor de la capa de difusión de Nernst.

$$\delta_N = 1.61\nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2}$$

donde (δ_N) es el espesor de la capa de difusión de Nernst, ν es la viscosidad cinemática, D es el coeficiente de difusión y ω es la velocidad angular del electrodo de disco rotatorio.

El coeficiente de transporte de masa puede ser escrito $k_m = D/\delta_N$, por lo que, la ecuación anterior puede ser escrita:

$$k_m = 0.62\nu^{-1/6} D^{2/3} \omega^{1/2}$$

Esta ecuación demuestra que el coeficiente de transporte de masa depende solamente de las propiedades de transporte del electrolito (ν (cp), $D(\text{m}^2\text{s}^{-1})$) y la velocidad de rotación. Por definición, el coeficiente de transporte de masa es, $k_m = I_L/nFc_BA$ y la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$I_L = 0.62AnFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

que es la ecuación de Levich.

En esta tesis no se realizó un estudio exhaustivo de las constantes de difusión debido a que las curvas no presentan un comportamiento común y sólo se pudieron obtener las constantes antes presentadas con este método. Esto se presenta como ejemplo del análisis de difusión que se deberá de realizar más adelante.

5.3.2. Curvas de Tafel

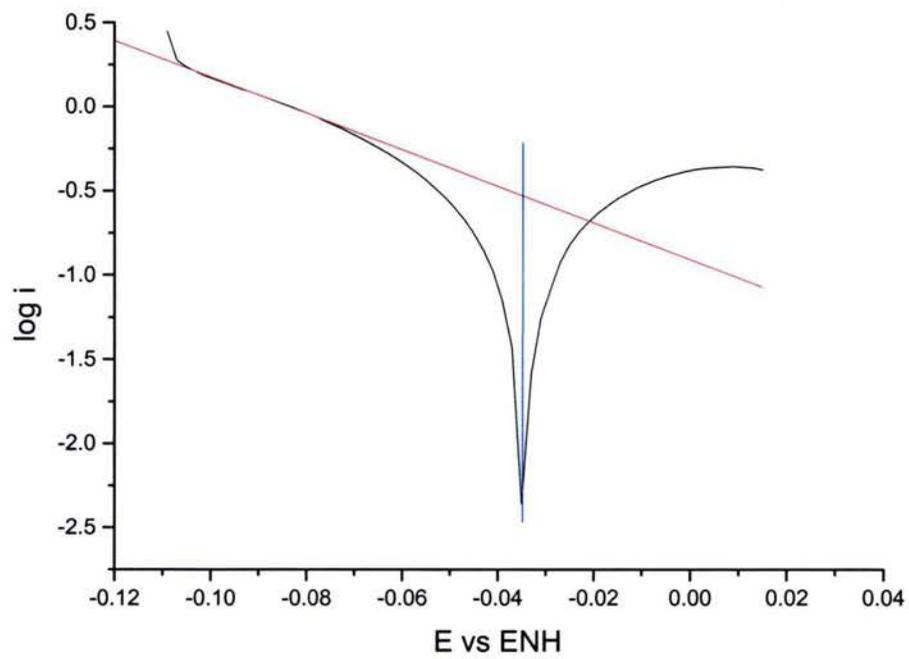
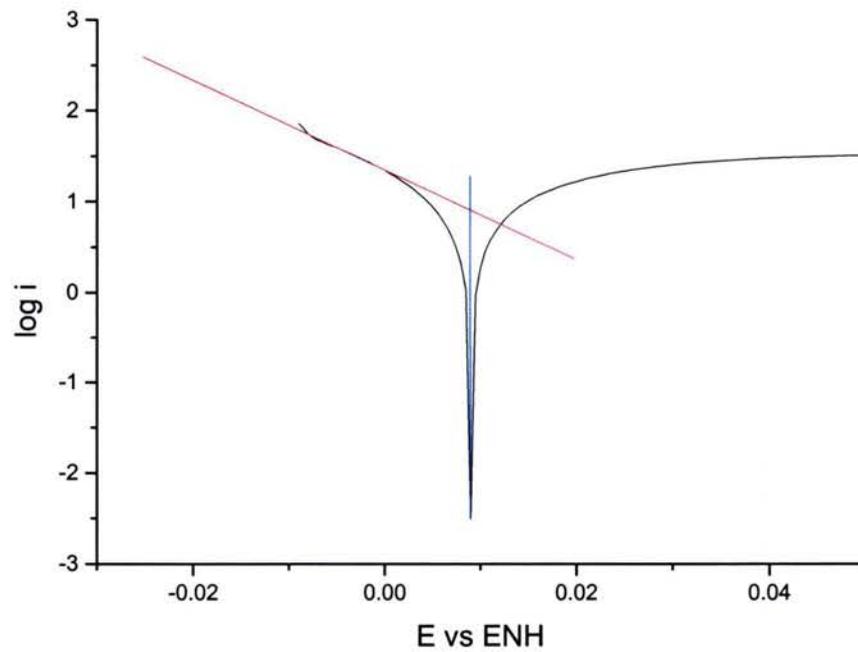
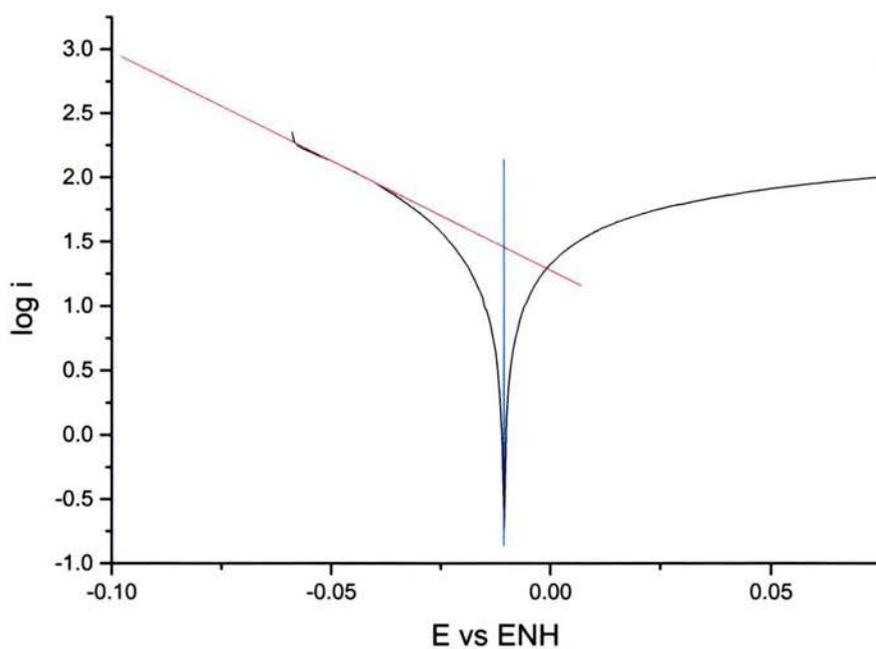
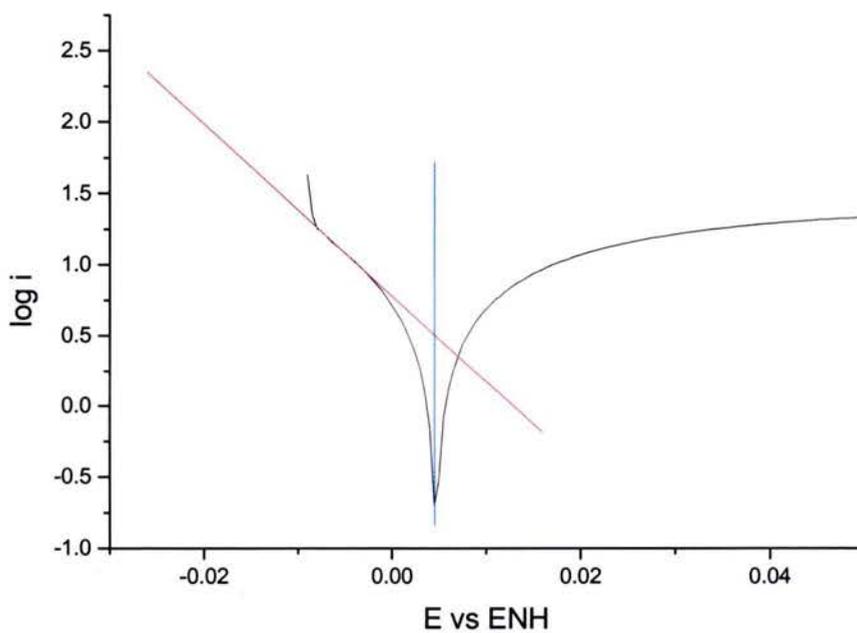
Figura 62. Curva de Tafel de Pt/C en H_2SO_4 

Figura 63. Curva de Tafel de Pt-W/C 2080 en metanol**Figura 64.** Curva de Tafel de Pt-W/C en formaldehído**Figura 65.** Curva de Tafel de Pt-W/C 8020 en ácido fórmico

Estas gráficas (figura 62-65) son el resultado de graficar el logaritmo de la densidad de corriente contra el potencial eléctrico. En este trabajo no se realizó un estudio exhaustivo de la cinética de las reacciones presentadas. Las figuras 64 a 67 y la tabla 4 se presentan como ejemplo del análisis cinético que se deberá realizar posteriormente. Se pueden calcular las constantes de transferencia y la densidad de corriente de intercambio con la ecuación de Tafel. Las pendientes rojas son las pendientes utilizadas para calcular las constantes de transferencia catódica y las azules, los potenciales de equilibrio. Todas estas líneas sirven para calcular el valor de la densidad de corriente de intercambio. En la tabla 4 se muestran los resultados de los cálculos de estas constantes.

		i_0 (μAcm^{-2})	α cátodo	$E_{\text{equilibrio}}$ (V vs ENH)
Pt/C	Ácido sulfúrico	-0.2735	0.3155	-0.03490
	Ácido fórmico	-0.0092	0.3556	-0.01098
	Formaldehído	0.1100	0.2160	-0.04718
	Metanol	0.0204	0.3070	-0.03712
Pt-W/C 2080	Ácido sulfúrico	-0.6575	0.4314	-0.07444
	Ácido fórmico	-0.3910	0.5660	-0.00257
	Formaldehído	-0.5900	0.2734	-0.00673
	Metanol	-0.0439	0.4775	-0.00900
Pt-W/C 5050	Ácido sulfúrico	-0.4037	0.1733	0.50570
Pt-W/C 8020	Ácido sulfúrico	-0.1031	0.8356	0.03123
	Ácido fórmico	-0.2976	1.7531	0.00453
	Formaldehído	0.1614	0.2591	-0.01045
	Metanol	-0.0334	0.4595	0.00904

Tabla 4. Coeficientes de transferencia y densidad de corriente de intercambio

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

5.4. Cronoamperometría

5.4.1. Muestras

La cronoamperometría es usada, en este caso, para crear las curvas de voltamperometría de muestreo de corriente que es una medida cercana del comportamiento de un sistema de celdas de combustible en la realidad. La cronoamperometría es, como se dijo anteriormente, la medición de la densidad de corriente durante un tiempo, manteniendo un potencial constante.

Las figuras 66 y 67 muestran los transientes densidad de corriente – tiempo para diferentes escalones de potenciales, para los casos de Pt/C en metanol y Pt-W/C 8020 en H_2SO_4 .

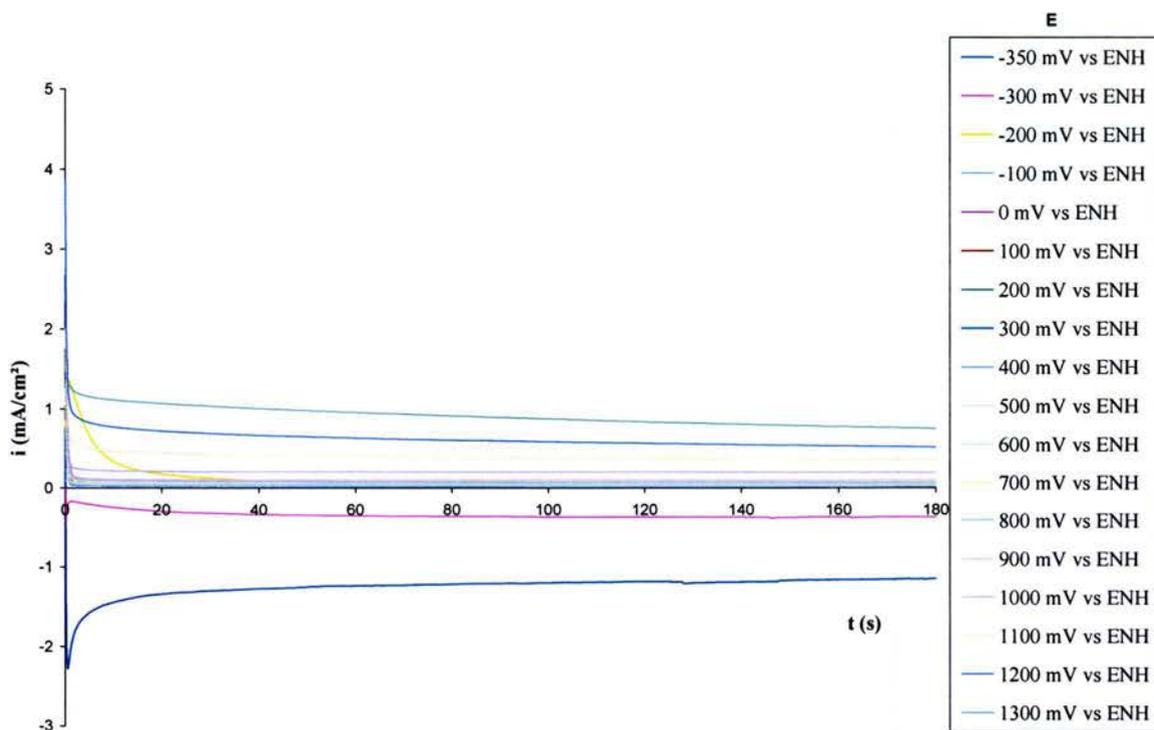


Figura 66. CA de Pt/C en metanol

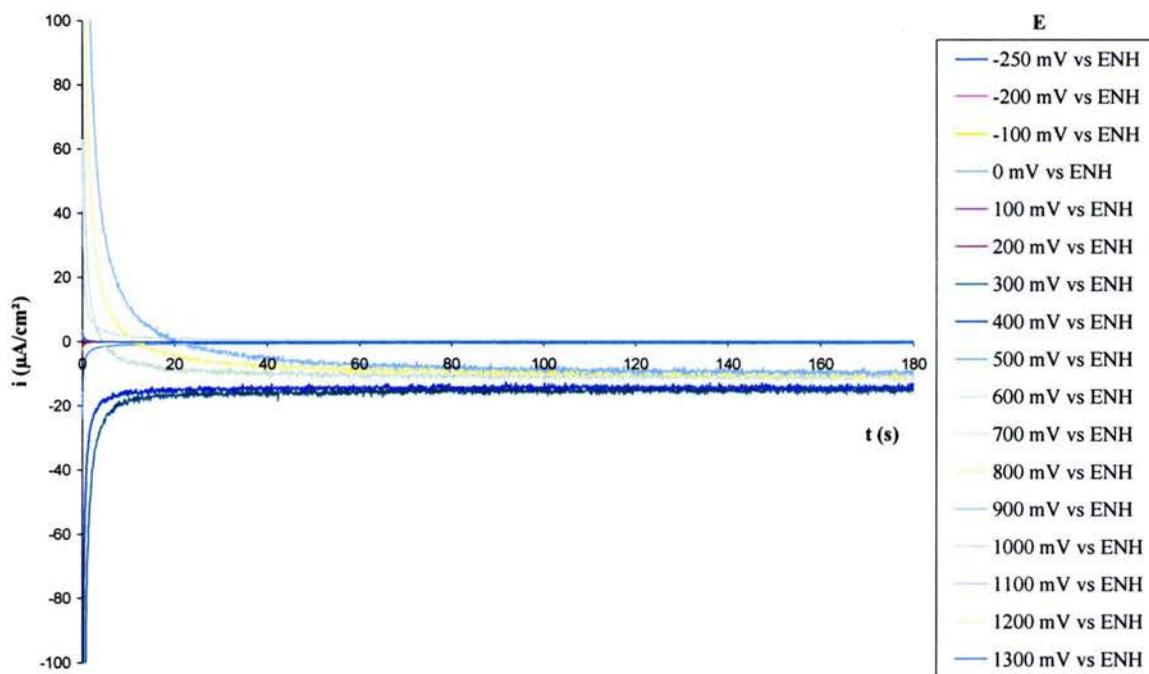


Figura 67. CA de Pt-W/C 8020 en H₂SO₄

5.4.2. Voltamperometría de muestreo de corriente

Como se mencionó anteriormente, la voltamperometría de muestreo de corriente es la generación de curvas de densidad de corriente vs. potencial eléctrico a partir de potenciales fijos a diferentes tiempos (CA). En este caso se seleccionaron dos: el potencial inicial (in: 0 s) y el potencial final (f: 180 s). Estas curvas reflejan el comportamiento de un catalizador en una celda de combustible de manera más precisa que en los barridos de potencial.

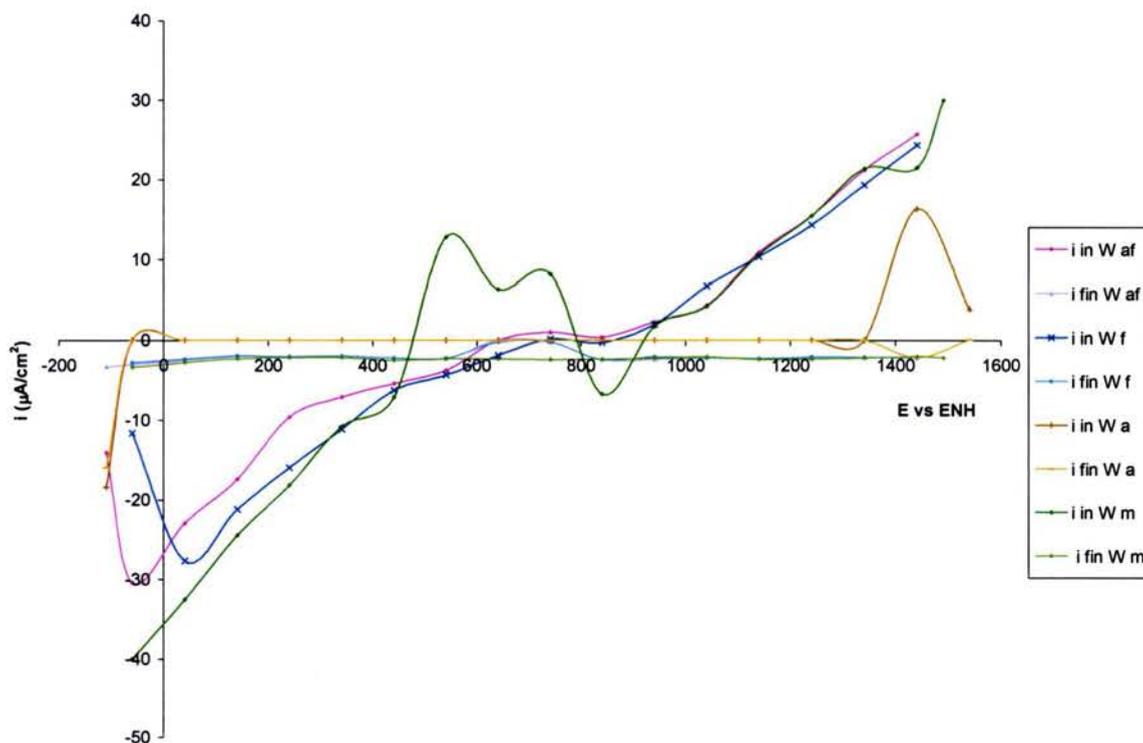


Figura 68. Voltamperometría de muestreo de corriente de W/C en los 4 medios estudiados (af: ácido fórmico, f: formaldehído, a: H_2SO_4 y m: metanol). i_{in} : corriente inicial ($t = 0.1$ s) e i_{fin} : corriente final ($t = 180$ s)

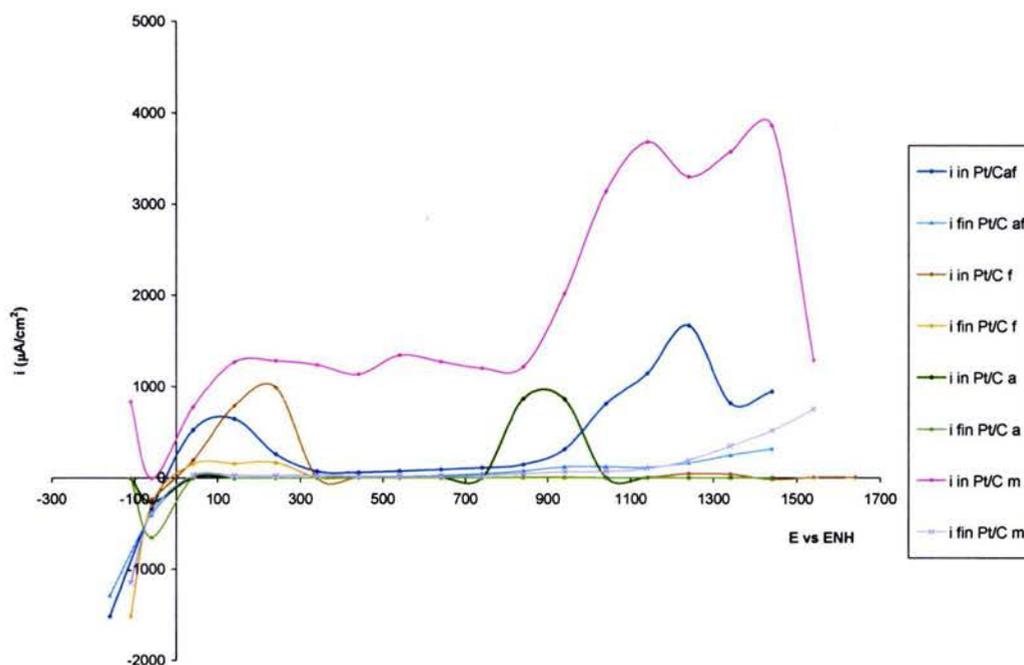


Figura 69. Voltamperometría de muestro de corriente de Pt/C en los 4 medios estudiados (af: ácido fórmico, f: formaldehído, a: H₂SO₄ y m: metanol). i in: corriente inicial (t = 0.1 s) e i fin: corriente final (t = 180 s)

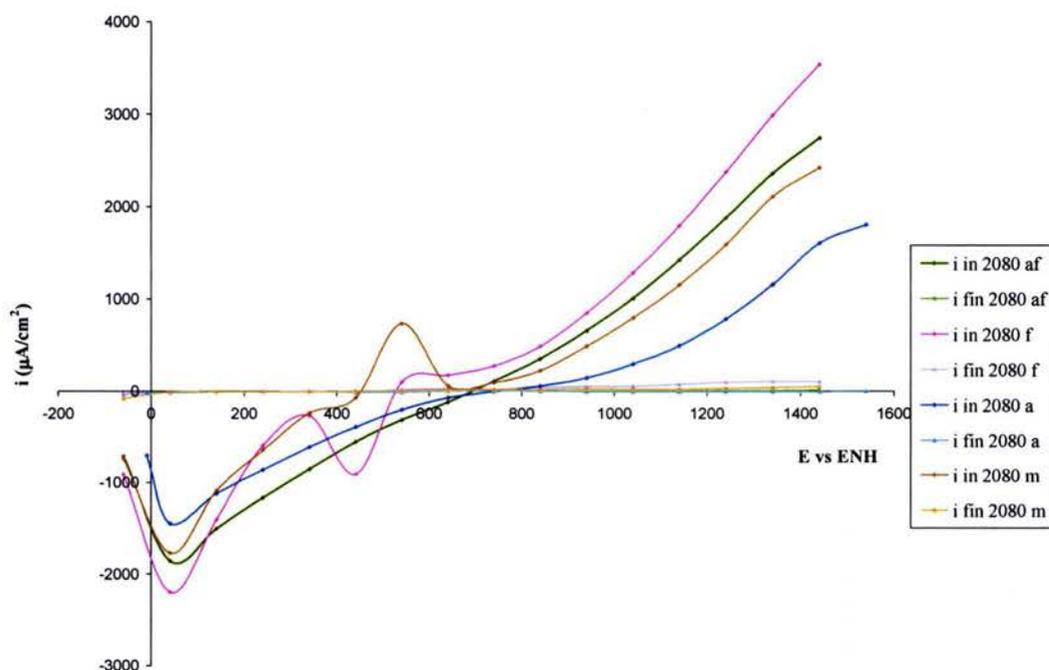


Figura 70. Voltamperometría de muestro de corriente de Pt-W/C 2080 en los 4 medios estudiados (af: ácido fórmico, f: formaldehído, a: H₂SO₄ y m: metanol). i in: corriente inicial (t = 0.1 s) e i fin: corriente final (t = 180 s)

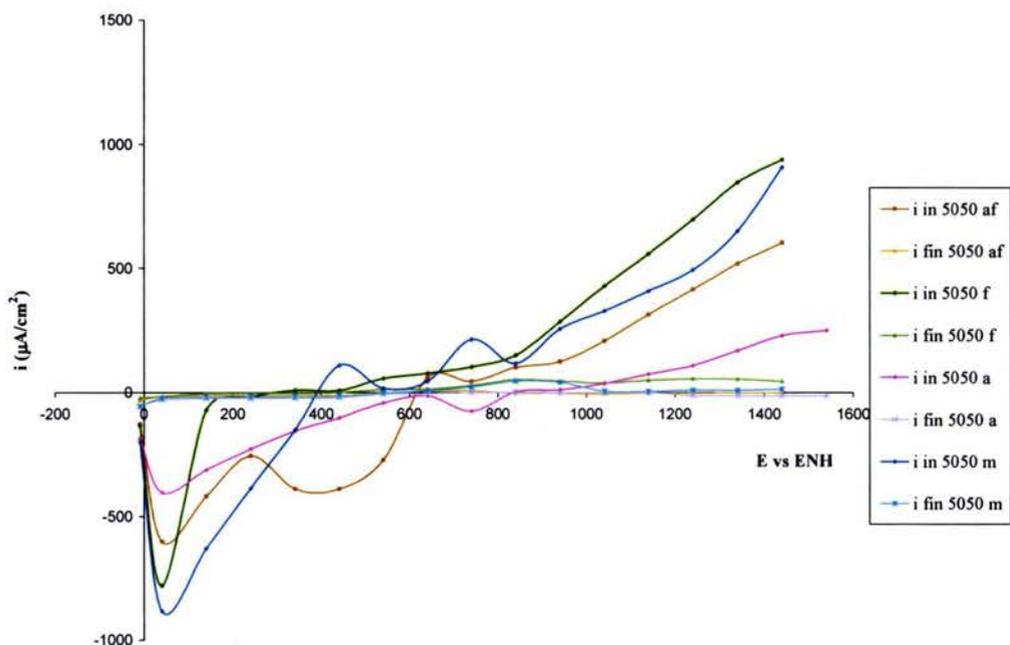


Figura 71. Voltamperometría de muestreo de corriente de Pt-W/C 5050 en los 4 medios estudiados (af: ácido fórmico, f: formaldehído, a: H_2SO_4 y m: metanol). i in: corriente inicial ($t = 0.1$ s) e i fin: corriente final ($t = 180$ s)

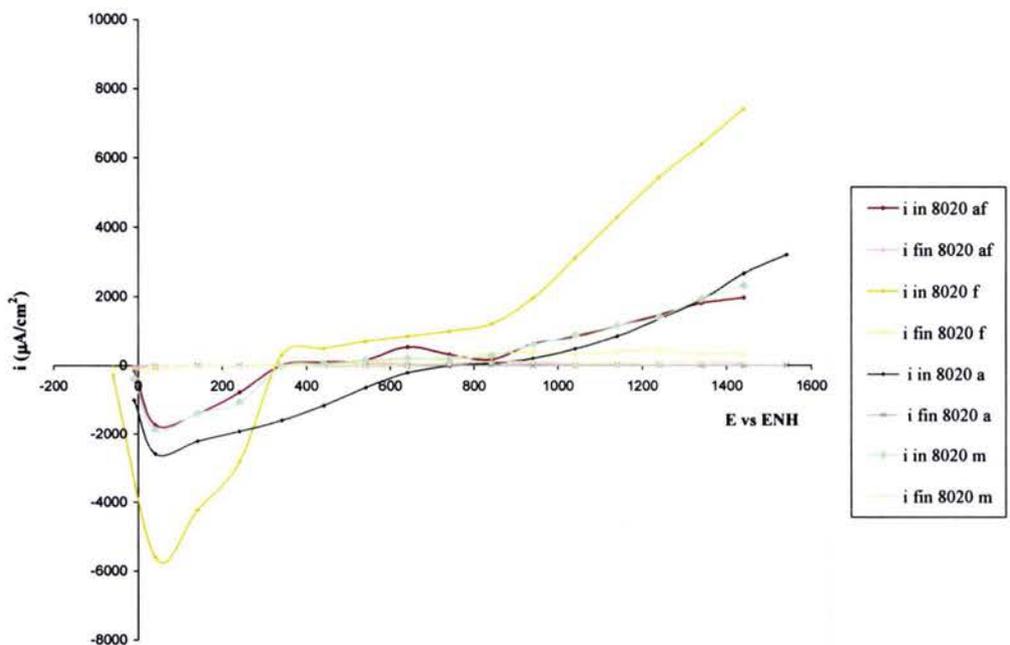


Figura 74. Voltamperometría de muestreo de corriente de Pt-W/C 8020 en los 4 medios estudiados (af: ácido fórmico, f: formaldehído, a: H_2SO_4 y m: metanol). i in: corriente inicial ($t = 0.1$ s) e i fin: corriente final ($t = 180$ s)

Estas gráficas muestran las diferentes voltamperometrías de muestreo de corriente de los catalizadores de W/C (figura 68), Pt/C (figura 69), Pt-W/C 2080 (figura 70), Pt-W/C 5050 (figura 71) y Pt-W/C (figura 72). En la figura 69 de Pt/C, se observa que hay actividad de oxidación a bajos potenciales ($0 \leq E \leq 200$ mV vs. ENH), mientras que en las figuras donde hay presencia de tungsteno (70-72), este rango, de desorción de protones, presenta una supresión en la densidad de corriente.

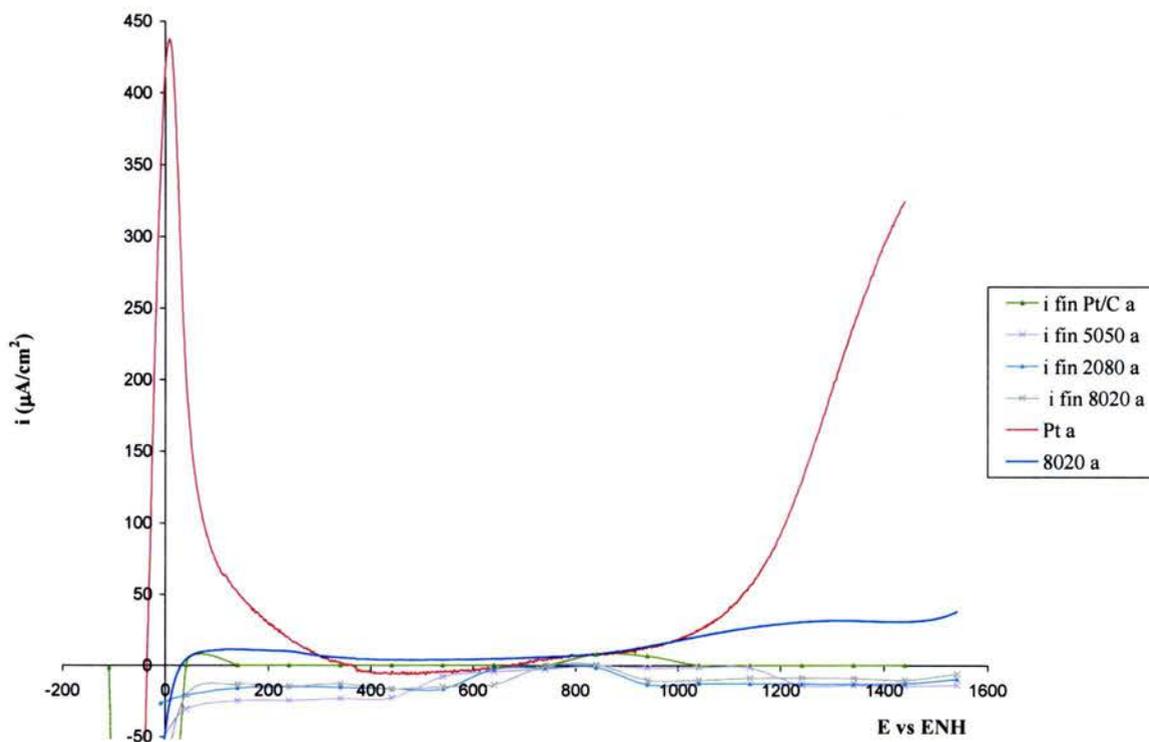


Figura 73. Voltamperometría de muestreo de corriente de Pt/C y Pt-W/C en ácido sulfúrico

En la figura 73 se muestra la corriente final, obtenida de la voltamperometría de muestreo de corriente, de los catalizadores que contienen Pt, en H_2SO_4 . También se presentan las VL a 5 mV/s del Pt/C y del Pt-W/C 8020. Los barridos fueron realizados hacia oxidación, iniciaron en -100 mV vs. ENH y terminaron en 1500 mV vs. ENH. En esta gráfica se puede ver la diferencia de densidades de corriente entre el Pt/C y cualquier otro catalizador. Así como el cambio que sufre después de llevar cierto tiempo en operación. Aquí también el rango de desorción de protones desaparece al utilizar W en la preparación del electrocatalizador. Hay picos en 800 mV vs. ENH que representan la oxidación de algún compuesto con W. Las curvas se parecen a las descritas por la VL de Pt-W/C 8020.

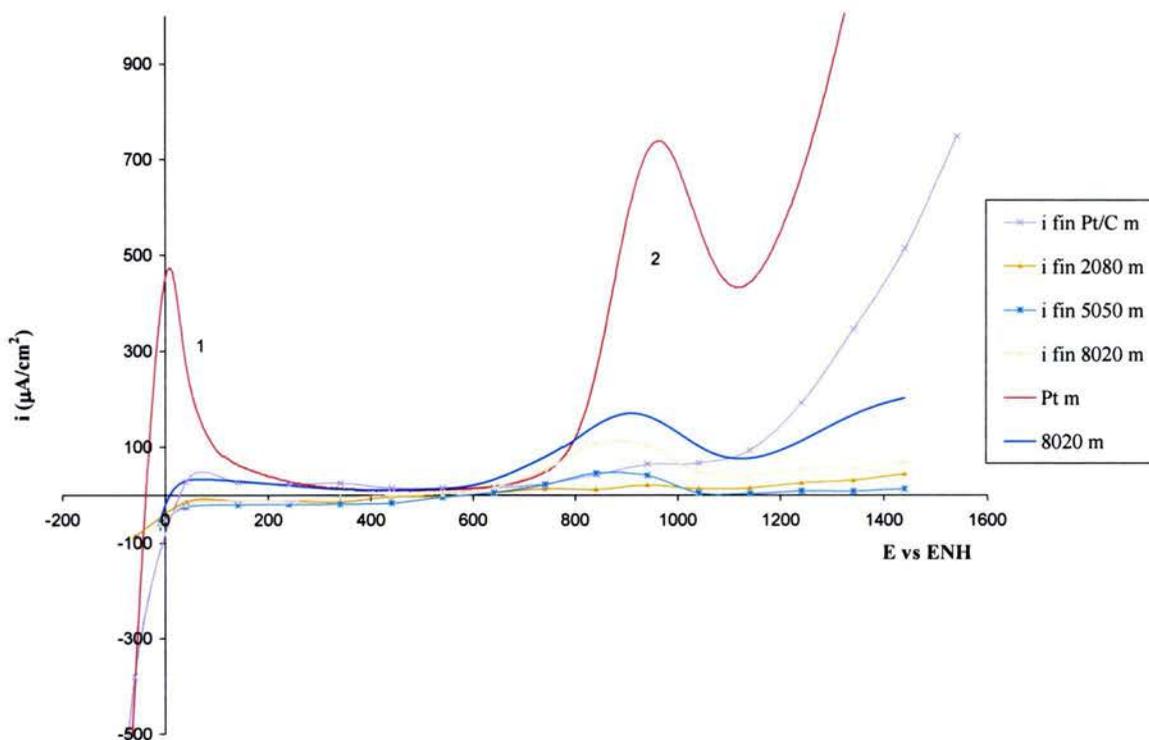


Figura 74. Voltamperometría de muestreo de corriente de Pt/C y Pt-W/C's en metanol

En la figura 74 se muestra la voltamperometría de muestreo de corriente de los catalizadores que tienen Pt, en metanol. También la VL a 5 mV/s del Pt/C (línea roja) y la VL a 5 mV/s del Pt-W/C (línea azul). Los barridos fueron realizados hacia oxidación, iniciando en -100 mV vs. ENH hasta 1500 mV vs. ENH. En esta gráfica también se muestra que si hay W, no hay rango de desorción de protones (1). Los potenciales del pico (2) son muy similares en las voltamperometrías de muestreo de los catalizadores que tienen W y la VL del Pt-W/C 8020. Esta gráfica es la que presenta mayor similitud entre la voltamperometría de muestreo de corriente y la VL.

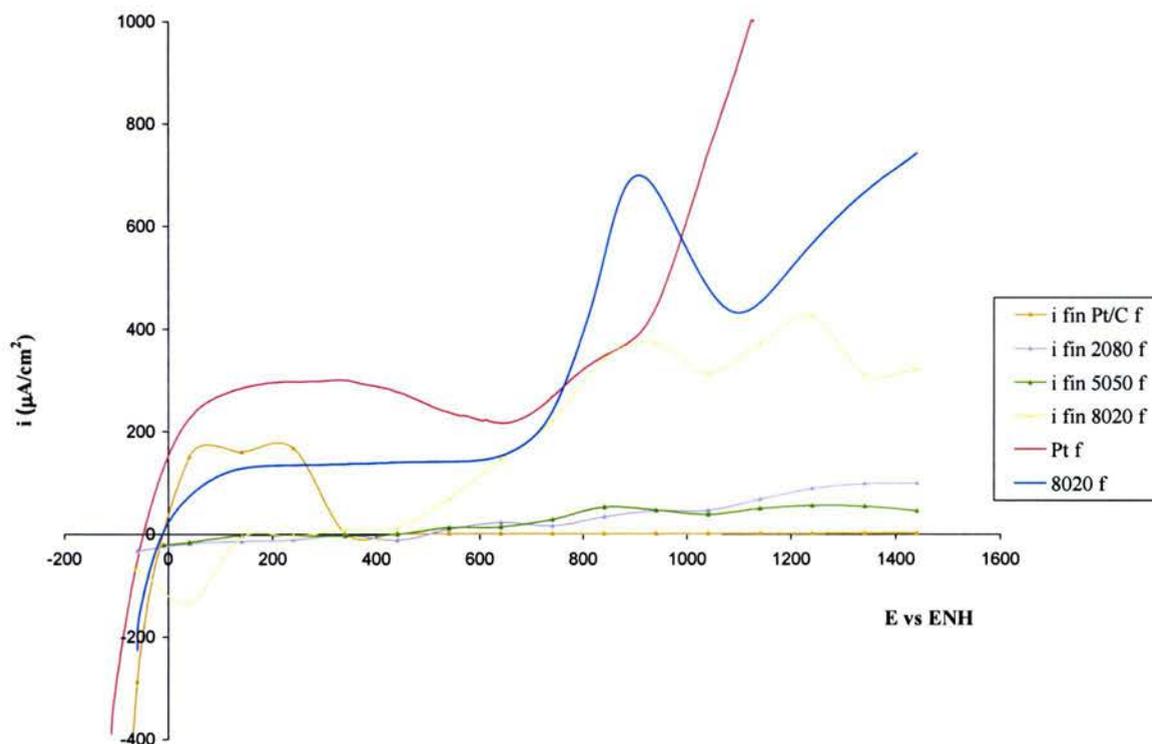


Figura 75. Voltamperometría de muestreo de corriente de Pt/C y Pt-W/C's en formaldehído

En la figura 75 se muestra la voltamperometría de muestreo de corriente los catalizadores que tienen Pt en formaldehído. Así como la VL, a 5 mV/s, del catalizador de Pt/C y del catalizador de Pt-W/C 8020. Una vez más no hay rango de desorción de protones cuando hay W en el catalizador. En el catalizadores de Pt-W/C 8020 se observa el inicio de la oxidación en 450 mV, a diferencia de lo observado en los otros barridos, donde la oxidación inicia en 750 mV. Los potenciales de pico se presentan en el mismo rango de 900 mV vs ENH. Estos picos son más notorios en las curvas generadas por los electrocatalizadores de Pt-W/C 8020.

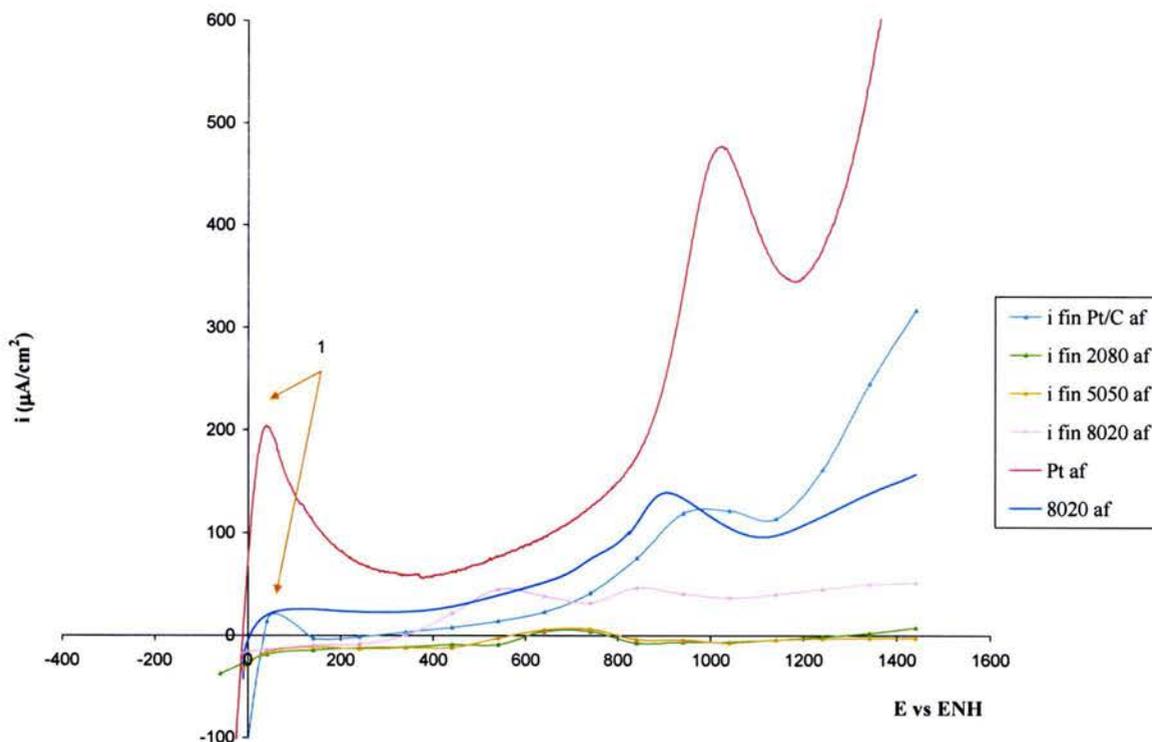


Figura 76. Voltamperometría de muestreo de corriente de Pt/C y Pt-W/C en ácido fórmico

En la figura 76 se presenta las corrientes finales obtenidas de la voltamperometría de muestreo de corriente de los catalizadores con Pt en ácido fórmico. La línea roja es la VL a 5 mV/s del catalizador de Pt/C y la línea azul es la VL a 5 mV/s del catalizador de Pt-W/C 8020. Estos barridos son hacia oxidación y comienzan en -0.1 V vs. ENH hasta 1.5 V vs. ENH . En esta gráfica se puede apreciar mejor que no hay corriente de desorción de protones cuando hay W en el catalizador. Mientras que en los dos catalizadores con Pt, muestran picos de desorción de protones (1). Como en las demás gráficas, hay una mayor densidad de corriente entre mayor sea la cantidad de Pt en el catalizador. El pico de oxidación que es común a todos los catalizadores es el que se encuentra en $0.9\text{--}1\text{ V vs. ENH}$. Este pico se debe a la oxidación de compuestos orgánicos, que precede a la descarga de oxígeno. Hay otros picos que son correspondientes a la oxidación de intermediarios de la reacción.

5.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para esta microscopía es necesario hacer pastillas del catalizador con una prensa de 15 toneladas. Se hicieron dos pastillas, una de W/C y otra de Pt-W/C 8020. Se realizó un mapeo y un microanálisis elemental a lo largo de 1 mm de la pastilla con rayos X. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

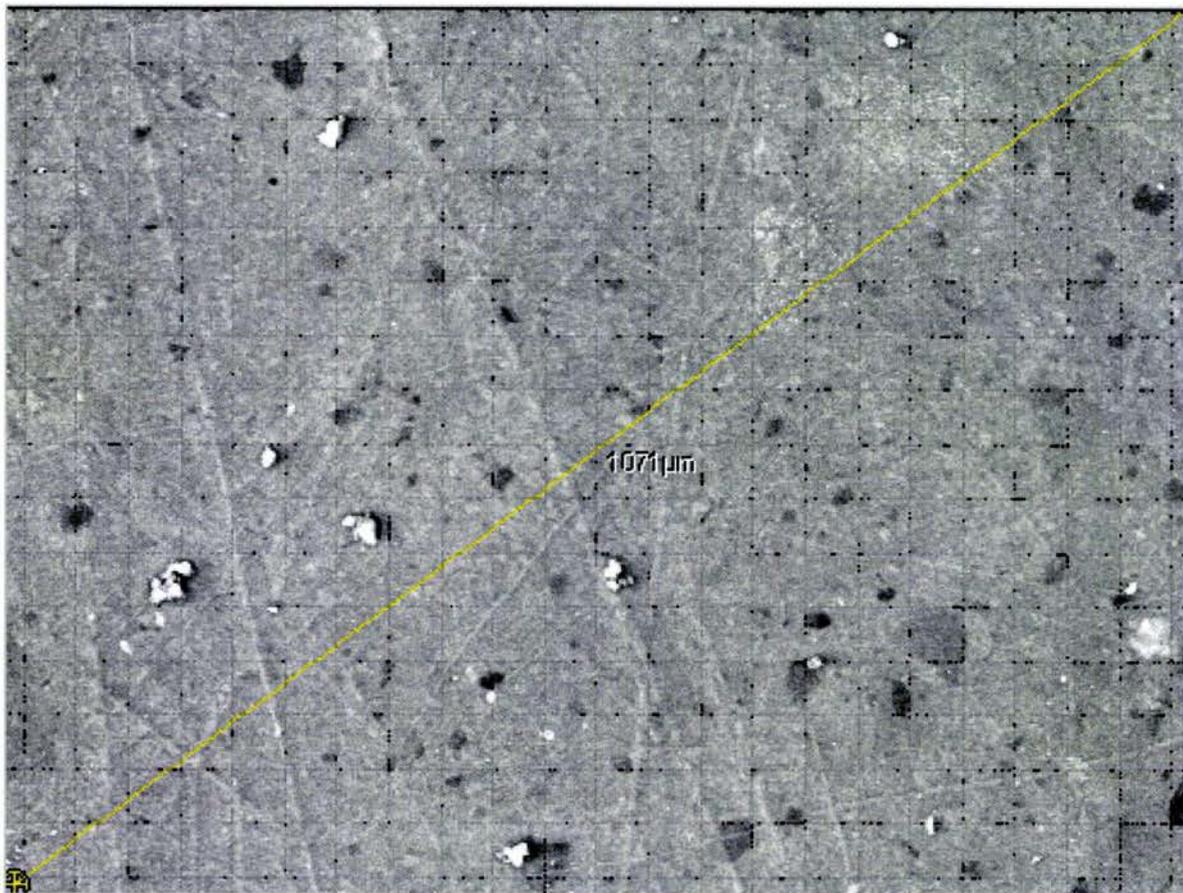


Figura 77. Microscopía electrónica de barrido del catalizador de W/C (mapeo)

En la figura 77 se muestra el mapeo que se realizó sobre la pastilla del catalizador de W/C a lo largo de 1071 μm . La línea amarilla indica el rango por donde se realizó el microanálisis elemental por rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 81.

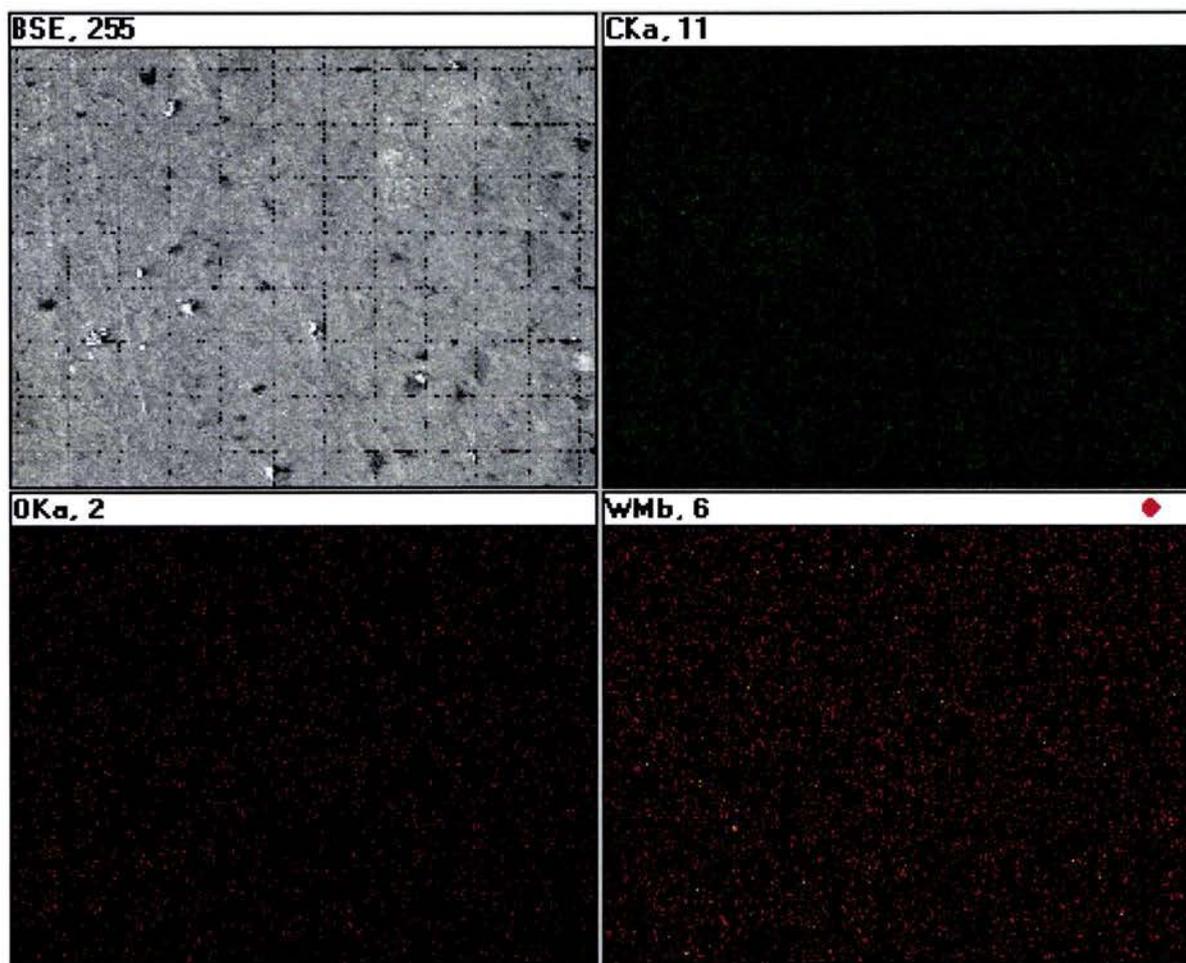


Figura 80. Diferentes componentes en el rango estudiado de la pastilla de W/C

En la figura 80 se muestra la dispersión de los diferentes componentes que se encuentran en el electrocatalizador. En la esquina superior izquierda se muestra el mapeo. Los puntos verdes (esquina superior derecha) son el carbón, los puntos rojos de la esquina inferior izquierda muestran al oxígeno y los puntos rojos en la esquina inferior derecha muestran al tungsteno. Como se puede apreciar, el W muestra una buena dispersión en la muestra tomada.

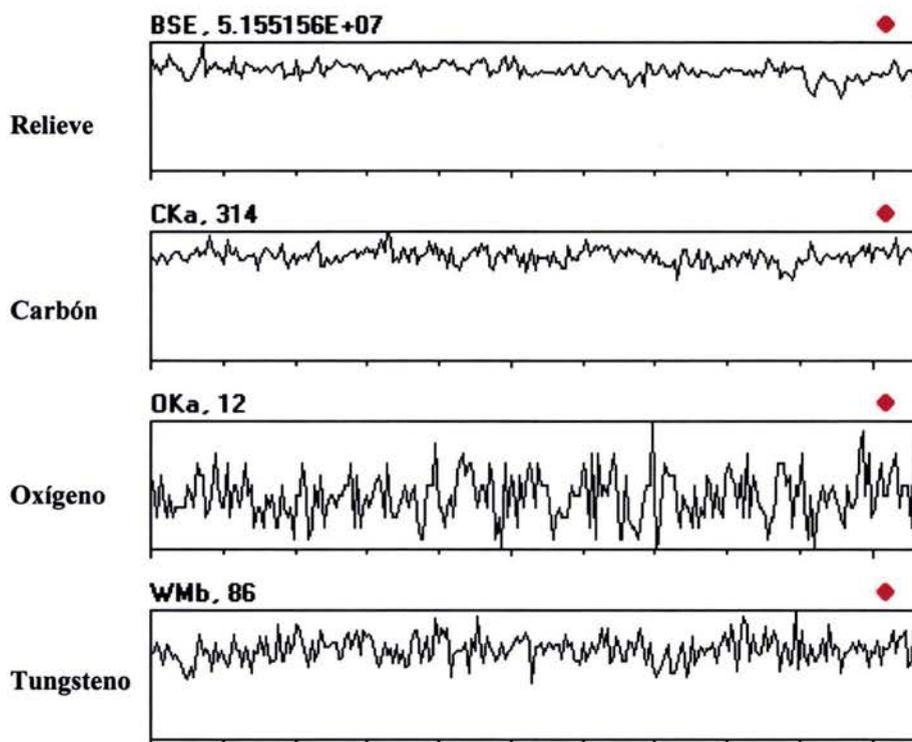


Figura 79. Microanálisis elemental del W/C

Con la figura 79, donde se muestra el microanálisis elemental del electrocatalizador de W/C, confirmamos lo antes dicho, hay una buena dispersión del W a lo largo del rango de la pastilla estudiado.

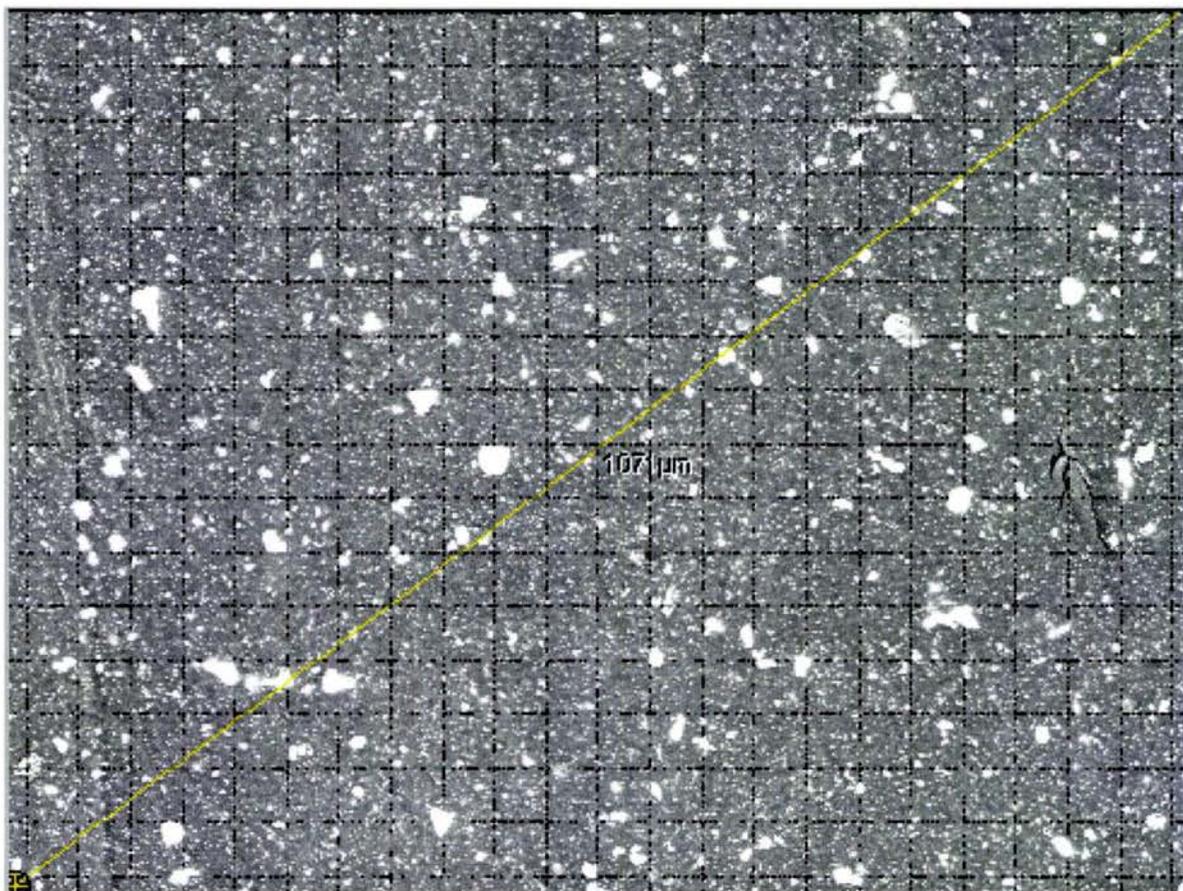


Figura 80. Microscopía electrónica de barrido del catalizador de Pt-W/C 8020 (mapeo)

En la figura 80 se muestra el mapeo realizado a la pastilla del catalizador de Pt-W/C 8020. La línea amarilla muestra el rango por donde se realizó el microanálisis elemental por rayos X, que se muestra en la figura 82.

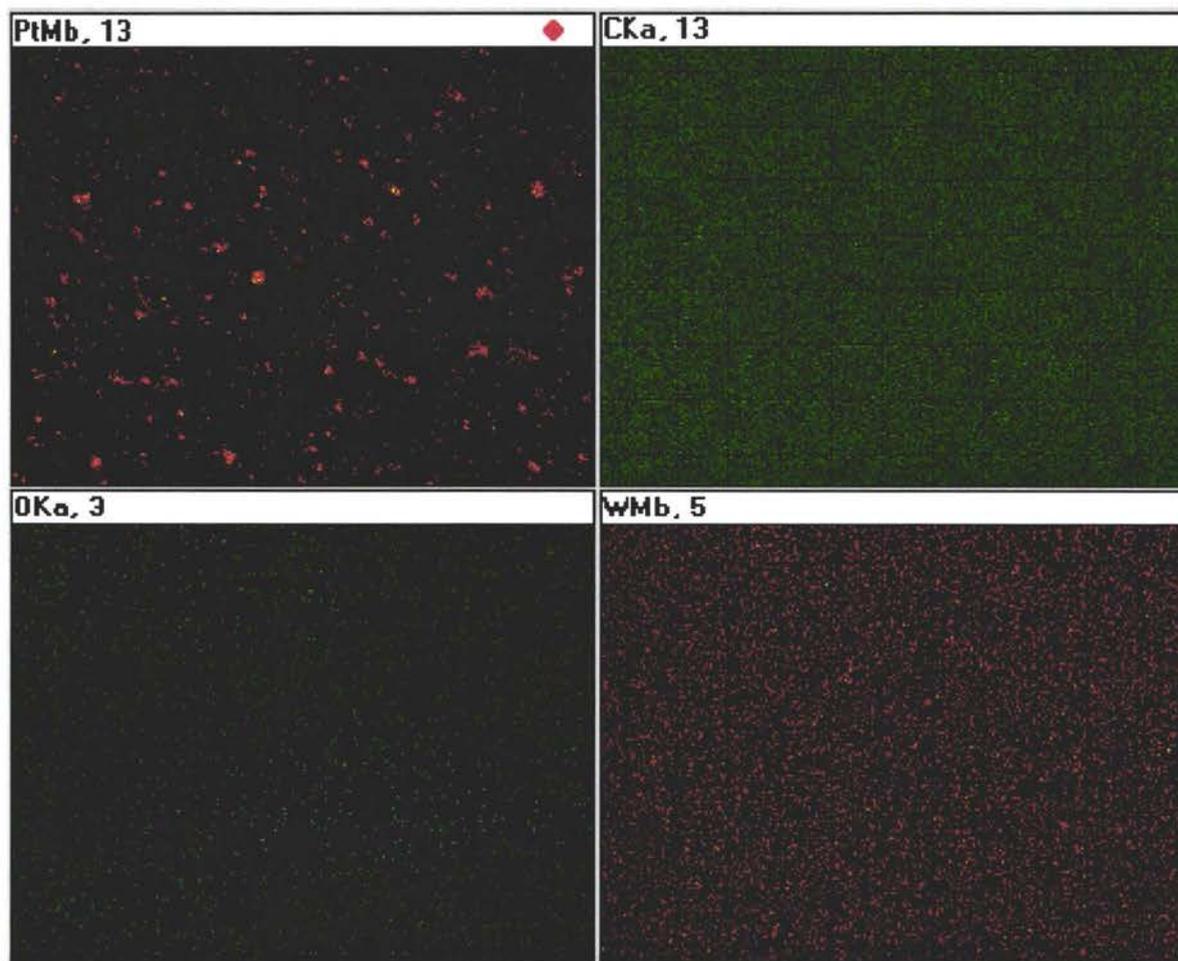


Figura 81. Dispersión de los elementos a lo largo del rango estudiado del electrocatalizador de Pt-W/C 8020

En la figura 81 se ve la dispersión de los elementos a lo largo del rango estudiado. En la esquina superior izquierda, se muestra el platino en rojo; en la esquina superior derecha, se muestra el carbono en verde; en la esquina inferior izquierda, se muestra el oxígeno en verde, que en esta pastilla parece estar en menor cantidad; y en la esquina inferior derecha se muestra el tungsteno en rojo. Como se puede apreciar en esta figura, existe una muy buena dispersión del W a lo largo del rango estudiado, mientras que el Pt se encuentra aglomerado en partículas de gran tamaño. En adelante se muestran los resultados del microanálisis elemental.

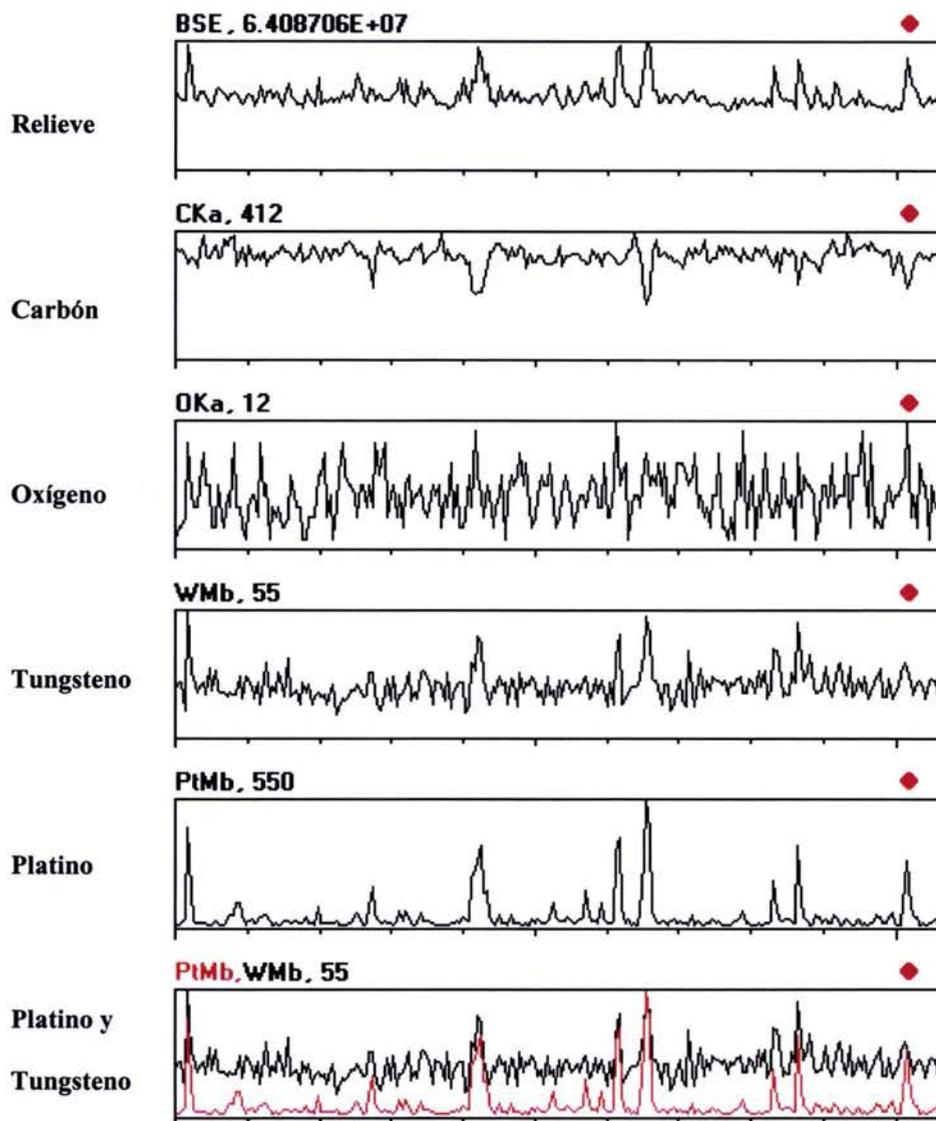


Figura 82. Microanálisis elemental del rango estudiado de la pastilla de Pt-W/C

Como se puede apreciar en la figura 82, donde se muestra el microanálisis elemental por rayos X del rango estudiado de la pastilla de Pt-W/C, las zonas donde hay una alta concentración (picos pronunciados) de Pt, hay una alta concentración de W, así como son las zonas donde hay un relieve mayor (BSE). Esto sugiere la formación de materiales bimetalicos compuestos por Pt y W en el electrocatalizador.

5.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La TEM es un estudio donde se busca conocer el tamaño y la forma de las partículas del electrocatalizador, por lo que, se hicieron pruebas para alcanzar a ver partículas de unos pocos nanómetros.



Figura 83. TEM de carbón Vulcan



Figura 84. TEM de W/C

En la figura 83 se muestra la microscopía del carbón Vulcan, donde se ve que las partículas tienen un tamaño promedio de 30 nm de diámetro con una forma semicircular. Esto es consistente con los datos proporcionados por la MSDS (Hoja de seguridad del material) de Cabot Corporation.

En la figura 84 se muestra la TEM del catalizador de W/C. En esta figura se puede apreciar muy bien el W (partículas oscuras) que se encuentra depositado sobre el carbón. Tiene una forma alargada con un tamaño promedio de 3 nm. Esto habla de la buena dispersión que se alcanzó en el proceso de síntesis.



Figura 85. TEM de Pt/C

Como se puede observar en las figuras 83 y 84, el tamaño de las partículas de tungsteno se encuentra en el orden de los 3 nanómetros, mientras que las partículas de platino tienen un tamaño promedio de 100 nm (figura 85). En esta figura 85, se nota la forma circular que presenta el Pt, a diferencia de la forma alargada del W que se ve en la figura 84.

El Pt está aglomerado debido al método de síntesis utilizado. La polimerización de carbonilos de Pt hace que las partículas sean grandes. Para obtener una dispersión adecuada del Pt en los electrocatalizadores, es necesario el mejoramiento del método de síntesis. Sin

embargo, la buena dispersión del W, sugiere que únicamente se necesita modificar la síntesis del precursor de Pt para alcanzar una buena dispersión de los dos elementos.

6. Discusión

6.1 Observaciones generales

En este capítulo se hace una recapitulación de los resultados obtenidos, que son discutidos con base en los trabajos de Burstein [3] y Tseung [4].

En la VC se encuentra que el rango de desorción de protones se ve afectado por la presencia de W y cuando el medio contiene formaldehído o ácido fórmico. Las densidades de corriente de los picos de oxidación, en formaldehído, son las mayores. Esto se debe a la facilidad con la que el formaldehído se adsorbe en el Pt y a la facilidad con la que puede liberar electrones y protones. El pico principal de oxidación en el barrido de ida, en H₂SO₄, tiene un potencial de inicio de 0.85 V vs. ENH. En los compuestos orgánicos, el pico de oxidación se encuentra entre 1 y 1.15 V vs. ENH, dependiendo de la rapidez de barrido. El pico principal en el barrido de regreso, en H₂SO₄, es de reducción y se encuentra en 0.7 V vs. ENH. En los compuestos orgánicos, el pico correspondiente es de oxidación y se encuentra también en 0.7 V vs. ENH. Se encuentran además otros picos que reflejan la presencia de intermediarios adsorbidos, que se oxidan durante el barrido de regreso.

Con la VL se generaron las curvas de Tafel con las que se obtuvieron algunas constantes de transferencia catódica, y los potenciales de equilibrio. También con la VL, pero con la utilización del EDR se pudieron calcular los coeficientes de difusión y así conocer las constantes de transferencia de masa. El conocimiento de estas constantes ayuda a la descripción del sistema de manera adecuada.

Con la CA se pudieron obtener las curvas de voltamperometría de muestreo de corriente, que confirman la disminución de la densidad de corriente en el rango de desorción de protones, cuando hay W en el catalizador. Estas gráficas, obtenidas de los catalizadores que contienen W, guardan una relación muy cercana con las obtenidas con la VL.

Como se ha demostrado anteriormente, la presencia de W cambia considerablemente el comportamiento de los electrocatalizadores con respecto del Pt/C, por lo que para completar el análisis de resultados, se consideran dos aspectos: el efecto de los compuestos orgánicos en el platino y el efecto del tungsteno en los electrocatalizadores.

6.2. Efecto de los compuestos orgánicos en el Pt

La reacción completa de oxidación anódica del metanol es descrita, como mencionamos anteriormente, por:



Esta reacción que involucra la transferencia de 6 electrones, debe de ocurrir en diferentes etapas. Por lo que muchos mecanismos han sido propuestos. En esta sección, se hablará de cuando sólo existe Pt como catalizador. Como se mostrará posteriormente, se forman diferentes intermediarios en la reacción, que envenenan al Pt.

En la tabla 5 se muestran los potenciales estándar de equilibrio de algunas reacciones posibles en la oxidación anódica del metanol, si se formaran intermediarios estables. Estos valores fueron calculados por Burstein [3] con los potenciales químicos estándar dados por Pourbaix [16].

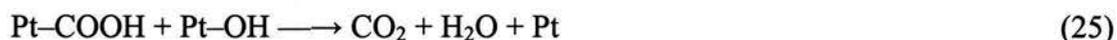
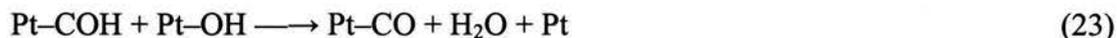
Reacción	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	E° (V, ENH)
$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-44.8	+0.232
$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-37.2	+0.096
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-55.6	+0.144
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-17.3	+0.030
$\text{HCHO} \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+7.6	-0.039
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-10.8	+0.056
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+27.5	-0.071
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+19.9	-0.103
$\text{HCO}_2\text{H} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+38.3	-0.198

Tabla 5. Potenciales de equilibrio estándar de la oxidación anódica del metanol (25 °C, 1 atm y 1mol dm⁻³ para especies estables (CH₃OH, HCHO, HCO₂H)

Con los valores de potencial estándar de equilibrio tan bajos que presentan el formaldehído y el ácido fórmico, confirmamos que el HCHO se adsorbe en el Pt a bajos potenciales, lo cual puede modificar la zona de adsorción de protones, ya que el Pt se encuentra ocupado por compuestos orgánicos. Hecho que observamos en algunas gráficas de VC.

En esta descripción de posibles etapas de reacción, se da por hecho que ocurren etapas de adsorción. El potencial estándar de equilibrio más bajo de reacciones en que participa el metanol, es el de la reacción CH₃OH / CO₂, la reacción global. El mejor desempeño de un ánodo en celdas de combustible de metanol corresponde a potenciales entre 0.5 y 0.6 V vs. ENH. Lo que significa que todavía hay mucho que hacer en el ámbito de la electrocatálisis, para así poder llegar al límite termodinámico de 0.030 V vs. ENH.

En las ecuaciones 21 a 25 se muestra un mecanismo de reacción propuesto [3] donde sólo intermediarios adsorbidos inestables son formados. En este proceso, la reacción 22 ocurre de manera paralela a las reacciones 21, 23, 24 y 25 generando grupos hidroxilo que contribuyen a la oxidación de los intermediarios orgánicos.



Como se puede ver, en estas reacciones se van formando los intermediarios que anteriormente denominamos como venenos (CO, -COH, -COOH), ya que se adsorben sobre Pt. Para disminuir el efecto que tienen estos venenos en el Pt, se utilizan comúnmente en la formulación de catalizadores, otros elementos que faciliten a la adsorción y oxidación de estos compuestos orgánicos o que puedan generar fácilmente grupos hidroxilo superficiales que participen en la oxidación de especies orgánicas. A continuación se tratará el efecto que tiene el W en los electrocatalizadores.

6.3. Efecto de la presencia de W en los catalizadores

En la tabla 6 se presenta el mecanismo propuesto por Tseung [4], donde se presenta el llamado “spill over” (migración iónica en la superficie de un sólido). En este caso los protones que se adsorben en el Pt pasan al W, lo que hace que el catalizador tenga un mejor desempeño. Esto ocurre en cada paso de la reacción (izquierda), liberando al Pt para que pueda deshacerse más fácilmente de los compuestos orgánicos adsorbidos, que adsorba los nuevos compuestos formados en la reacción con los radicales OH⁻ adsorbidos (derecha) o que libere CO₂.

Este efecto puede provocar que el intervalo de desorción de protones disminuya, como se vio en las gráficas de la VC donde había W. Esto es porque el W recibiría por “spill-over” los protones provenientes del Pt.

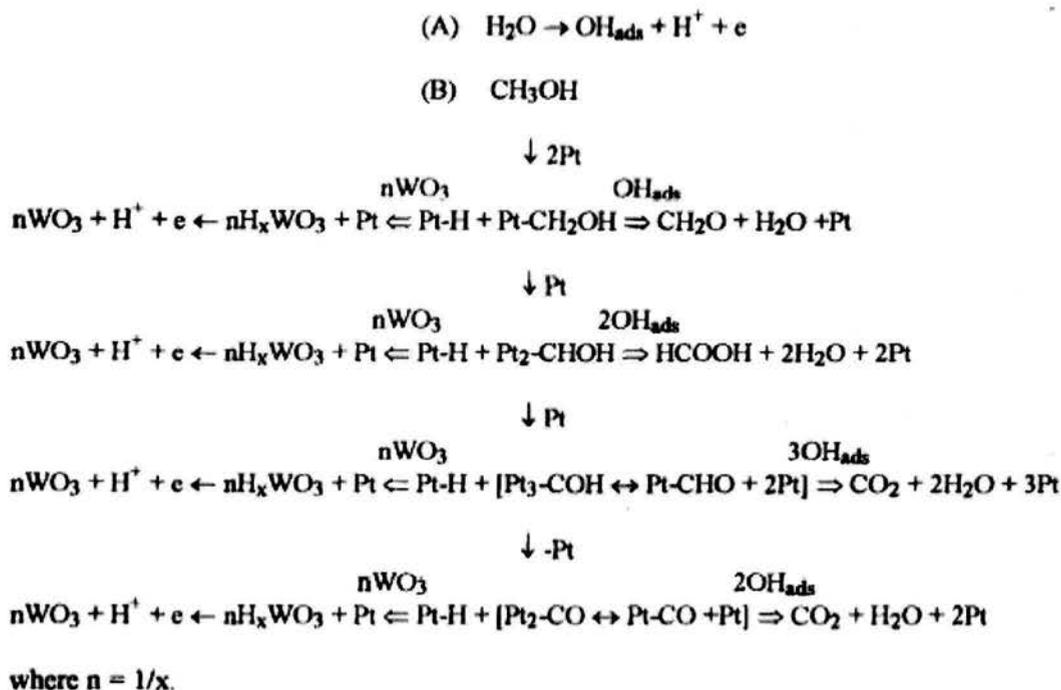


Tabla 6. Mecanismo de reacción del Pt-WO₃ donde se presenta el “spill-over”

En estos catalizadores disminuye el potencial de inicio de las reacciones anódicas acercándose al límite termodinámico de 0.030 V vs. ENH para la oxidación anódica de metanol. El fin último del desarrollo de electrocatalizadores es lograr una buena oxidación al potencial más bajo posible. Por este motivo, se debe seguir investigando acerca de electrocatalizadores para disminuir estas limitantes cinéticas y alcanzar un mejor desempeño.

7. Conclusiones

En esta tesis se realizó la síntesis, las caracterizaciones electroquímicas y de microscopía de una serie de electrocatalizadores que contienen Pt y/o W, depositados sobre carbón.

En la serie de resultados obtenidos se observó que, tanto en la VC como en la voltamperometría de muestreo de corriente, que la presencia de W disminuye la corriente en el intervalo de potencial de desorción de protones. Esto puede ser debido a que en lugar que los protones se difundan hacia el electrolito, pasan al W, como parte de la reacción.

Para todos los catalizadores con Pt, el pico principal de oxidación en el barrido de ida, en H₂SO₄, tiene un potencial de inicio de 0.85 V vs. ENH. En los compuestos orgánicos, el pico de oxidación se encuentra entre 1 y 1.15 V vs. ENH, dependiendo de la rapidez de barrido. El pico principal en el barrido de regreso, en H₂SO₄, es de reducción y se encuentra en 0.7 V vs. ENH. En los compuestos orgánicos, el pico correspondiente es de oxidación y se encuentra también en 0.7 V vs. ENH. En los medios orgánicos, en el caso del barrido hacia potenciales catódicos, se presenta una oxidación de los compuestos orgánicos adsorbidos en el barrido de ida. Es necesario remarcar la existencia de dos picos de potencial claros en el barrido de regreso, en el formaldehído, ya que demuestra la existencia de al menos dos intermediarios adsorbidos que se oxidan.

Los electrocatalizadores que tienen W, presentan densidades de corriente menores a las que presenta el electrocatalizador de Pt/C. Sin embargo, al introducir W en el electrocatalizador disminuye el potencial necesario para iniciar la reacción de oxidación del metanol o cualquiera de los otros combustibles.

Se generaron curvas de Tafel para algunos pares catalizador – medio, pero en este trabajo no se pretende caracterizar detalladamente los electrocatalizadores desde el punto de vista de la transferencia electrónica. Así como tampoco se pretende caracterizar de manera detallada a los electrocatalizadores desde el punto de vista de la transferencia de

masa, por lo que, sólo se mostraron ejemplos de las curvas de electrodo de disco rotatorio y de las constantes cinéticas que se pueden obtener de estas. También se mostraron ejemplos de la voltamperometría de muestreo de corriente con la que se pueden obtener valores cercanos a las condiciones de operación de una celda de combustible.

Los resultados obtenidos en la microscopía nos indican que la dispersión del platino en el catalizador es muy mala, ya que se forman cúmulos que disminuyen la actividad catalítica de este metal.

8. Perspectivas

Para poder conocer el alcance real de estos electrocatalizadores, es necesario mejorar el método de síntesis de los mismos, ya que, como se mencionó anteriormente, existe una mala dispersión del Pt, que puede ser mejorada.

También para poder conocer las características catalíticas de estos catalizadores se deben de realizar de manera detallada las pruebas electroquímicas clásicas, generando curvas de Tafel, así como las de electrodo de disco rotatorio y la voltamperometría de muestreo de corriente con los electrocatalizadores que presenten una mejor dispersión en la superficie.

El otro punto importante a realizar en estos catalizadores son la serie de pruebas in situ como la espectroscopia y los rayos X mientras ocurre la reacción en un barrido o la adsorción de CO, para poder comprender el mecanismo de reacción.

9. Bibliografía:

1. DICKINSON, A.J., CARRETTE, L.P.L., COLLINS, J.A., FRIEDRICH, K.A., STIMMING, U. Preparation of a Pt-Ru/C from carbonyl complexes for fuel cell applications. *Electrochimica Acta* 2002; 47: 3733 – 3739
2. BOCKRIS John O'M y REDDY Amulya K.N. Modern Electrochemistry 1. Ionics. 2nd Edition. Plenum Press. New York, 1998.
3. BURSTEIN GT, BARNETT CJ, KUCERNAK AR, WILLIAMS KR. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today* 1997; 38: 425-437.
4. TSEUNG A.C.C., CHEN K.Y. Hydrogen Spill-Over Effect on Pt/WO₃ Anode Catalysts. *Catalysis Today* 1997; 38: 439-443
5. PARK K-W, AHN KS, NAH Y-C, CHOI J-H, SUNG Y-E. Electrocatalytic Enhancement of Methanol Oxidation at Pt-WO_x Nanophase Electrodes and In-Situ Observation of Hydrogen Spillover using Electrochromism. *J Phys Chem B* 2003;107:4352-4355.
6. ALVAREZ-MERINO, M.A., CARRASCO-MARÍN, F., FIERRO J. L. G. Y MORENO-CASTILLA C. Tungsten Catalysts Supported on Activated Carbon. I Preparation and Characterization after Their Heat Treatments in Inert Atmosphere. *J. of Catalysis* 2000; 192:363-373
7. MORENO-CASTILLA C, ALVAREZ-MERINO MA, CARRASCO-MARÍN F, FIERRO JLG. Tungsten and Tungsten Carbide Supported on Activated Carbon: Surface Structures and Performance for Ethylene Hydrogenation. *Langmuir* 2001;17:1752-1756.

-
8. MORENO-CASTILLA C., MALDONADO-HÓDAR F.J., RIVERA-UTRILLA J., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. Group 6 Metal Oxide-Carbon Aerogels. Their Synthesis, Characterization and Catalytic Activity In The Skeletal Isomerization of 1-Butene. Applied Catalysis A: General 1999; 183:345-356
 9. ALVAREZ-MERINO M. A., F. CARRASCO-MARÍN y MORENO-CASTILLA C. Tungsten Catalysts Supported on Activated Carbon II. Skeletal Isomerization of 1-Butene. Journal of Catalysis 2000; 192: 374–380
 10. PAWELEC A B., MARISCAL A R., FIERRO A J.L.G., GREENWOOD B A., VASUDEVAN P.T. Carbon-Supported Tungsten and Nickel Catalysts for Hydrodesulfurization and Hydrogenation Reactions. Applied Catalysis A: General 2001 206: 295–307
 11. SHIJUN L, LINKOV V, PETRIK L. Electrooxidation of methanol over a membrane-based electrode and effect of tungsten and molybdenum on the activity. Applied Catalysis A: General 2002;235:149-155.
 12. MORENO-CASTILLA C, PÉREZ-CADENAS AF, MALDONADO-HÓDAR FJ, CARRASCO-MARÍN F, Fierro FLG. Influence of Carbon-Oxygen Surface on the Surface Acidity of Tungsten Oxide Catalysis Supported on Activated Carbons. Carbon 2003;41:1157-1167.
 13. PÉREZ-CADENAS AF, MORENO-CASTILLA C, MALDONADO-HÓDAR FJ, FIERRO JLG. Tungsten oxide catalysts supported on activated carbons: effect of tungsten precursor and pretreatment on dispersion, distribution and surface acidity of catalysts. Journal of Catalysis 2003;217:30-37.
 14. MORENO-CASTILLA C., CARRASCO-MARIN F., PAREJO-PEREZ C., LOPEZ RAMON M.V. Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Catalyzed by
-

-
- Oxidized Activated Carbons with Varying Surface Acidic Character. Carbon 2001 39:869–875
15. YUE Z.R., JIANG W., WANG L., GARDNER S.D., PITTMAN JR. C.U. Surface Characterization of Electrochemically Oxidized Carbon Fibers. Carbon 1999; 37: 1785–1796
16. YANG, L.X., BOCK, C., McDOUGAL, B., PARK, J. The role of WO_x adcomponent to Pt and PtRu catalysts in the electrochemical CH₃OH oxidation reaction. J. of Applied Electrochemistry 2004, 34:427 – 438.
17. POURBAIX Marcel, et al. Atlas D'Équilibres Électrochimiques. Gauthier-Villars & Cie, Editor Paris Francia, 1963.
18. LONGONI G y CHINI P. Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianiones [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n = ~10,6,5,4,3,2,1). A New Series of Inorganic Oligomers. J of Amer Chem Soc 1976; 98 (23): 7225-7231.
19. SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP. Instrumental Methods inn Electrochemistrý. Ellis Horwood Ltd. 1990. West Sussex, Inglaterra.
20. LIU N, KOUTAKIS K, FIGUEROA JC, CHEN JG. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts. III Reactions of methanol, water, and hydrogen on PT-modified C/W(111) surfaces. Journal of Catalysis 2003;215:254-263.
21. WASMUS S, KÜVER A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. Journal of Electroanalytical Chemistry 1999;461:14-31.

-
22. SIMOND O, SCALLER V, COMNINELLIS. Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Electrodes. *Electrochimica Acta* 1997;42(13-14):2009-2012.
 23. FRELINK T., VISSCHER W. y VAN VEEN J. A. R. On the Role of Ru and Sn as Promoters of Methanol Electro-Oxidation over Pt. *Surf. Sci.* 1995; 335: 353-360
 24. LARMINIE J y DICKS Andrew. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley and Sons Ltd. West Sussex, Inglaterra, 2001.
 25. HOOGERS G. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press LLC. EUA, 2002.
 26. HOFFMANN P. Tomorrow's Energy. Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet. The MIT Press. Boston, Massachusetts, EUA, 2002.

9. Apéndice

9.1. Cálculos para la síntesis de catalizadores

Tungsteno

$$0.2 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{351.9036 \text{ g de W(CO)}_6}{1 \text{ mol de W}} = 0.3823 \text{ g de W(CO)}_6$$

Pt-W (20-80)

$$0.08 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{351.9036 \text{ g de W(CO)}_6}{1 \text{ mol de W}} = 0.1531 \text{ g de W(CO)}_6$$

$$0.02 \text{ g de Pt} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{195.08 \text{ g de W}} \times \frac{251.1 \text{ g de Pt(CO)}_2}{1 \text{ mol de Pt}} = 0.0257 \text{ g de Pt(CO)}_2$$

Pt-W (50-50)

$$0.05 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{351.9036 \text{ g de W(CO)}_6}{1 \text{ mol de W}} = 0.0957 \text{ g de W(CO)}_6$$

$$0.05 \text{ g de Pt} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{195.08 \text{ g de W}} \times \frac{251.1 \text{ g de Pt(CO)}_2}{1 \text{ mol de Pt}} = 0.0644 \text{ g de Pt(CO)}_2$$

Pt-W (80-20)

$$0.02 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{351.9036 \text{ g de W(CO)}_6}{1 \text{ mol de W}} = 0.0383 \text{ g de W(CO)}_6$$

$$0.08 \text{ g de Pt} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{195.08 \text{ g de W}} \times \frac{251.1 \text{ g de Pt(CO)}_2}{1 \text{ mol de Pt}} = 0.1030 \text{ g de Pt(CO)}_2$$
