



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DESARROLLO DE CATALIZADORES PtMo/C PARA LA ELECTRO-
OXIDACIÓN DE METANOL

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A :

M. I. LUIS CARLOS ORDÓÑEZ LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH



TEMIXCO, MOR., ABRIL 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

| | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| Presidente: | Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís |
| Secretario: | Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph |
| 1 ^{er.} Vocal: | Dr. José Gonzalo González Rodríguez |
| 2 ^{do.} Vocal: | Dr. Pedro Roquero Tejeda |
| 3 ^{er.} Vocal: | Dra. Mascha Afra Smit |
| 1 ^{er.} Suplente: | Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez |
| 2 ^{do.} Suplente: | Dr. José Antonio Toledo Antonio |

Lugares donde se realizó la tesis:

- Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, Facultad de Química, UNAM.
- Unidad de Investigación en Catálisis, Facultad de Química, UNAM.
- Centro de Investigación en Energía, UNAM.

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH



FIRMA

Agradecimientos

Esta tesis de doctorado se realizó bajo la dirección del Dr. Sebastián Pathiyamattom Joseph con la colaboración del Dr. Pedro Roquero Tejeda y el Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís. Agradezco la confianza depositada en mí para desarrollar este proyecto de tesis.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Pedro Roquero y al Dr. Jorge Ramírez por la asesoría, financiamiento, materiales y equipo otorgado para el desarrollo de este trabajo de tesis.

El comité tutorial que asesoró el desarrollo de esta tesis estuvo formado por:

| | |
|------------------------------------|----------------------------|
| Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph | CIE, UNAM |
| Dr. Pedro Roquero Tejeda. | Facultad de Química, UNAM. |
| Dr. Jorge Ramírez Solís. | Facultad de Química, UNAM |
| Dra. Masha Afra Smit | CICY |
| Dr. José Antonio Toledo Antonio | IMP |

Quiero agradecer de manera muy atenta a las siguientes personas ya que su apoyo fue fundamental para el desarrollo de este trabajo:

A la Dra. Ana Lilia Ocampo por la asesoría en la síntesis de carbonilos de Pt, los materiales compuestos, así como en algunas caracterizaciones electroquímicas.

Al M. I Manuel Aguilar por las caracterizaciones de difracción de rayos X.

Al I. Q. Ivan Puente Lee, por la caracterización de microscopía electrónica de barrido y transmisión. La preparación de muestras.

Al Dr. Lazaro Huerta y al Instituto de materiales de la UNAM por las mediciones de XPS.

A la Dra. Aída Gutierrez Alejandr  por las caracterizaciones de FTIR

Al Dr. José Antonio Toledo Antonio por las caracterizaciones de contraste Z y microanálisis.

A los miembros del Staff de la UNICAT, Dr. Luis Cedeño, Dra Aıda Gutierrez Alejandr , Dr. Rogelio cuevas, Dra. Perla Castillo, por su apoyo.

Al Dr. Martín Hernández Luna por el financiamiento de reactivos, un potencioestado y dos baños de temperatura controlada.

Para la realización de este trabajo de tesis goc  de las becas que otorgadas por CONACYT y DGEP-UNAM.

Agradezco al posgrado de Ingeniería por los apoyos otorgados para participar en congresos.

A los proyectos que dirige el Dr. Sebastian Pathiyamattom IN109703 (DGAPA-UNAM) y CIAM42146 (CONACYT) por el apoyo en la participación a congresos y materiales.

Al megaproyecto CU y la energía por el financiamiento de reactivos.

Quiero Agradecer a mis compañeros del CIE y de la UNICAT-Facultad de Química por su valiosa amistad e intercambio de ideas.

El jurado del examen de doctorado estuvo constituido por :

| | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Presidente: | Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís |
| Secretario: | Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph |
| 1 ^{er.} Vocal: | Dr. José Gonzalo González Rodríguez |
| 2 ^{do.} Vocal: | Dr. Pedro Roquero Tejeda |
| 3 ^{er.} Vocal: | Dra. Mascha Afra Smit |
| 1 ^{er.} Suple n t e: | Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez |
| 2 ^{do.} Suple n t e: | Dr. José Antonio Toledo Antonio |

Agradezco sus comentarios y sugerencias.

Dedico este esfuerzo a mis padres César y Miriam, mis hermanos Geraldina y Ernesto. A mi compañera Andrea.

ÍNDICE

| | |
|---|------------|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | ..2 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1 Generalidades sobre las celdas de combustible | 3 |
| 1.2 Celdas de combustible de metanol directo | 5 |
| 1.3. Mecanismo de la electro-oxidación de metanol en Pt | 7 |
| 1.4. Catalizadores bimetálicos | 8 |
| 1.5 Antecedentes | 9 |
| 1.6. Objetivo | 12 |
| 1.7 Hipótesis | 13 |
| 1.8 Metas | 14 |
| Referencias bibliográficas | 15 |
| | |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 17 |
| 2.1 Introducción | 17 |
| 2.2 Síntesis de carbonilos de Platino | 17 |
| 2.3 Síntesis de catalizadores de PtMo/C | 19 |
| 2.4 Mezclas mecánicas | 20 |
| 2.5 Materiales preparados | 20 |
| 2.6 Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) | 21 |
| 2.7 Difracción de Rayos X | 22 |
| 2.8 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 22 |
| 2.9 Microscopía electrónica de Barrido (SEM) | 22 |
| 2.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | 22 |
| 2.11 Caracterización Electroquímica | 22 |
| 2.11.1 Preparación de electrodos. | 22 |
| 2.11.2 Voltamperometría cíclica (VC) | 23 |
| 2.11.3 Determinación del área catalíticamente activa | 24 |
| 2.11.4 Electrodo de disco rotatorio (EDR) | 24 |
| 2.11.5 Muestreo de corriente | 25 |
| 2.11.6 Experimentos de TAFEL | 25 |
| Referencias bibliográficas | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 3. RESULTADOS | 29 |
| 3.1 Introducción | 29 |
| | |
| Primera parte: Materiales PtMo/C | 29 |
| 3.2 Difracción de Rayos X | 29 |
| 3.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 31 |
| 3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 38 |
| 3.5 Espectroscopía fotoelectronica de rayos X (XPS) | 39 |
| 3.6 Caracterización electroquímica | 46 |
| 3.6.1 Materiales de referencia en el electrolito soporte | 46 |
| 3.6.2 Oxidación de CO y determinación del área catalíticamente activa | 58 |
| 3.6.3 Oxidación de metanol en los materiales de Referencia | 63 |
| 3.6.4 Oxidación de metanol en la serie A-PtMo/C | 66 |
| 3.6.5 Electrodo de disco rotatorio | 69 |
| 3.6.6 Voltamperometría por muestreo de corriente | 72 |
| 3.6.7 Curvas de Tafel | 74 |
| 3.6.8 Oxidación de Intermediarios | 78 |
| | |
| Segunda parte: Mezclas mecánicas | 81 |
| 3.7 Microscopía electrónica de barrido | 81 |
| 3.8 Caracterización electroquímica | 82 |
| 3.8.1 Oxidación de CO y determinación del área catalíticamente activa | 82 |
| 3.8.2 Oxidación de Metanol | 84 |
| 3.8.3 Voltamperometría de muestreo de corriente | 86 |
| 3.8.4 Curvas de Tafel | 87 |
| | |
| Tercer parte: Efecto del tamaño se partícula de Pt | 90 |
| 3.9 Difracción de rayos X (DRX) | 90 |
| 3.10 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 92 |
| 3.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 93 |

| | |
|--|------------|
| 3.12 Caracterización electroquímica | 95 |
| 3.12.1 Oxidación de CO y determinación del área catalíticamente activa | 95 |
| 3.12.2 Oxidación de metanol | 99 |
| 3.12.3 Oxidación de Intermediarios | 88 |
| Referencias bibliográficas | 102 |
| 4. DISCUSIÓN GENERAL | 108 |
| 4.1 Conformación de la fase activa | 108 |
| 4.2 Efecto del Mo en la respuesta electroquímica de los catalizadores A-PtMo/C | 110 |
| 4.3 Mezclas mecánicas y efecto del tamaño de partícula | 111 |
| 4.4 Propuesta del efecto promotor de los bronce de molibdeno en el mecanismo de oxidación de metanol | 114 |
| Referencias bibliográficas | 119 |
| 5. CONCLUSIONES | 122 |
| 6. ANEXOS | |
| Anexo I. Análisis de carbonilos de platino por espectroscopia infrarroja. | I.1 |
| Anexo II. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) | II.1 |
| Anexo III. Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) | III.1 |
| Anexo IV. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | IV.1 |
| Anexo V.. Voltamperometría cíclica. | V.1 |
| 7. APÉNDICES | |
| Apéndice A. Diagramas Tensión-pH | A.1 |
| Apéndice B. Conceptos básicos de electroquímica | B.1 |
| Apéndice C. Técnicas de caracterización | C.1 |

RESUMEN

En este trabajo se estudió el papel del molibdeno en los catalizadores PtMo/C utilizados como ánodos en la reacción de electro-oxidación de metanol. Los materiales se sintetizaron por el método de termólisis de carbonilos. Se obtuvieron tres series: A-PtMo/C (tamaño de partícula pequeño), B-PtMo/C (tamaños de partícula grande); M: mezclas mecánicas de los catalizadores A-Pt/C más Mo/C. El contenido de Mo se varió de acuerdo a la siguiente relación atómica: $R = \text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Pt}) = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$ y 1.0 . La caracterización de los materiales frescos por DRX y XPS indicó la presencia de Pt(0) y distintos óxidos de molibdeno MoO_x .

Los materiales PtMo/C fueron caracterizados electroquímicamente por voltamperometría cíclica, en metanol, formaldehído y ácido fórmico con H_2SO_4 como electrolito soporte. Se encontró que el material Mo/C no cataliza la electro-oxidación de metanol, CO, HCHO y HCOOH. Sólo presentó un comportamiento de promotor. Experimentos de disco rotatorio en CH_3OH 1.0M, H_2SO_4 0.5M indicaron procesos de adsorción de protones en la superficie de la muestra Mo/C. Análisis de DRX después de distintos tratamientos a potencial constante en H_2SO_4 0.5M, comprobaron la formación de bronce de molibdeno con distinto grado de protonación (H_xMoO_3 $0.3 < x < 2$). Los resultados de oxidación de metanol y sus intermediarios (CO, HCOOH y HCHO) en los catalizadores A-PtMo/C y B-PtMo/C mostraron que a bajos contenidos de molibdeno (Pt7Mo3/C $R=0.3$ y Pt4Mo1/C $R=0.2$) se alcanzó el máximo efecto promotor de la electro-oxidación de metanol. Este efecto promotor, expresado en términos de menores potenciales de inicio del proceso de oxidación y densidades de corriente mayores con respecto al catalizador de Pt/C. Resultados similares presentaron las mezclas mecánicas de Pt/C más Mo/C, muestras en donde los sitios de Pt y los bronce de molibdeno se encuentran separados. Este resultado confirmó la existencia de un proceso de difusión superficial de protones desde los sitios Pt-H, formados por la electro-adsorción de metanol, hacia los bronce de molibdeno H_xMoO_3 . Probablemente, utilizando como "puente", los grupos funcionales que contienen oxígeno del soporte de carbón. De esta manera, se concluyó que el papel del molibdeno es liberar sitios de platino en donde se adsorba y electro-oxide otra molécula de metanol.

ABSTRACT

The role of molybdenum in the PtMo/C electrocatalysts used as anodes in the reaction of methanol electro-oxidation was studied. The materials were synthesized by the metal carbonyl thermolysis method. Three series were obtained: 1) A- PtMo/C (small particle size), 2) B-PtMo/C (big particles) and 3) mechanical mixtures of A-Pt/C and Mo/C. The content of Mo was varied according to the following atomic relationship: $R = \text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Pt}) = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$ and 1.0 . The characterization of the fresh materials by XRD and XPS indicated the presence of Pt(0) and molybdenum oxides MoO_x.

The PtMo/C materials were characterized by cyclic voltammetry using methanol, formaldehyde and formic acid as working media. H₂SO₄ 0.5M solution was the support electrolyte. It was found that Mo/C did not present the ability to oxidize methanol nor the intermediate species. It only had a promoter behavior. XRD analysis, after different electrochemical treatments at constant potential in H₂SO₄ 0.5M, confirms the molybdenum bronzes formation with different protonation degree (H_xMoO_3 $0.3 < x < 2$). The results of methanol oxidation and the intermediate species (CO, HCOOH and HCHO) in series A-PtMo/C and B-PtMo/C revealed that lower molybdenum contents (Pt₇Mo₃/C $R=0.3$ and Pt₄Mo₁/C $R=0.2$) present the maximum promoter effect towards the methanol electro-oxidation. This promoter effect was expressed in terms of lower onset potentials methanol oxidation with respect to the Pt/C catalyst.

Similar results were registered by the mechanical mixtures of Pt/C plus Mo/C, where the Pt sites are separated from the molybdenum bronzes. This result strongly suggests the existence of a protons spillover process from Pt-H sites, formed by the methanol electro-adsorption, to the molybdenum bronzes H_xMoO₃.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El deterioro de la calidad del aire por el incremento de las emisiones contaminantes causantes del efecto invernadero (CO_2 principalmente), han forzado a replantear el uso de los motores de combustión interna alimentados con derivados del petróleo como la base del transporte en el mundo. Tomando en cuenta las proyecciones del crecimiento de la demanda de transporte en los próximos años, se han implementado normas ambientales cada vez más rigurosas. Pero alcanzarlas es más difícil y costoso. La necesidad de energía en el mundo crece continuamente y los precios del petróleo aumentan con la demanda. Esto ha incrementado el interés del uso de combustibles alternativos derivados de la biomasa como metanol e hidrógeno, así como su uso en el transporte a través de dispositivos más eficientes como son las celdas de combustible. Sin embargo, todavía hay muchos desafíos que superar. Entre ellos, obtener catalizadores más activos y resistentes a la presencia de impurezas o intermediarios de las reacciones que se llevan a cabo en estos dispositivos. En este capítulo se presenta el funcionamiento de las celdas de combustible de metanol, el uso de Pt como catalizador de oxidación. Se habla de los antecedentes sobre el uso de molibdeno con la finalidad de incrementar la actividad de la reacción de electro-oxidación de metanol. Por último, se plantea el objetivo del proyecto y la hipótesis del papel que desempeña el molibdeno en los catalizadores PtMo/C.

1.1 Generalidades sobre las celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos en los cuales se genera energía eléctrica de forma directa a partir de reacciones electroquímicas con una baja emisión de productos contaminantes y una eficiencia mucho mayor que los procesos que siguen el ciclo de Carnot (figura 1.1) [1]. Tienen la ventaja de ser modulares y por tanto, pueden ser contruidos de acuerdo a los requerimientos de potencia. Desde unos cuantos mili watts hasta Mega watts. La posibilidad de manipulación del rango de potencia permite la construcción de estos equipos en lugares específicos, con la capacidad de poder crecer conforme la demanda lo requiera. Debido a la baja cantidad de emisiones que generan, las celdas de combustible pueden ser instaladas en los lugares donde la energía es consumida, aun en regiones altamente pobladas. Como resultado el costo de las líneas y las pérdidas de transmisión se reducen [2].

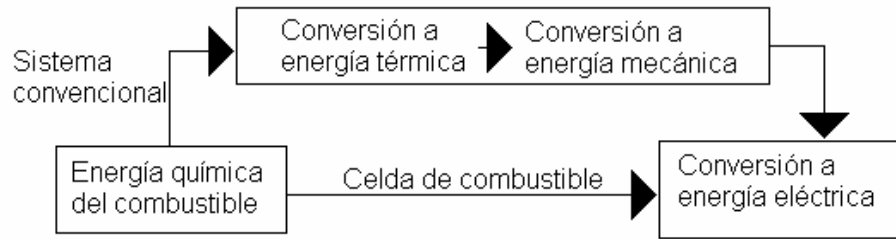
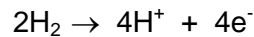
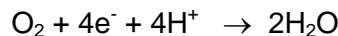


Figura 1.1. Conversión directa de energía con una celda de combustible en comparación con una tecnología convencional

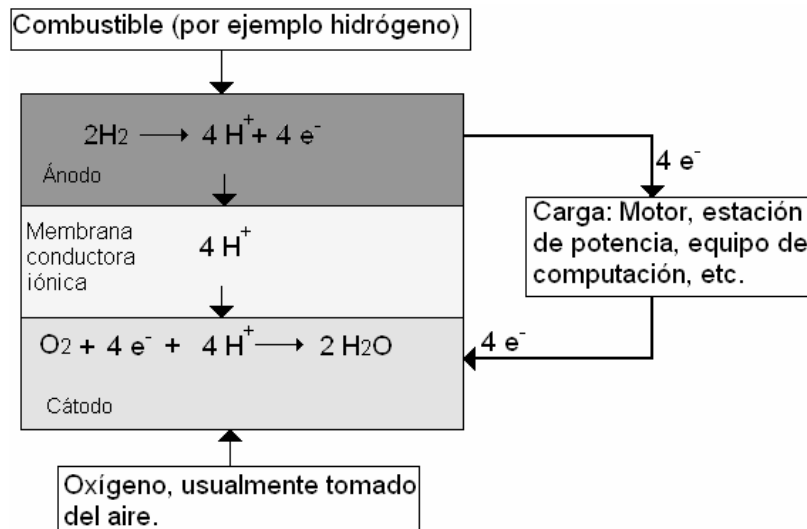
El esquema general de una celda de combustible se representa en la figura 1.2. En el ánodo, un combustible es oxidado (en este caso hidrógeno) para dar electrones y protones.



En el cátodo, el oxígeno reacciona con los protones que fueron transferidos a través del electrolito y los electrones conducidos por el circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo formando especies oxidadas, en este caso agua.



Una característica necesaria del electrolito es que debe ser un conductor iónico y a la vez un aislante eléctrico. Los diferentes tipos de celdas de combustible se distinguen de acuerdo al electrolito que utilizan (tabla 1.1). Algunas trabajan mejor para aplicaciones como plantas generadoras de potencia. Otras, en aplicaciones móviles como por ejemplo en los automóviles [3].



1.2 Esquema general de una celda de combustible.

Tabla 1.1. Comparación entre distintas celdas de combustible.

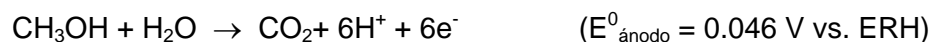
| TIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE | ELECTROLITO | ION TRANSFERIDO | TEMPERATURA DE OPERACIÓN | COMBUSTIBLE | EFICIENCIA ELÉCTRICA | RANGO DE POTENCIA APLICACIÓN |
|---|--|--------------------|--------------------------|--|----------------------|---|
| alcalina (AFC) | KOH | OH^- | 60 – 120 °C | H_2 puro | 35 – 55 % | <5 kW Industria militar y espacial |
| De membrana polimérica de intercambio de protones (PEMFC) | Polímero sólido (Nafión) | H^+ | 50 – 100 °C | H_2 puro (tolera CO_2) | 35 – 45 % | (5 – 250 kW) Industria automotriz CHP |
| De ácido fosfórico (PAFC) | Ácido fosfórico | H^+ | 220 °C | H_2 puro (tolera CO_2 , aprox. 1% CO) | 40 % | (200 kW) CHP |
| De carbonatos fundidos (MCFC) | Carbonato de potasio y litio | CO_3^{2-} | 650 °C | H_2 , CO, CH_4 , otros hidrocarburos (tolera CO_2) | > 50 % | 200 kW a MW, CHP y sólo potencia |
| De óxido sólido (SOFC) | Electrolito óxido sólido (zirconia, itria) | O^{2-} | 1000 °C | H_2 , CO, CH_4 , otros hidrocarburos (tolera CO_2) | > 50 % | 2 kW a MW, CHP y sólo potencia |

*CHP (Calor y potencia combinados)

1.2 Celdas de combustible de metanol directo

En el sector del transporte, las celdas de combustible probablemente son el competidor más serio de los motores de combustión interna debido a que alcanzan eficiencias mucho mayores que cualquier máquina térmica. Esto reduce la cantidad de energéticos primarios utilizados y además se tienen bajos niveles de emisiones contaminantes. El metanol, por ser un alcohol líquido simple, fácil de transportar y con una mayor densidad energética que el hidrógeno, se ha considerado como uno de los mejores combustibles para una celda de combustión con aplicaciones en este sector. Los sistemas que operan con este combustible se denominan “celdas de combustible de metanol directo (DMFC)”, debido a que el metanol es alimentado directamente al sistema ya sea, en forma gaseosa o en forma líquida (figura 1.3). En esta celda de combustible se emplea una membrana

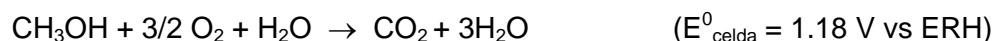
polimérica ácida como electrolito (nafion). En el ánodo, el metanol alimentado se oxida para formar CO₂ más seis protones y seis electrones:



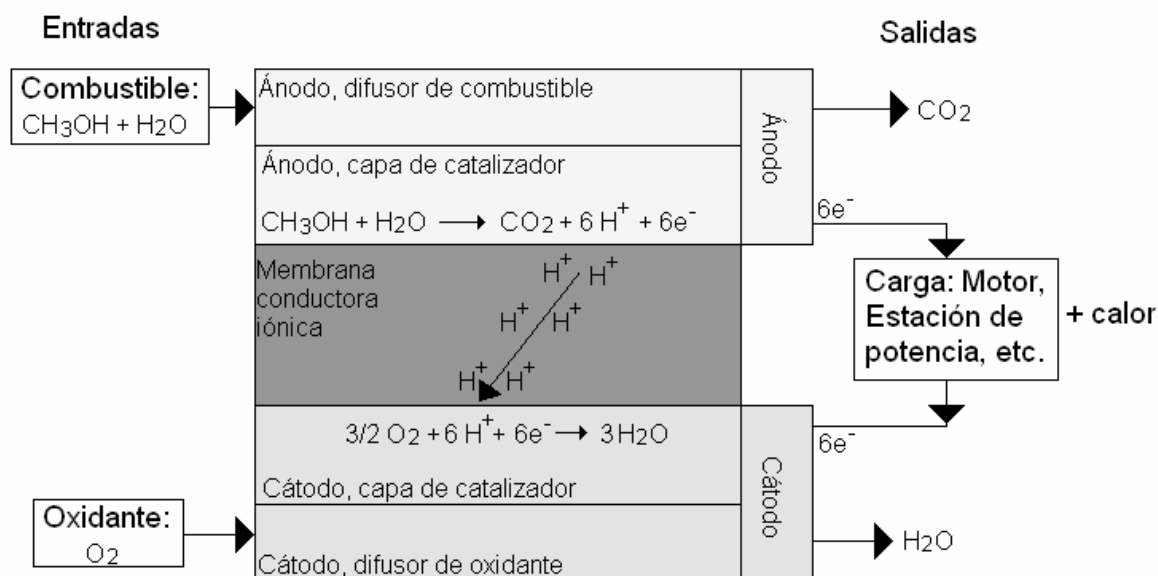
Los protones producidos en el ánodo migran a través de la membrana hacia el cátodo donde reaccionan con oxígeno (usualmente tomado de aire) para producir finalmente agua:



Los electrones producidos en el ánodo migran hacia el cátodo por el circuito externo realizando trabajo eléctrico, por ejemplo mover un motor. La reacción global de la celda es descrita por la siguiente reacción:



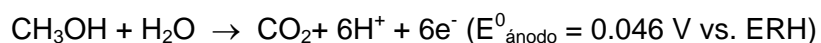
El producto principal de la reacción es el CO₂ y el electrolito utilizado es ácido, por lo que los catalizadores utilizados como ánodos o cátodos en una celda de combustible de metanol deben ser químicamente estables en estas condiciones. Es decir, no ser propensos a la corrosión. Por otro lado, los materiales catalíticos deben presentar un comportamiento conductor para poder transferir los seis electrones involucrados en la reacción. Muy pocos materiales tienen la capacidad de electro-adsorber metanol y en medios muy ácidos, solamente el platino o algunos catalizadores compuestos con platino (PtRu, PtIr, PtOs, PtRuW, PtRuMo) han mostrado la actividad y estabilidad requerida [4,5].



1.3 Esquema de una celda de combustible de metanol directo.

1.3. Mecanismo de la electro-oxidación de metanol en Pt.

Como se mostró en la sección anterior, en el ánodo ocurre la reacción de oxidación de metanol para dar CO₂ más seis protones y seis electrones:

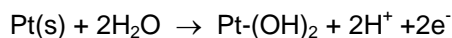
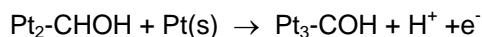
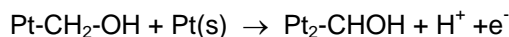
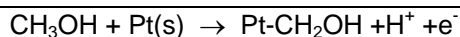


Considerando solamente la termodinámica, alcanzado un potencial de 0.046 V vs. ERH, espontáneamente el metanol debería oxidarse, pero esto no ocurre en Pt si no hasta potenciales arriba de 0.5 V vs ERH. Este comportamiento electrocatalítico limitado indica que la cinética es más compleja, involucrando la formación de especies intermediarias relativamente estables. Se han realizado experimentos de espectroscopia infrarroja y se ha determinado la formación de especies como son: CO_{lineal}, CO_{punte}, (CH_xOH)_{ad}, el grupo formil (-COH)_{ad}, carboxil (-COOH)_{ad}, ó dímeros del ácido fórmico [6-8]. Estos compuestos se adsorben químicamente en la superficie del platino disminuyendo así el área activa del catalizador. De acuerdo a la determinación de estas especies intermediarias, se ha propuesto que el mecanismo de oxidación de metanol sobre platino ocurre en varias etapas que se pueden resumir en las siguientes funcionalidades:

- 1) Electro-adsorción del metanol en la superficie de platino. Etapa en la que el metanol adsorbido en la superficie va perdiendo protones y se van formando las especies intermediarias que contienen carbono (Pt-CH_xOH), las cuales eventualmente se convertirán a CO linealmente adsorbido (Pt-CO).
- 2) Adición de oxígeno a los intermediarios que contienen Carbono para producir CO₂. Esta etapa ocurre cuando el platino se encuentra en un potencial mayor a 0.7 E vs ERH y puede electro-disociar agua para formar especies Pt(OH)₂ en la superficie del catalizador (Pt(s) + 2H₂O → Pt-(OH)₂ + 2H⁺ + 2e⁻). Estas especies oxidan a los intermediarios para formar dióxido de carbono (Pt(OH)₂ + 2Pt-CO → 3Pt + 2CO₂ + 2H⁺ + e⁻). Estas etapas se presentan en la tabla 2.2.

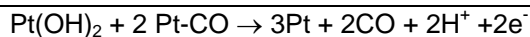
Tabla 1.2. Pasos intermedios en la electrooxidación de metanol.

Electro adsorción de metanol

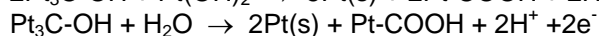
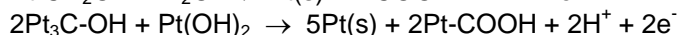
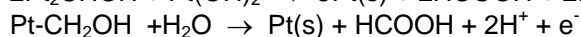
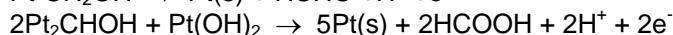
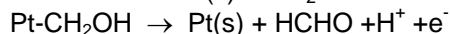
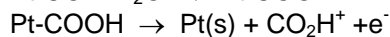
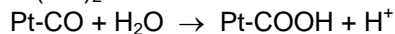
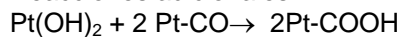


E > 0.7 V vs ERH

Oxidación de especies intermediarias



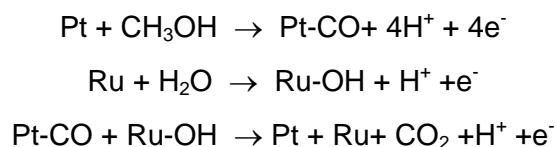
Reacciones adicionales



1.4. Catalizadores bimetalicos.

La adsorción de las especies intermediarias en la superficie de platino en un rango amplio de potencial resulta en una actividad pobre para la electrooxidación de metanol. Esto se traduce en altos sobrepotenciales de oxidación, usualmente muy lejanos del límite termodinámico (E⁰). Para poder implementar de manera comercial las celdas de combustible de metanol, es necesario desarrollar catalizadores en los cuales los

intermediarios de la reacción de oxidación de metanol no se adsorban fuertemente a la superficie del catalizador y sean fácilmente oxidados a CO₂. Resultados interesantes se han conseguido combinando platino con elementos oxofílicos como Ru, Sn o Mo [9-14]. Se ha propuesto que el segundo metal, electro-disocia el agua a menores potenciales que el Pt. De tal manera que estos grupos OH oxidan a las especies orgánicas adsorbidas en sitios adyacentes de Pt para formar CO₂. Este mecanismo fue propuesto para el sistema PtRu, y fue denominado como “el doble efecto catalítico”:



1.5 Antecedentes

Resultados interesantes se han obtenido al combinar platino con molibdeno. Shropshire [15] reportó la adsorción de molibdatos en un electrodo de negro de Pt y pudo observar, a partir de experimentos de polarización lineal, que la adición de Na₂MoO₄ al electrolito antes de agregar el combustible (HCHO o CH₃OH) tuvo como resultado un decremento en 0.3V en el potencial de inicio con respecto al observado en sólo Pt.

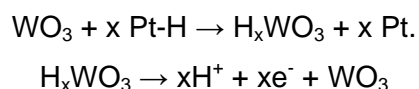
Análisis de espectrometría de masas (differential electrochemical mass spectrometry: DEMS) [16] llevados a cabo durante la evaluación electroquímica de reacción de oxidación de CO, utilizando como catalizadores Pt (111), Pt (332) y Pt policristalino con depósitos de Mo, han revelado la presencia de dos picos de oxidación de CO. El primero alrededor de 0.55V vs. Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH), correspondiente a la oxidación de CO débilmente adsorbido; y el segundo a 0.72V vs. ERH, debido a la oxidación de CO fuertemente adsorbido a la superficie del Pt. La presencia del Mo causó un corrimiento de 0.15V a menores potenciales en el primer pico. En este estudio se propuso que el Mo en estados de oxidación intermedios (III y IV) actúa, de acuerdo al mecanismo bifuncional, como un donador de especies OH⁻. Las especies de Mo (VI) no parecieron ser oxidantes tan eficientes, ya que el segundo pico, correspondiente al CO fuertemente adsorbido, no cambió de posición.

Algunos experimentos de XPS han ayudado a identificar la formación de un oxohidróxido de molibdeno ($\text{MoO}(\text{OH})_2$) en la superficie de materiales PtMo y PtMo/C a potenciales en los cuales se realiza la oxidación de metanol [17-19]. Un comportamiento electroquímico similar fue observado tanto en los materiales de bulto como en aquellos soportados.

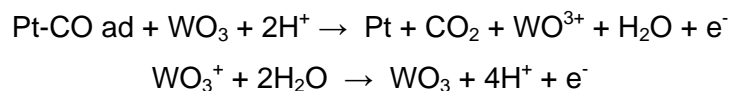
Otros trabajos como el de Olivera Neto et. al. [20] no han encontrado una disminución importante en el potencial de inicio de la oxidación de metanol por la presencia del Mo. sin embargo, la densidad de corriente registrada fue mayor en los materiales PtMo con respecto a Pt solo. Esto reflejó una mayor tolerancia a los intermediarios. Resultados similares fueron presentados por Pinheiro et. al. [21], quienes además realizaron experimentos de oxidación de etanol encontrando que la presencia del Mo da densidades de corriente mucho mayores que en la oxidación de metanol. Esto plantea que la presencia del Mo ayuda al rompimiento del enlace C-C. Ambos grupos de investigación proponen que el Mo actúa de acuerdo al mecanismo de doble efecto descrito por Watanabe [9,10].

Se ha reportado que el molibdeno no presenta afinidad alguna para adsorber CO [22, 23] Se ha propuesto que en los catalizadores PtMo, los sitios del Mo pueden estar disponibles a bajos potenciales para electro-disociar el agua y poder aportar especies OH^- a los sitios de Pt adyacentes en los cuales se ha adsorbido el CO.

Ánodos preparados por la deposición electroquímica simultánea de WO_3 y Pt sobre laminillas de oro, ha mostrado con respecto de los catalizadores de Pt y PtRu una mayor actividad para la electrooxidación de metanol [24]. En este estudio se comprobó que el WO_3 no presentó afinidad por la electro-oxidación de metanol. Después de un tratamiento electroquímico de 30 h a -0.25 V, se identificó por DRX la presencia de hidratos del trióxido de tungsteno. Se propuso que los catalizadores Pt/ WO_3 podría limpiar continuamente la superficie del Pt para poder quimisorber metanol por medio de la formación y oxidación de bronce de tungsteno. De acuerdo a las siguientes reacciones:



Machida et. al. [25] propusieron que la remoción de especies intermediarias de la superficie del Pt por la presencia del tungsteno, se debía a una acción mediadora del par redox $\text{WO}_3/\text{WO}^{3+}$ de acuerdo con:



Esfuerzos considerables se han realizado para desarrollar materiales catalíticos más activos para la electro-oxidación de metanol y de las especies intermediarias que se forman en esta reacción. Los materiales PtMo/C parecen ser buenos candidatos. En todos los trabajos consultados, se plantea que el molibdeno actúa de acuerdo al mecanismo del doble efecto planteado por Watanabe [9,10]. Sin embargo esto no ha sido esclarecido experimentalmente. Es posible, en relación a lo estipulado por Shen P.K. para el sistema Pt/WO₃ [24], que bronces de molibdeno estuvieran relacionados con el incremento en la actividad de la oxidación de metanol. Por lo tanto, en este trabajo se plantea el siguiente objetivo e hipótesis.

1.6 OBJETIVO

Identificar el proceso catalítico por el cual el molibdeno incrementa la tolerancia de los catalizadores PtMo/C a las especies intermediarias que se forman en la electro-oxidación de metanol.

1.7 Hipótesis

La actividad de la reacción de electro-oxidación de metanol es mayor en los catalizadores PtMo/C con respecto al catalizador de Pt/C debido a un proceso de difusión superficial de protones. En el cual, los protones de especies Pt-H, producidas por la electro-adsorción de metanol en la superficie del platino, migran hacia los bronce de molibdeno ($HxMoO_3$). De esta manera se obtiene una mayor cantidad de sitios de platino disponibles para oxidar una otra molécula de metanol.

1.8 Metas

1. Sintetizar materiales PtMo/C con distintas relaciones atómicas de Mo:Pt y determinar cual de ellos presenta la mayor actividad catalítica para la electrooxidación de metanol.
2. Identificar las especies de molibdeno que se forman en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción de oxidación del metanol.
3. Establecer si el molibdeno actúa como promotor o cocatalizador de la reacción de oxidación de metanol.
4. Determinar el área catalíticamente activa y evaluar la respuesta electroquímica de los materiales PtMo/C en un medio de metanol, ácido fórmico y formaldehído, utilizando como electrolito soporte ácido sulfúrico.
5. Comprobar si es necesario que sitios de Mo se encuentren adyacentes a sitios de Pt para incrementar la actividad hacia la oxidación de metanol.
6. Estudiar el efecto del tamaño de partícula del platino en la respuesta voltamperométrica de la reacción de oxidación de metanol y de oxidación de CO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Larminie J., Dics A., "Fuel Cells Systems Explained" Ed. John Wiley & Sons, UK, 1999.
2. Kordesh K., Simader G., "Fuel Cell and their applications", Ed. Weinheim, Germany 1996.
3. Hoogers G., Bauen A., Chen E., Hart D., Hinsberger M., Hogart M., Stone R., Thompson D., "Fuel Cell Technology Handbook", Ed. CRC, U.S., 2003.
4. Burstein G.T., Barnett C.J., Kucernak A. R., Williams K.R., "Aspects of the anodic oxidation of methanol", *Catalysis Today*, 38 (1997) 425-435.
5. Li Liu, Cong Pu, Ramesh Krishnam, Quin bai Fan, Renxuan Liu and Smotkin E. S., "Carbon supported and unsupported Pt–Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No 24, 3657-3663, 1998.
6. Hammet A., "Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell", *Catalysis Today* 38 (1997) 445-457.
7. Zhu Y., Uchida H., Yajima T., Watanabe M., "Attenuated total reflection- Fourier transform infrared study of methanol oxidation on sputtered Pt film electrode", *Langmuir* 2001, 17, 146-154.
8. Chen Y.X., Miki A., Ye S., Sakai H., Osawa O., "Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode", *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 3680-3681.
9. Watanabe M. and Motoo S., "Part II. Enhancement of the oxidation of methanol, on platinum ruthenium ad-atoms", *Journal of Electroanalytical Chemistry* a 601 (1975) 267-273.
10. Watanabe M. and Motoo S., "Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms", *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60 (1975) 275-283.
11. Wang K., Gasteiger H. A., Markovic N.M., Ross P. N., "On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on PtSn alloy versus PtRu alloy surfaces", *Electrochimica Acta* Vol. 41, No. 16 (1996) 2587-2593.
12. Janssen M.M.P., Moolhuysen J., "State and action of the Tin atoms in Platinum-Tin catalysts for methanol fuel cells", *Journal of Catalysis* 46, 289-296 (1977).
13. Kita h., Nakajima H., Shimazu K., "Catalysis of the electrochemical oxidation of CH₃OH by molybdenum modified platinum", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 248 (1988) 181-191.
14. Samjeské G., Wang H., Löffler T., Baltruschat H., "CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3681-3692.

15. Shropshire J.A. "The catalysis of the electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molybdates." *Journal of the Electrochemical Society*, 112, 5 (1965) 465-469.
16. Samjeské G., Wang H., Löffler T. and Baltruschat H. "CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo." *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3681-3692.
17. Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N., "The electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on carbon-supported PtXMoY alloy catalysts", *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 1613-1619.
18. Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N. Jr., "Electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt70Mo30 bulk alloy electrode", *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2494-2501.
19. Grgur B.N., Zhuang G., Markovic N.M. and Ross P.N. Jr. "Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt75Mo25 alloy surface." *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 20 (1997) 3910-1913.
20. Oliveira-Neto A., Franco E.G., Aricó E., Linardi M. and Gonzalez E.R. "Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method." *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 2987-2992.
21. Pinheiro A.L.N., Oliveira-Neto A., de Souza E.C., Perez J., Paganin V.A., Ticianelli E.A. and Gonzalez E.R. "Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon." *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 6 (2003) 1-8.
22. Urian R.C., Gullá A.F., Mukerjee S. "Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555 (2003) 307-324.
23. Mukerjee S. and Urian R.C. "Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy." *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3219-3231.
24. Shen P.K. and Tseung A.C.C. "Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media." *Journal of Electrochemical Society*, 141,11 (1994) 3082-3089.
25. Machida K and Enyo M. "Methanol oxidation characteristics of rare earth tungsten bronze electrodes doped with platinum." *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 35, 8 (1988)1955-1961.

CAPÍTULO 2

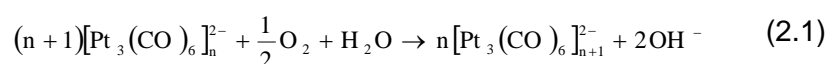
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Introducción

En este capítulo se presentan los métodos por los cuales se prepararon los precursores de platino y los catalizadores PtMo/C. Se describen las técnicas de caracterización física como son difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X. También se presenta una explicación breve de las técnicas de caracterización electroquímica utilizadas.

2.2 Síntesis de carbonilos de Platino

Los carbonilos de platino son utilizados en este trabajo como precursores de Pt en la preparación de los catalizadores Pt/C y PtMo/C. Son materiales en los cuales el platino se encuentra en estado de oxidación cero y por tanto, es sencillo obtener partículas de Pt metálico a partir del rompimiento térmico de éstos. Son compuestos que forman cadenas poliméricas ($\text{H}^+{}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$) con una estructura prismática trigonal (figura 2.2.1). La distancia Pt-Pt dentro de un triángulo es de 2.66 Å, mientras que la distancia Pt-Pt entre triángulos es de 3.03 Å. Estas cadenas prismáticas sufren cierta torción debido a un efecto estérico de los grupos CO ligados al platino. Al contacto con el oxígeno y la humedad del aire, las cadenas de los carbonilos de platino sufren un incremento en su peso molecular de acuerdo a siguiente reacción [1]:



En este estudio, la síntesis de los carbonilos de Pt se realizó a temperatura ambiente, burbujeando CO a razón de 25 cm³/minuto durante 24h, en un volumen de 50 mL de una solución acuosa de ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆) cuya concentración era de 10mg/cm³ (2.4*10⁻² M) (figura 2.2.2) [1-6]. La agitación fue vigorosa. A medida que ocurrió la reacción, se observaron distintos cambios de coloración que fueron desde anaranjado (solución de H₂PtCl₆) hasta cereza el cual, corresponde a la formación de dianiones $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ con números $n \leq 3$. Al final, se formó un precipitado de este último color. En contacto con el aire este precipitado cambia a color negro la formación de $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ $n \approx 10$. El tamaño de la cadena de carbonilo de Pt se determinó por medio de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier. Los resultados se presentan en el anexo I, figura I.1.

Cadenas de carbonilos de Pt con distinto peso molecular fueron utilizadas en la síntesis de los materiales Pt/C y PtMo/C como se describe en la siguiente sección.

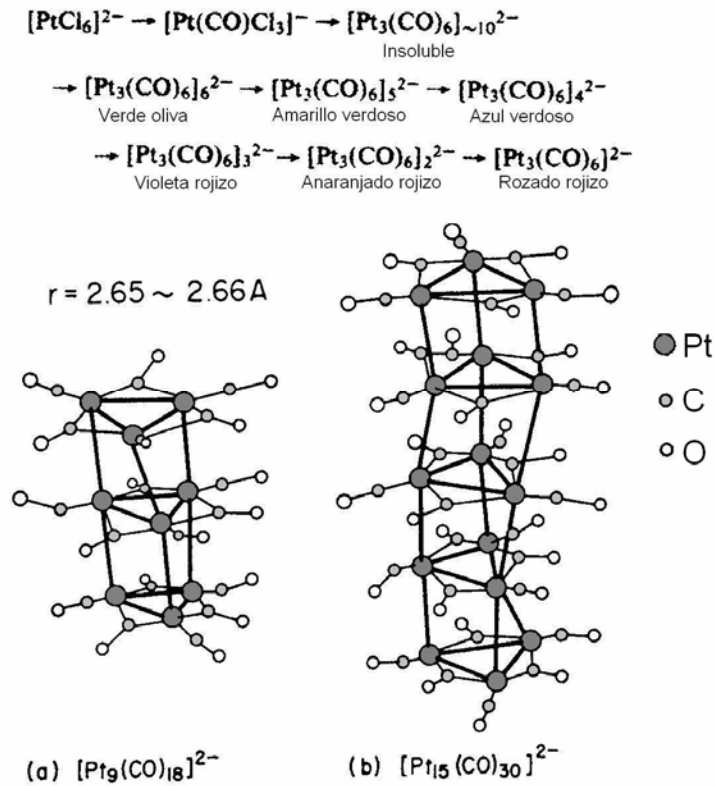


Figura 2.2.1. Carbonilos de Pt.

Fuente: Machida K. I., Fukuoka A., Ichikawa M., Enyo M., J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No 7, July 1991.

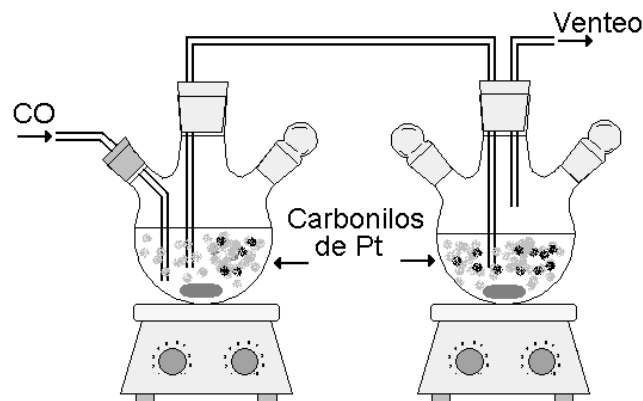


Figura 2.2.2. Sistema de síntesis de carbonilos de Pt.

2.3 Síntesis de catalizadores de PtMo/C

La síntesis de los catalizadores PtMo/C se realizó mediante el método de termólisis de carbonilos de platino y molibdeno [6-14]. Se utilizaron como precursores hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) y cadenas de carbonilos de Pt con bajo y alto peso molecular (método A y B respectivamente).

Método A. La síntesis de los catalizadores PtMo/C se realizó en el mismo matraz en que se preparó el carbonilo de Pt (figura 2.1.2). Después de haber obtenido $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ con números $n \leq 3$ (solución color cereza), se añadieron al sistema las proporciones necesarias de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, carbón vulcan XC72R y 100 mL de o-xileno. Se hizo fluir CO con un flujo de $25 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ durante 1h. A continuación, se montó un sistema de reflujo (figura 2.3.1) y la temperatura se elevó hasta el punto de ebullición del o-xileno ($140 \text{ }^\circ\text{C}$). En estas condiciones se mantuvo la reacción por 24 horas con agitación vigorosa con la finalidad de romper los enlaces CO metal y obtener de esta manera partículas de platino metálico y partículas de molibdeno con bajos estados de oxidación. Una vez transcurrido el tiempo de contacto entre los carbonilos de Pt y Mo con el carbón vulcan [6], el disolvente se destiló y el sistema se mantuvo a vacío por 24 horas para extraer los remanentes de disolvente. Posteriormente, se realizó un lavado con éter etílico en un baño ultrasónico por 15 minutos y se centrifugó a 15000 RPM por 5 minutos para precipitar el sólido. El proceso de lavado se repitió dos veces más. Por último, se colocó el catalizador lavado en un reactor tubular de vidrio con un flujo constante de nitrógeno de $25 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ y se realizó un tratamiento térmico calentando a una velocidad de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Se mantuvo esta temperatura por 4 horas. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. Los materiales sintetizados por este método se nombraron A-PtMo/C

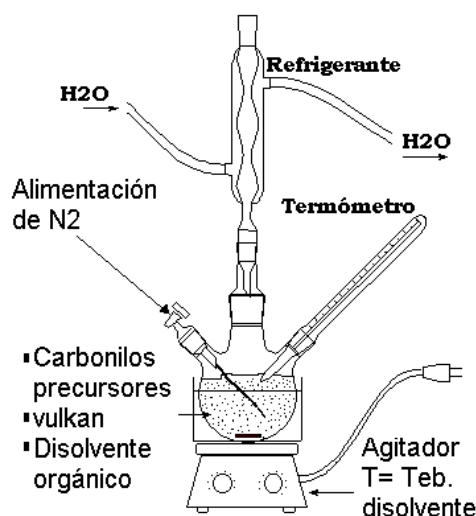


Figura 2.3.1. Sistema de síntesis de catalizadores

Método B. En este método, el carbonilo de platino, precipitado de color cereza $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ con $n \leq 3$, fue secado y filtrado en atmósfera de CO. Posteriormente se puso en contacto con la atmósfera ambiente por 5 horas y cambió a color negro, lo cual indicó la formación de cadenas poliméricas de carbonilo de Pt con $n \geq 10$. En un sistema de reflujo como el mostrado en la figura 2.3.1 se añadieron las cantidades apropiadas de $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{n \geq 10}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y 100mL de o-xileno. Posteriormente se realizaron de manera similar al método A, los pasos de reflujo, destilación, lavado y tratamiento térmico. Los materiales sintetizados por este método se nombraron B-PtMo/C

2.4 Mezclas mecánicas

Se prepararon mezclas mecánicas con las cantidades adecuadas de catalizadores Mo/C y Pt/C preparados por el método A de tal manera que tuvieran las mismas relaciones atómicas $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Pt})$ que en los materiales PtMo/C. Estas mezclas se realizaron físicamente en un vial mezclando ambos materiales por 10 minutos con una espátula. Se aplicó el mismo tratamiento térmico que a los materiales PtMo/C (400 °C en N_2 por 4 horas).

2.5 Materiales preparados

En las tablas 2.5.1 se muestran los distintos catalizadores preparados. Todos los catalizadores tienen 80% en peso de carbón y 20% en peso de fase activa, la cual varía de composición de acuerdo a la relación atómica $R = \text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Pt}) = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ y 1.

Tabla 2.5.1: Materiales preparados

| Muestra | Método de síntesis | Relación atómica $X = \frac{Mo}{Mo + Pt}$ | Pt:Mo |
|-----------------------------|--------------------|--|-------|
| Catalizadores PtMo/C | | | |
| Pt/C | A,B | 0.0 | 1:0 |
| Pt9Mo1/C | A | 0.1 | 9:1 |
| Pt4Mo1/C | A,B | 0.2 | 4:1 |
| Pt7Mo3/C | A | 0.3 | 7:3 |
| Pt1Mo1/C | A,B | 0.5 | 1:1 |
| Pt1Mo4/C | A,B | 0.8 | 1:4 |
| Mo/C | B | 1.0 | 0:1 |
| Mezclas mecánicas | | | |
| M1 | | 0.1 | 9:1 |
| M2 | | 0.2 | 4:1 |
| M3 | | 0.3 | 7:3 |
| M4 | | 0.5 | 1:1 |
| M5 | | 0.8 | 1:4 |

2.6 Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Para analizar si se obtuvieron los carbonilos de Pt, se disolvió en tetrahidrofurano (THF) una muestra del precipitado obtenido de acuerdo a lo que se menciona en la sección 2.1. Una porción de esta solución se colocó dentro de dos monocristales de CaF_2 . Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Nicolet 510 con una resolución de 2 cm^{-1} . Los resultados son mostrados en el anexo AI.

2.7 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando una radiación de CuK ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un equipo Bruker Advance D-8 con una configuración θ - θ y un monocromador de haz secundario de grafito. La intensidad de difracción fue medida entre 10° y 90° , con una velocidad de 2 grados por minuto.

2.8 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las muestras fueron dispersadas en n-heptano colocando la muestra en un de baño de ultrasonido por espacio de 1 hora. Algunas gotitas del sobrenadante se colocaron en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón. Se obtuvieron micrograffías en un equipo de microscopía electrónica de alta resolución modelo JEOL 2010. La distribución de tamaño de partícula se realizó con la evaluación de un número de 260 partículas observadas. Se realizaron análisis de contraste Z y micro análisis de algunas partículas para identificar la distribución de Pt y Mo sobre la superficie del soporte.

2.9 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Con los distintos materiales sintetizados, se prepararon pastillas de 1.2 cm de diámetro y un espesor aproximado de 2 mm. Con estos comprimidos se simuló la superficie del electrodo y se realizó un mapeo de la presencia de Pt y Mo, así como un análisis elemental a lo largo de una línea. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de vacío variable marca JEOL JSM – 5900LV operado a 20 KV. Este equipo tiene acoplado un sistema de microanálisis Oxford- ISIS microanalysis systems.

2.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos X, XPS (por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), se realizaron en un equipo VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000 de ultra alto vacío (UHV), equipado con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) con una intensidad de haz de 20mA y con un ánodo polarizado a 15 kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° con respecto de la normal a la superficie, con un paso de energía constante $E_0 = 50$ eV para el barrido completo y de 20 eV para los espectros de alta resolución respectivamente. La presión de operación fue de 5×10^{-8} mbar.

Las muestras fueron erosionadas por medio de un bombardeo de iones de Ar con 3 kV de energía y una corriente de haz de 3 μ A sobre una superficie 18 mm². Se obtuvo una cuantificación elemental después de erosionar el material por 5 minutos.

2.11 Caracterización Electroquímica

2.11.1 Preparación de electrodos.

Se preparó una tinta dispersando 5 mg de catalizador en 50 μ L de 2-propanol y 50 μ L de Nafion disuelto en 2-propanol (5% en peso, Aldrich) siguiendo el procedimiento descrito en [15, 16]. La mezcla fue colocada en un baño ultrasónico durante 15

minutos. Con una micropipeta, se colocaron 5 μL de la tinta sobre la superficie de grafito de una punta de electrodo disco rotatorio con un diámetro de 0.5 cm (figura 2.11.1). La cantidad de catalizador colocada, asumiendo mezclado homogéneo, fue de 2.54 mg/cm^2 referida al área geométrica de la superficie del disco.

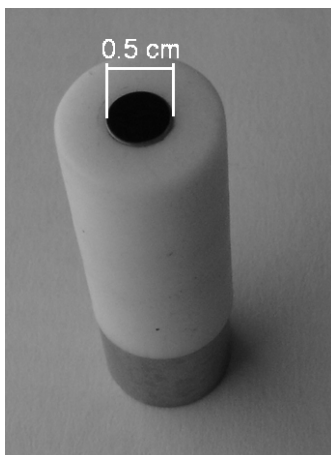


Figura 2.11.1. Electrodo de trabajo.

2.11.2 Voltamperometría cíclica (VC)

Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos (figura 2.11.2) a una temperatura de 25 °C. Se utilizó un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat. KCl}$) como electrodo de referencia y como contra electrodo una barra de grafito. Los materiales electrocatalíticos fueron los electrodos de trabajo. Se utilizó como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.5 M. Las soluciones de trabajo fueron: metanol 1.0M, H_2SO_4 0.5M; formaldehído 1.0M, H_2SO_4 0.5M; ácido fórmico 1.0M H_2SO_4 0.5M. El aire disuelto fue desplazado burbujeando Argón por 15 min.

Los experimentos de VC se realizaron a temperatura ambiente a distintas rapidezces de barrido (20, 50, 100 y 200 mV/s). Los voltamperogramas fueron obtenidos en un equipo Voltalab 50 controlado por el software Voltmaster 4.0. Todos los potenciales reportados son referidos al electrodo reversible de hidrógeno (ERH).

Antes de realizar los experimentos de voltamperometría cíclica utilizando las distintas soluciones de estudio, los electrodos de trabajo se activaron en H_2SO_4 0.5M, dando ciclos de potencial en un rango de -0.2 a 0.8 V vs. ERH con una rapidez de barrido de 50 mV/s. Este proceso se realizó hasta que no se observaron cambios en el voltamperograma.

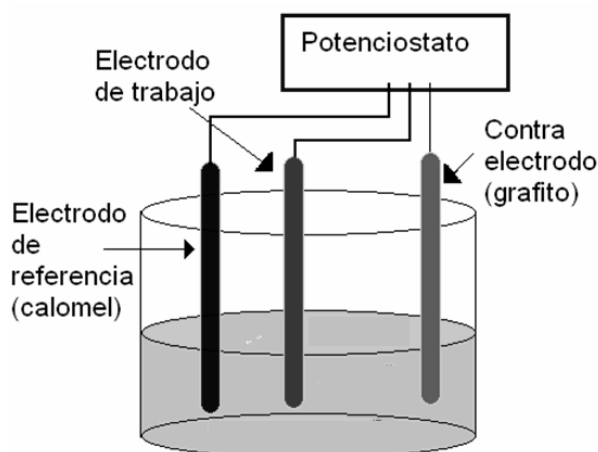


Figura 2.11.2. Celda electroquímica de tres electrodos.

2.11.3 Determinación del área catalíticamente activa

La oxidación de CO se llevó a cabo en una celda de tres electrodos como la descrita en la sección anterior (figura 2.11.2). Antes de realizar los experimentos para la determinación del área catalíticamente activa, los materiales catalíticos fueron activados en una solución 0.5 M de H_2SO_4 en la que previamente se desplazó el aire burbujando argón. Este procedimiento se realizó aplicando ciclos de potencial desde 0.1 hasta 1.0 V vs. ERH a una rapidez de barrido de 50 mV/s hasta que no se observaron cambios en el voltamperograma. Después, se adsorbió CO sobre la superficie del electrodo de trabajo fijando el potencial a 0.1 V vs. ERH durante 1h en una solución 0.5M de H_2SO_4 previamente saturada con CO [17-20]. Al final del tiempo de adsorción, el electrolito se cambió nuevamente por una solución 0.5 M de H_2SO_4 libre de CO, previamente purgada con argón. A continuación, se realizó un experimento de voltamperometría cíclica desde 0.12 hasta 1.2 V vs. ERH, utilizando una rapidez de barrido de 10 mV/minuto. Se registraron 2 ciclos. El cálculo del área catalíticamente activa se realizó a partir de la carga eléctrica del pico de oxidación del CO, asumiendo que la oxidación de una monocapa de CO linealmente adsorbida corresponde a una carga de 420 mC/cm² [21, 22].

2.11.4 Electrodo de disco rotatorio (EDR).

Los experimentos de electrodo de disco rotatorio se realizaron girando el electrodo de trabajo mientras se realizó un barrido de potencial desde -0.3 hasta 1.4 V vs. ERH con una rapidez de barrido de 5 mV/s. Las velocidades de rotación utilizadas fueron de 300, 700, 1100 y 1500 revoluciones por minuto (RPM). Con la finalidad de identificar

más claramente los procesos de oxidación que ocurren durante el barrido hacia potenciales más positivos, en algunos casos, antes de realizar el barrido de potencial, se aplicó un tratamiento por 5 minutos fijando el potencial a -0.6 V para poder reducir el material catalítico lo más posible. De manera similar, para observar los procesos de reducción, se realizó un tratamiento por 5 minutos a un potencial de 1.4 V vs ERH y se hizo un barrido de altos hacia bajos potenciales.

2.11.5 Muestreo de corriente

En los experimentos de muestreo de corriente o voltamperometría por pulsos, se realizó una serie de escalones de potencial desde 0 mV hasta 1300 mV, fijando el potencial durante 60 segundos cada 100 mV. (figura 2.11.3). El objetivo de este experimento fue el realizar el estudio de la reacción de electro-oxidación de metanol en un estado en donde la participación de corrientes capacitivas no sea importante y las corrientes observadas correspondan solamente a los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo.

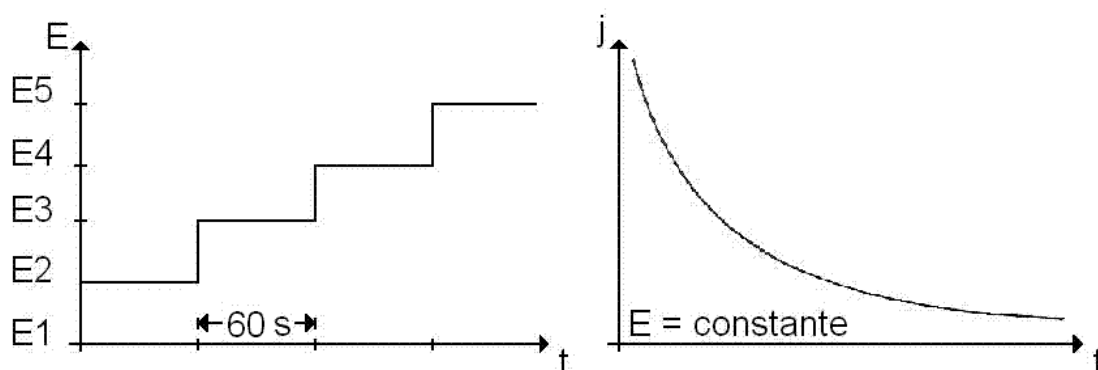


Figura 2.11.3. Proceso de voltamperometría por muestreo de corriente.

2.14.6 Experimentos de Tafel

Los experimentos de Tafel, se llevaron a cabo con la finalidad de determinar la densidad de corriente de intercambio, parámetro que es muy importante debido a que es una medida de la transferencia de electrones al potencial de equilibrio y de las propiedades electro-catalíticas de cada material para una reacción dada (ver explicación en el apéndice B) [23, 24].

Los experimentos se realizaron en un medio 1 M de CH_3OH y 0.5 M de H_2SO_4 . Se utilizó una celda de tres electrodos: Electrodo de referencia de Calomel saturado, un contra electrodo de grafito y como electrodo de trabajo el catalizador a analizar. Las curvas de Tafel, necesarias para la determinación de la densidad de corriente de

intercambio se realizaron haciendo escalones de potencial cada 2 mV en un rango de 100 mV hacia la derecha del potencial de equilibrio (E_e) y 100 mV hacia la izquierda de E_e . En cada escalón de potencial la corriente se dejó estabilizar durante 30 segundos para evitar la participación de corrientes capacitivas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Longini G. and Chini P. "Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{n-}$ ($n=10,6,5,4,3,2,1$). A New Series of Inorganic Oligomers", *Journal of American Chemical Society* /98:23/ November 10, 1976. 7225-7231.
2. Rappoport Z., Kaspi J. Apeloig Y., "Synthesis and structural Characterization of Platinum Carbonyl Cluster Dianions, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{CO})_3]^{n-}$ ($n=2,3,4,5$). A New Series of Inorganic Oligomers", *Journal of American Chemical Society* /96:8/ November 10, 1974. 2614-2616.
3. Theophanides T., Kong P.C., "Platinum Carbonyl Complexes", *Inorganica Chimica Acta* /5:3/ September, 1971. 485 - 488.
4. Machida K. I., Fukuoka A., Ichikawa M., Enyo M., "Preparation of Platinum Cluster-Derived Electrodes from Metal Carbonyl Complexes and Their Electrocatalytic Properties for Anodic Oxidation of Methanol", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No 7, July 1991. 1958 – 1965.
5. Manceron L., Tremblay B., Alikhani M. E., "Vibrational Spectra of PtCO and Pt(CO)₂ Isolated in Solid Argon: Trends in Unsaturation Group 10 Metal Carbonyl molecules", *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 3750-3758.
6. Dickinson A. J., Carrette L. P. I., Collins J. A., Friedrich K. A., Stimming U., "Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications", *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3733-3739.
7. Ordóñez L. C., Roquero P. Sebastián P. J., Ramírez J., "Carbon-Supported Platinum-Molybdenum Electrocatalysts for methanol oxidation", *Catalysis Today* (2005) in press.
8. Boucher A.C., Alonso-Vante N., Dassenoy F. Vogel W., "Structural and Electrochemical Studies of Pt-Sn Nanoparticulate Catalysts" *Langmuir* 2003, 19, 10885-10891
9. Yang H., Alonso-Vante N., Léger J. M. and Lamy C., "Tailoring, Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt-Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Pure and Methanol-Containing Electrolytes" *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 1938-1947
10. Yang H., Vogel W., Lamy C., Alonso-Vante N., "Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles towards the Oxygen Reduction Reaction", *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11024-11034
11. Bron M., Bogdanoff P., Fiechter S., Hilgendorff M., Radnik J., Dorbandt I., Schulenburg H., Tributsh H., "Carbon Supported Catalysts For Oxygen Reduction In Acidic Media Prepared By Thermolysis of Ru₃(CO)₁₂", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517 (2001) 85-94.
12. Sebastian P.J., "Chemical Synthesis and Characterization of MoxRuySez-(CO)_n electrocatalysts", *International journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 255 - 259.

13. Le Gratiet B., Remita H., Picq G., Delcourt M. O., "CO-Stabilized Supported Pt Catalysts for Fuel Cells: Radiolytic Synthesis" *Journal of Catalysis* 164, 36-43 (1996).
14. Le Rhun V., Garnier E., Pronier S., Alonso-Vante N., "Electrocatalysis on nanoscale ruthenium-based material manufactured by carbonyl decomposition", *Electrochemistry communications* 2 (2002) 475-479.
15. Jusys Z., Schmidt T. J., Dubau L., Lasch K., Jörissen L., Garche J., Behm R. J., "Activity of PtRuMeOx (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization", *Journal of Power sources* 105 (2002) 297-304.
16. Zhoua W., Zhoua Z., Songa S., Li W., Suna G., Tsiakaras P., Xin Q., "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273-285.
17. Samjeské G., Wang H., Löffler T., Baltruschat H., "CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3681-3692.
18. Papageorgopoulos D.C., Keijzer M., Veldhuis J.B.J., de Bruijn F.A., "CO tolerance of Pd-rich platinum palladium carbon-supported electrocatalysts", *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1400-A1404.
19. Seiler T., Savinova E.R., Friedrich K.A., Stimming U., "Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study", *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3927-3936.
20. Santiago E.I., Camara G.A., Ticianelli E.A., "CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method", *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3527-3534.
21. Lizcano-Valbuena W. H., Paganin V. A., Leite C. A. P., Galembeck F., Gonzalez E.R., "Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance", *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3869-3878.
22. Takasu Y., Kawaguchi T., Sugimoto W., Murakami Y., "Effects of the surface area of carbon support on the characteristics highly-dispersed Pt-/Ru particles as catalysts for methanol oxidation", *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3861-/3868.
23. Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J., "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ed. Hellis Horwood, England, 1990.
24. Walsh F.C., "A first Course in Electrochemical Engineerig", Ed. Electrochemical Consultancy, England 1993.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 Introducción

Este capítulo se divide en tres partes: Una primera en la cual se presentan los resultados de las caracterizaciones físicas y electroquímicas realizadas a materiales A-PtMo/C sintetizados a partir de precursores de carbonilos Pt con cadenas con bajos pesos moleculares. En la segunda parte, se muestran las caracterizaciones así como las pruebas de actividad catalítica que se efectuaron con mezclas mecánicas de Pt/C más Mo/C. Por último, en la tercera parte se reporta el efecto del tamaño de partícula de platino en la oxidación de metanol. En esta parte, se presenta los resultados de los catalizadores B-PtMo/C sintetizados a partir de precursores de carbonilos de platino con cadenas poliméricas grandes.

PRIMERA PARTE:

Materiales PtMo/C

3.2 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de la serie A-PtMo/C se muestran en la figura 3.2.1. Estos se comparan con respecto al soporte. La línea de difracción que aparece alrededor de $2\theta = 25^\circ$, corresponde a la estructura hexagonal del carbón vulcan XC72R, material que muestra características de grafito [1]. El difractograma de Mo/C es muy parecido al del carbón, indicando que el molibdeno metálico o bien algunos óxidos de molibdeno no se segregaron, o bien se encuentran de manera amorfa.

Los materiales bimetálicos A-PtMo/C presentaron líneas de difracción en $2\theta = 39, 46, 67, 81$ y 86° , correspondientes respectivamente, a los planos (1,1,1), (2,0,0), (3,1,1) y (2,2,2) del platino metálico con una red cristalina cúbica centrada en la cara (Tarjeta 4-0802). La intensidad de estas líneas del Pt se incrementó conforme con el contenido de Pt aumentó en la formulación. En estos materiales A-PtMo/C se pudo detectar la presencia de distintos óxidos de molibdeno. En $2\theta = 26$ y 37° se observa la presencia de MoO_2 (tarjeta 32-0671) para los materiales A-Pt4Mo1/C, A-Pt7Mo3/C y A-Pt1Mo1/C. El catalizador A-

Pt4Mo1/C además presentó picos de difracción de Mo_9O_{26} (tarjeta 01-1194) en $2\theta = 12, 21, 24^\circ$ y de $\text{MoO}_{2.88}$ en $2\theta = 27, 30^\circ$ (tarjeta 09-0195). La muestra A-Pt9Mo1/C, presentó un pico en $2\theta = 18^\circ$ correspondiente a $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tarjeta 28-0666). La aparición de líneas de $\text{MoO}_2, \text{MoO}_{2.88}, \text{Mo}_9\text{O}_{26}, \text{MoO}_3$ sugiere que los catalizadores PtMo/C se conformaron de distintos óxidos de molibdeno y de platino metálico. Al no registrarse corrimientos en las líneas del Pt, es posible que el molibdeno no se haya introducido en la red del platino y se formara alguna aleación.

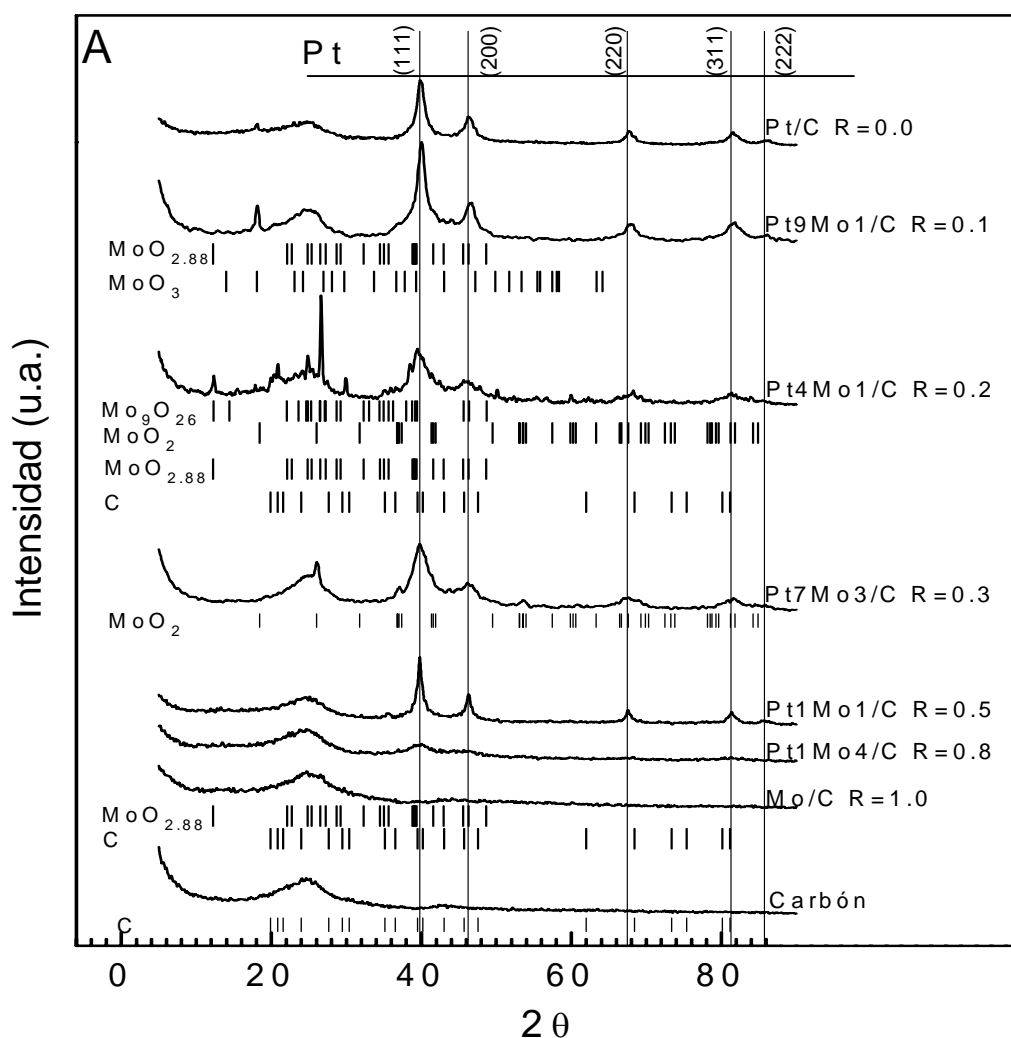


Figura 3.2.1. Difractogramas de rayos X de la serie A-PtMo/C.

3.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de alta resolución es una herramienta de gran utilidad para la caracterización del tamaño de partícula de la fase activa y la dispersión de ésta a lo largo de la superficie del soporte catalítico, en este caso, carbón vulcan XC72R de la marca CABOT con características similares al grafito y con tamaño promedio de partícula de 30 nm (figura 3.3.1).

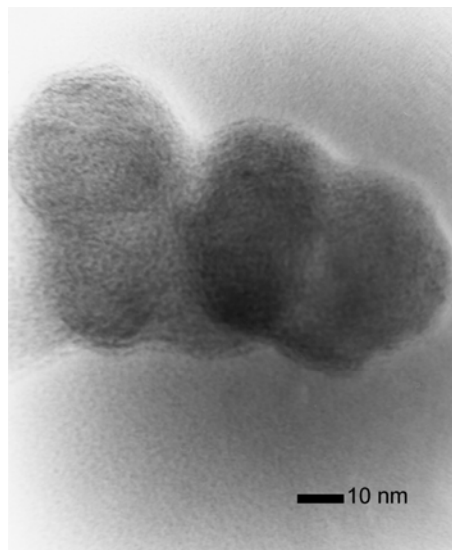


Figura 3.3.1. HRTEM de carbón vulcan XC72R.

En el catalizador A-Pt/C R = 0.0, la fase activa se depositó sobre la superficie del soporte de manera homogénea, con pocas aglomeraciones, presentando principalmente un tamaño de partícula de 3 nm (figuras 3.3.2 y 3.3.8). Algunas de estas partículas se pudieron observar más detalladamente, apreciándose los planos de la red cristalina cúbica centrada en la cara que presenta el platino metálico (Anexo III, figura III.1). Esto se corroboró midiendo la distancia promedio entre los planos identificados, la cual fue de 2.8 Å (plano 220), similar a la longitud del enlace Pt-Pt de 2.77 Å reportada en otros estudios [2, 3]. La muestra Mo/C R = 1.0, presentó una dispersión uniforme del molibdeno sobre la superficie del carbón, con tamaños de partícula principalmente de 2 nm (figuras 3.3.3 y 3.3.9). En algunas partículas se observaron planos como es el caso de la ampliación realizada en la figura 3.3.3 o en la figura III.6 del anexo III. Se registraron distancias entre planos de 3.2, 3.3, 3.5, 3.6 y 3.8 Å, valores ligeramente menores a la longitud del enlace Mo-Mo de 3.9 Å (plano 220) que se ha reportado para la red cristalina ortorrómbica del MoO₃ [4-6]. Esta variación podría deberse a la presencia de distintos óxidos de molibdeno

tal como se pudo observar a través de los experimentos de DRX (MoO_2 , MoO_3 , $\text{MoO}_{2.88}$, Mo_9O_{26}).

Los catalizadores de la serie A-PtMo/C mostraron las mismas características que los materiales de referencia: fases activas bien dispersas y con tamaños pequeños de partícula, que oscilan entre 1 a 5 nm principalmente. Sin embargo en todas las muestras, las partículas de 3 nm fueron las que se encontraron con mayor frecuencia (figuras 3.3.4. a 3.3.13). En todas las micrografías de la serie se muestran en un recuadro alguna partícula ampliada que se definió mejor que las demás. Con estas y algunas otras como las que se muestran en el anexo III, se calcularon las distancias entre los distintos planos observados. En la muestra A-Pt7Mo3/C R=0.3 se encontraron partículas con distancias entre planos de 2.8 Å y 3.8 Å las cuales corresponde a partículas de Pt y Mo respectivamente. No se pudo observar alguna variación en la longitud Pt-Pt de las partículas encontradas, lo que sugiere que no se formó alguna aleación Pt:Mo. En las demás muestras de la serie sólo se encontraron partículas con distancias de 2.8 Å. Sin embargo para corroborar que se encuentra presente el molibdeno y tener una idea de cómo se han dispersado a lo largo de la superficie del soporte, se realizaron experimentos de contraste Z con microscopio electrónico con una fuente de emisión de campo. En la figura 3.3.14 se muestra una micrografía de contraste Z de la muestra A-Pt1Mo1/C. En esta imagen se distingue dos tipos de partículas, unas pequeñas de alrededor de 3nm menos brillantes y partículas grandes con tamaños entre 8 y 10 nm más brillantes. En la técnica de contraste Z las partículas más brillantes son aquellas que tienen peso molecular más elevado, en este caso las partículas de Pt y las partículas menos brillantes las de molibdeno. Tomando en cuenta solo este factor se podría decir que las partículas de Mo se encuentran separadas de las de Pt, pero para comprobar esto, se realizó un análisis elemental de las partículas pequeñas, las partículas grandes y de una zona sin partículas (figura 3.3.16). Este análisis es muy preciso ya que alcanza una resolución de 3 nm. Los resultados indicaron la presencia de Pt y Mo en la región donde se encuentran las partículas pequeñas, mientras que sólo se detectó Pt en las partículas grandes. Este resultado indica con mayor claridad que las partículas pequeñas se encuentran formadas por Pt y Mo. Probablemente la presencia del molibdeno decorando al platino evitó la sinterización del platino durante el tratamiento térmico. Las partículas que no estaban rodeadas por Mo crecieron y alcanzaron tamaños de 8 a 13 nm. La muestra A-Pt1Mo4/C, presentó el mismo comportamiento (figura 3.3.15).

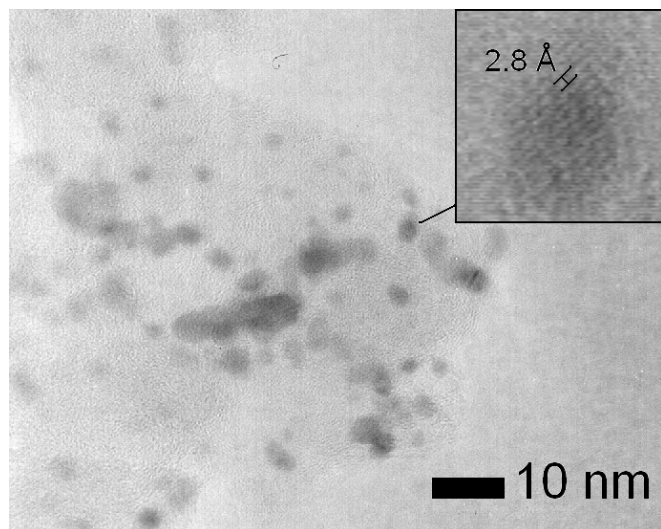


Figura 3.3.2. HRTEM de la muestra A-Pt/C R=0.0.

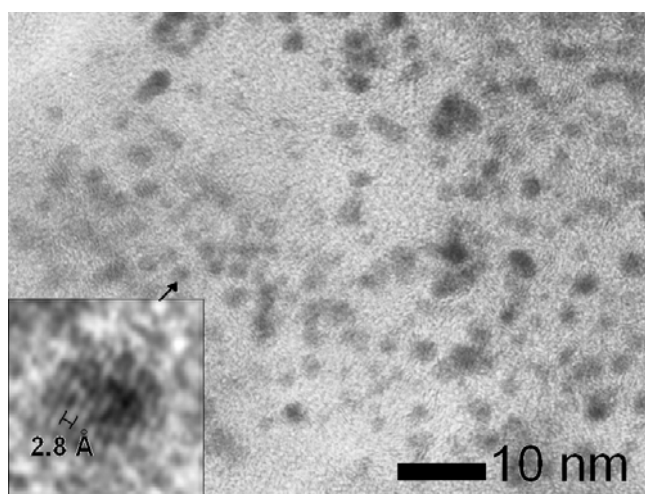


Figura 3.3.4. HRTEM de la muestra A-Pt4Mo1/C R=0.2.

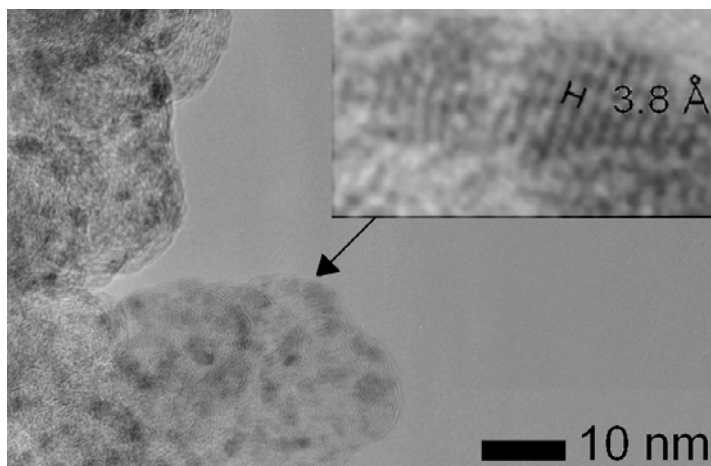


Figura 3.3.3. HRTEM de la muestra Mo/C R=1.0.

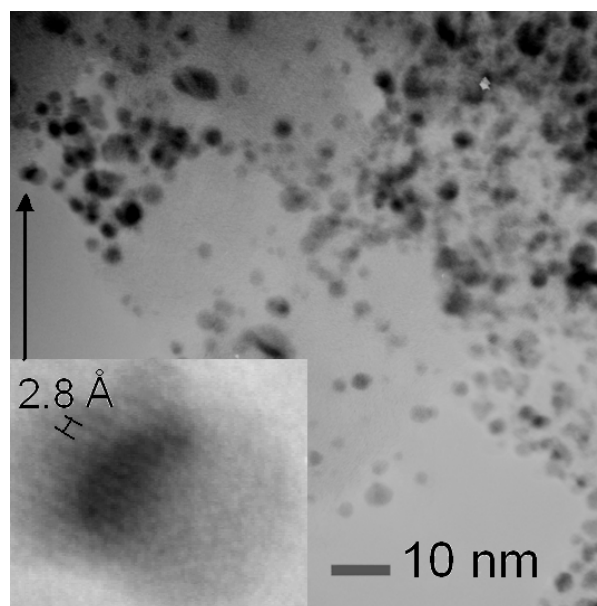


Figura 3.3.5. HRTEM de la muestra A-Pt7Mo3/C R=0.3.

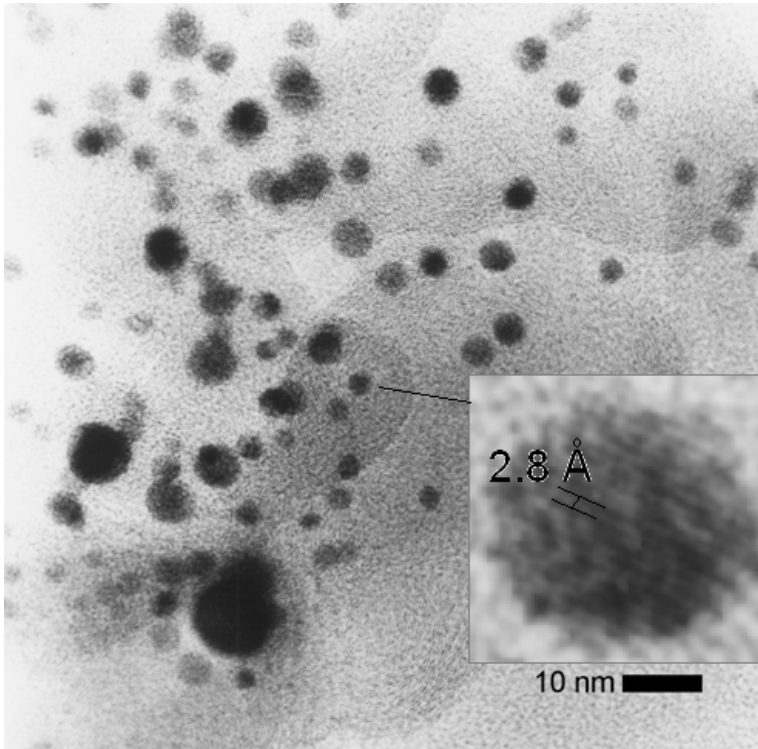


Figura 3.3.6. HRTEM de la muestra
A-Pt1Mo1/C R=0.5.

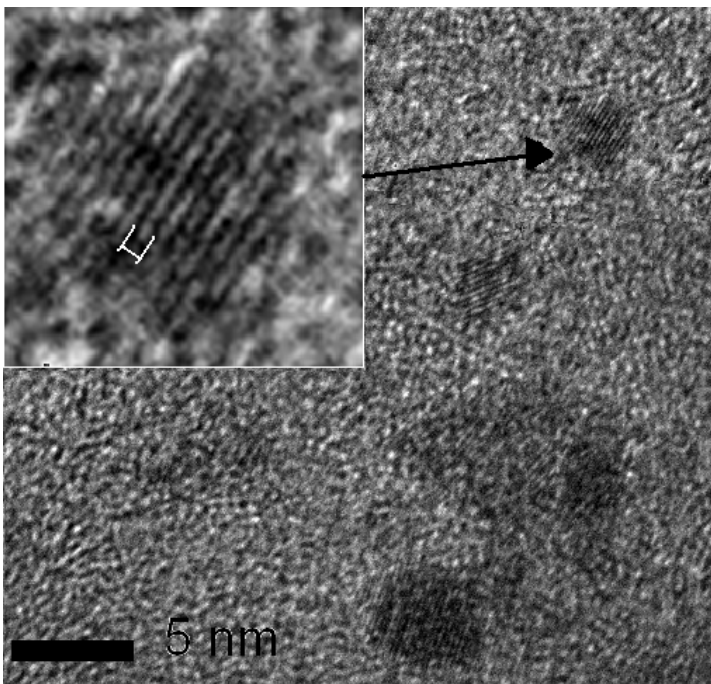


Figura 3.3.7. HRTEM de la muestra
A-Pt1Mo4/C R=0.8.

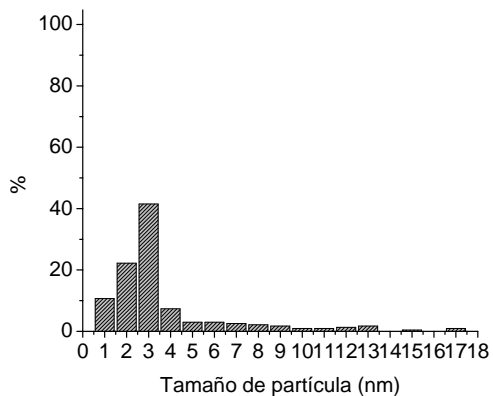


Figura 3.3.8. Distribución de tamaño de partícula de la muestra A-Pt/C R=0.0.

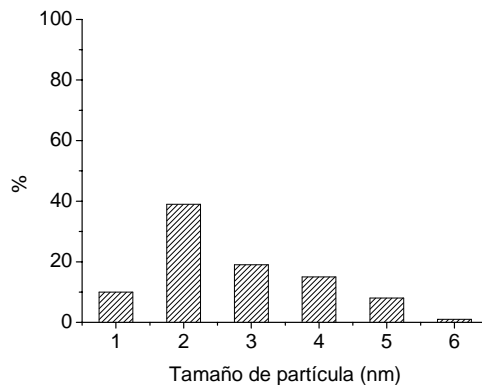


Figura 3.3.11. Distribución de tamaño de partícula de la muestra A-Pt7Mo3/C R=0.3.

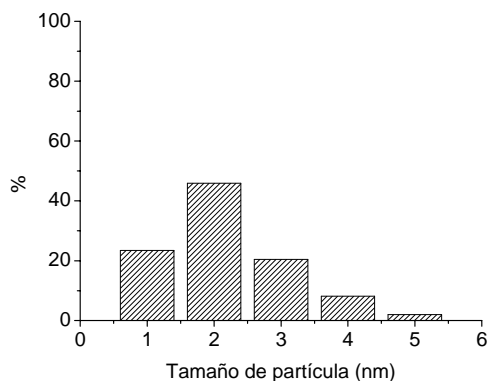


Figura 3.3.9. Distribución de tamaño de partícula de la muestra de Mo/C R=1.0.

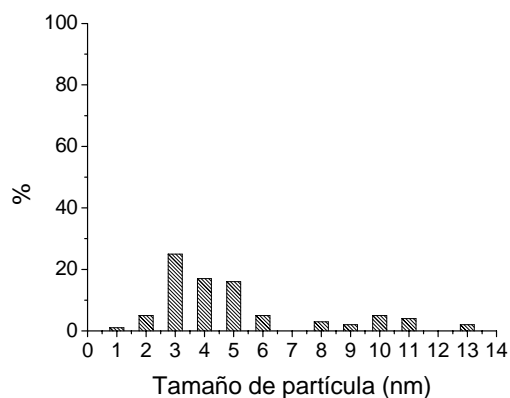


Figura 3.3.12. Distribución de tamaño de partícula de la muestra A-Pt1Mo1/C R=0.5.

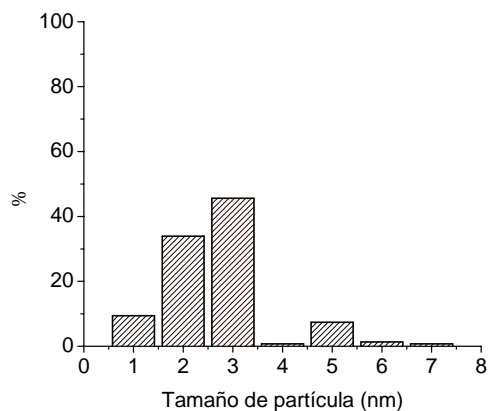


Figura 3.3.10. Distribución de tamaño de partícula de la muestra de A-Pt4Mo1/C R=0.2.

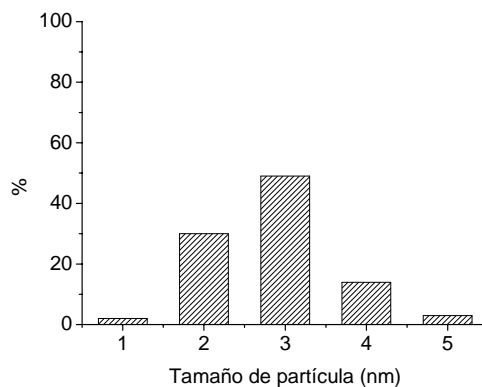


Figura 3.3.13. Distribución de tamaño de partícula de la muestra A-Pt1Mo4/C R=0.8.

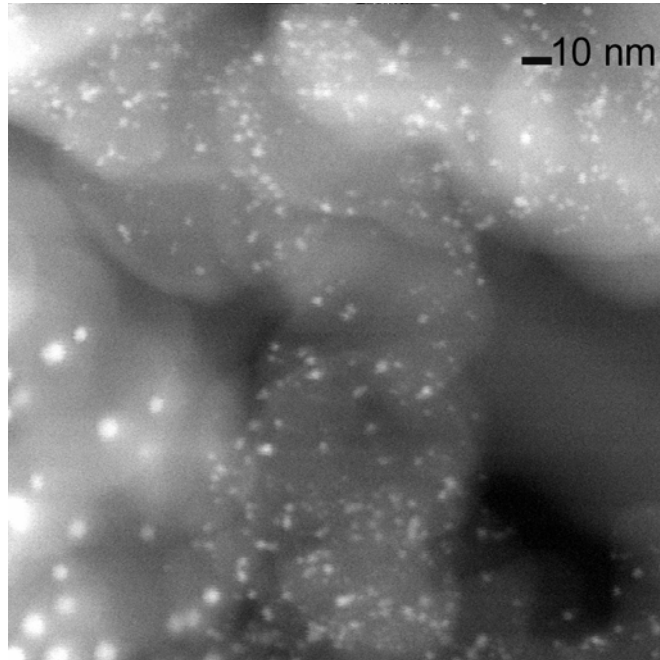


Figura 3.3.14. Contraste Z por HRTEM de la muestra A-Pt1Mo1/C

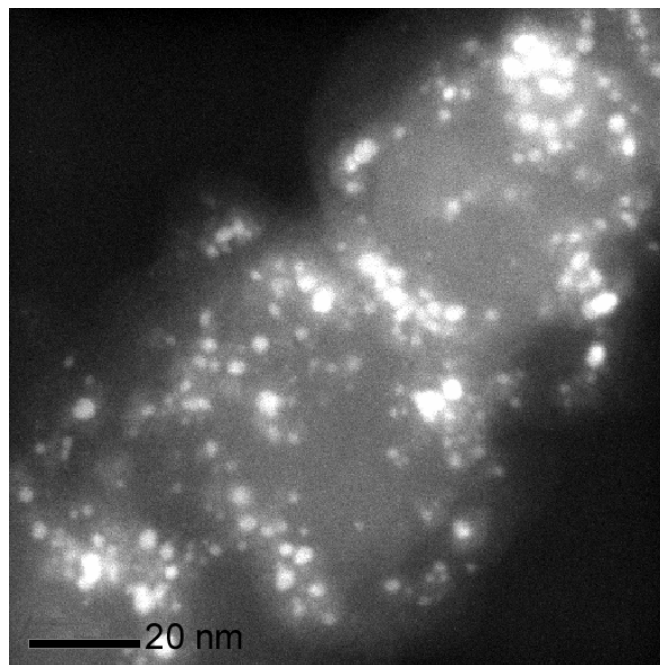


Figura 3.3.15. Contraste Z por HRTEM de la muestra A-Pt1Mo4/C

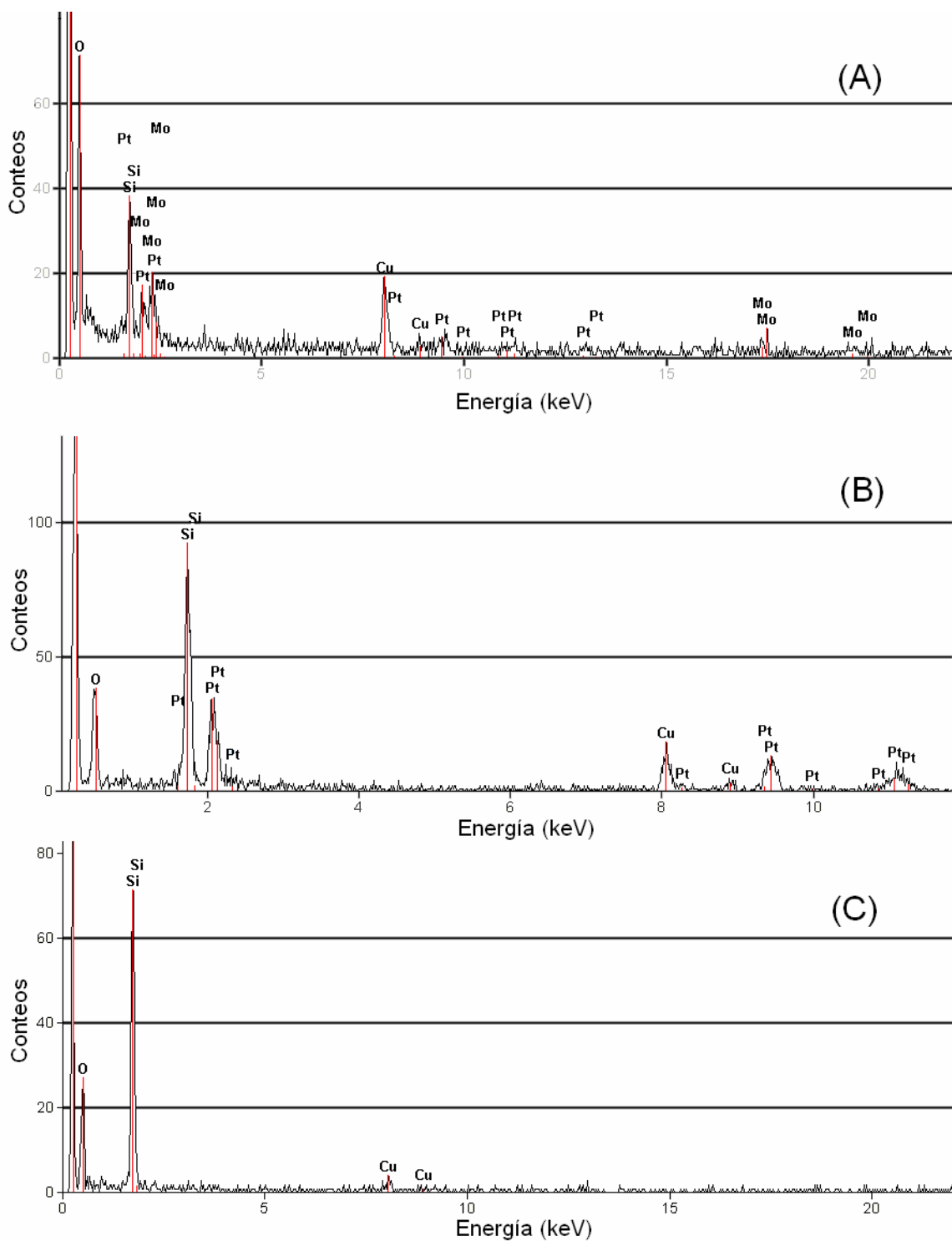


Figura 3.3.14. Análisis elemental por HRTEM de la muestra A-Pt1Mo1/C de: (A) partículas pequeñas (~ 2 nm), (B) partículas grandes (~ 10 nm), (C) una zona sin partículas.

3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con la intención de observar la presencia y distribución de Mo y Pt sobre la superficie del soporte se realizaron mapeos y análisis elemental en línea por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido con microanálisis químico (SEM – EDX: Electron Dispersive X-Ray). Estos resultados son una aproximación debido a que tienen una resolución de 200 μm la cual es mucho menor que la alcanzada por la técnica de contraste Z.

Se analizó una pastilla preparada con la muestra a analizar, simulando de esta manera su superficie. En la figura 3.4.1, se presentan los resultados para el catalizador A-Pt4Mo1/C. En la parte superior de la figura, del lado izquierdo, se encuentra el relieve de la pastilla (Back scattering electron image: BSE). En medio, el mapeo de platino y al lado derecho el mapeo de molibdeno. Los puntos mostrados en cada cuadro corresponden a un sitio de Pt y de Mo respectivamente. Se puede notar claramente que ambos elementos se encuentran uniformemente dispersos a lo largo de la superficie del soporte. El análisis elemental de una línea de 1mm, mostrado en la parte inferior de la figura 3.4.1 reveló además, la presencia de ambos elementos en las mismas regiones, lo cual podría implicar la presencia de sitios de Mo adyacentes a sitios de Pt. Los resultados de los catalizadores A-Pt1Mo1/C y A-Pt1Mo4/C mostraron características similares y se presentan en el anexo IV (figuras IV.1 y IV.2).

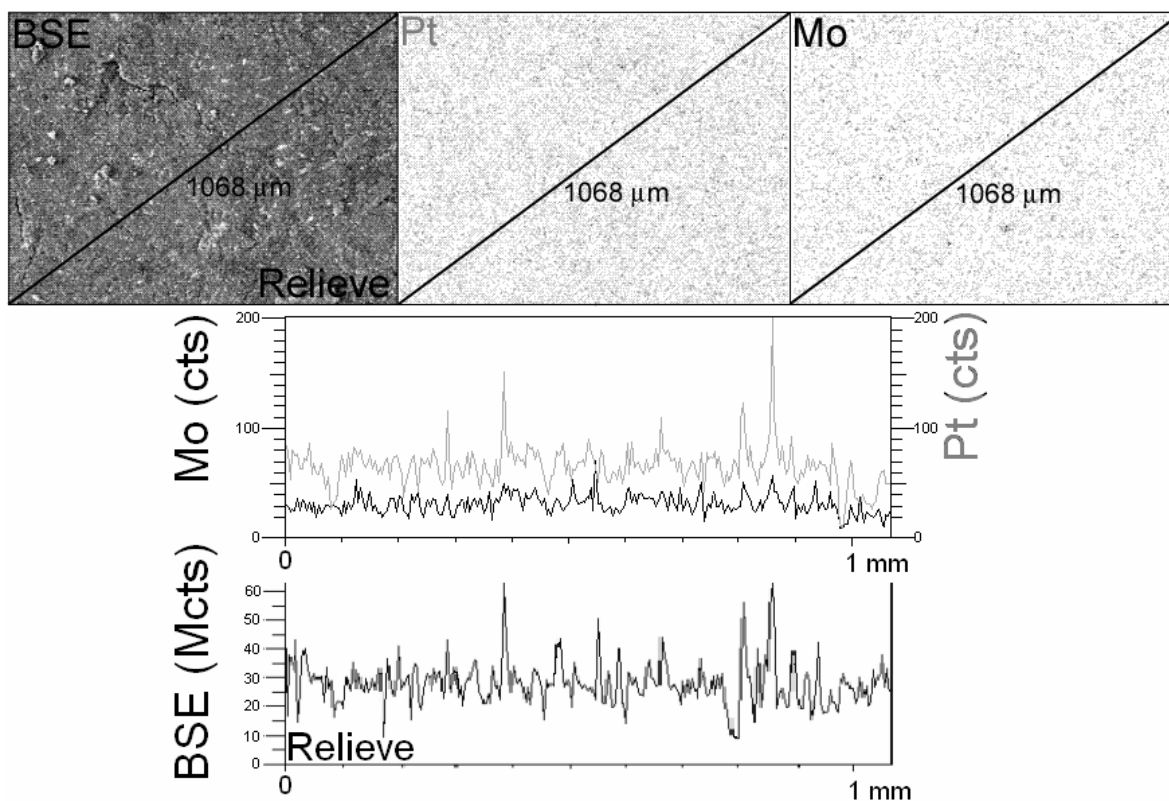
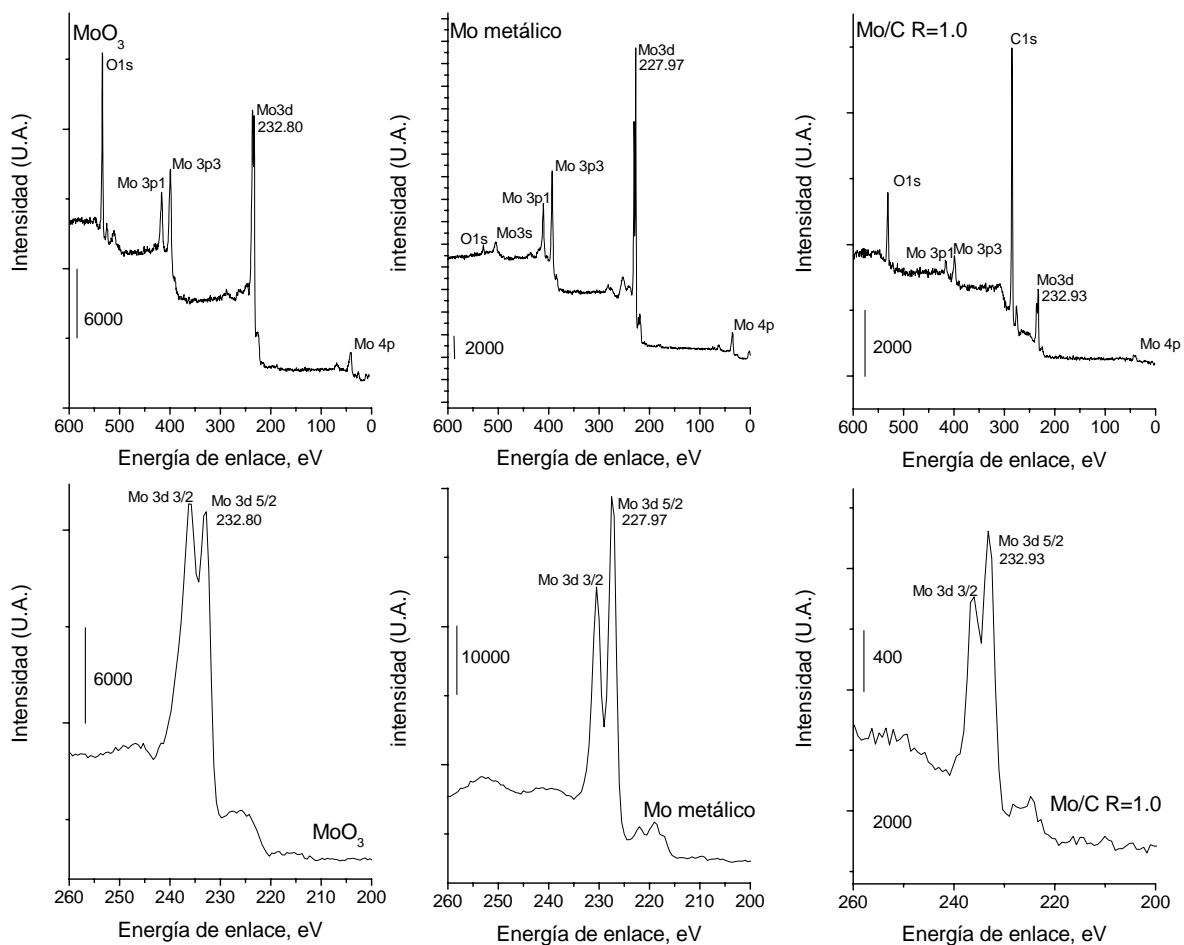


Figura 3.4.1 SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para el catalizador A-Pt4Mo1/C R=0.2.

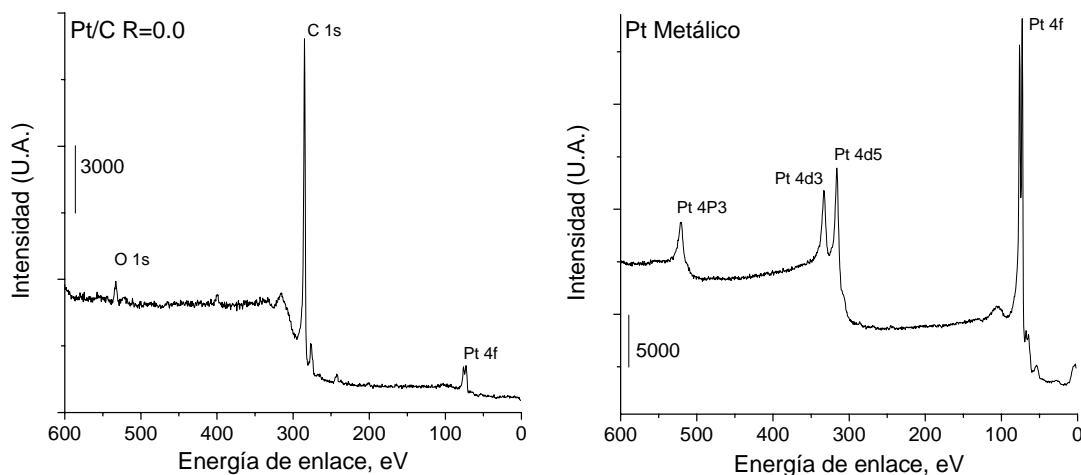
3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la figura 3.5.1 se comparan los espectros totales de XPS (survey) del material Mo/C con respecto a MoO_3 y al molibdeno metálico. Se detecta un pico en 232.80 eV el cual corresponde al doblete $\text{Mo } 3d_{5/2} - \text{Mo } 3d_{3/2}$ del Mo(VI). El molibdeno metálico presentó el pico $\text{Mo } 3d_{5/2}$ en 227.97 eV. El corrimiento de este pico a 232.9 eV en la muestra fresca de Mo/C, indica que la superficie se encuentra oxidada y no en estado metálico como se esperaría por la descomposición del hexacarbonilo de Mo durante la síntesis.



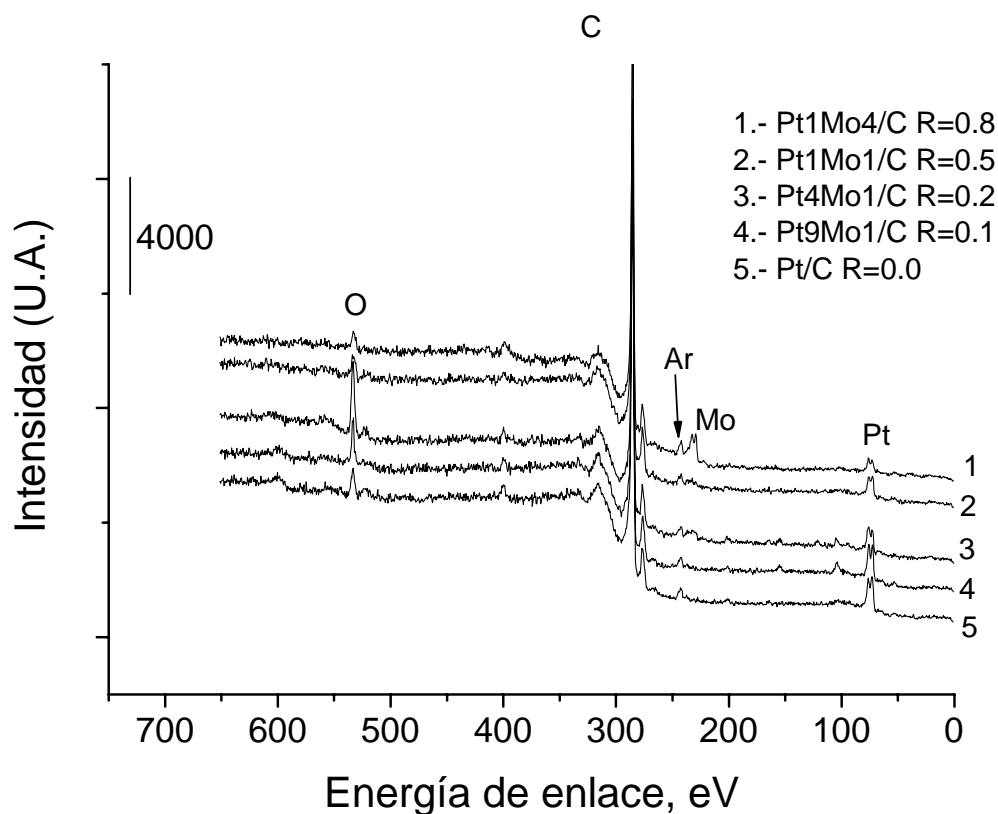
3.5.1. XPS de baja resolución para Mo/C, MoO₃ y Mo metálico.

Los espectros de baja resolución para el catalizador Pt/C y el alambre de Pt presentaron el pico Pt 4f_{7/2} en 72.65 eV, que es característico del doblete Pt 4f_{7/2} - Pt 4f_{5/2} del Pt(O). Para el catalizador soportado se observa claramente el pico en 285 eV asociado al carbón C 1s.



3.5.2. XPS de baja resolución para A-Pt/C y Pt metálico.

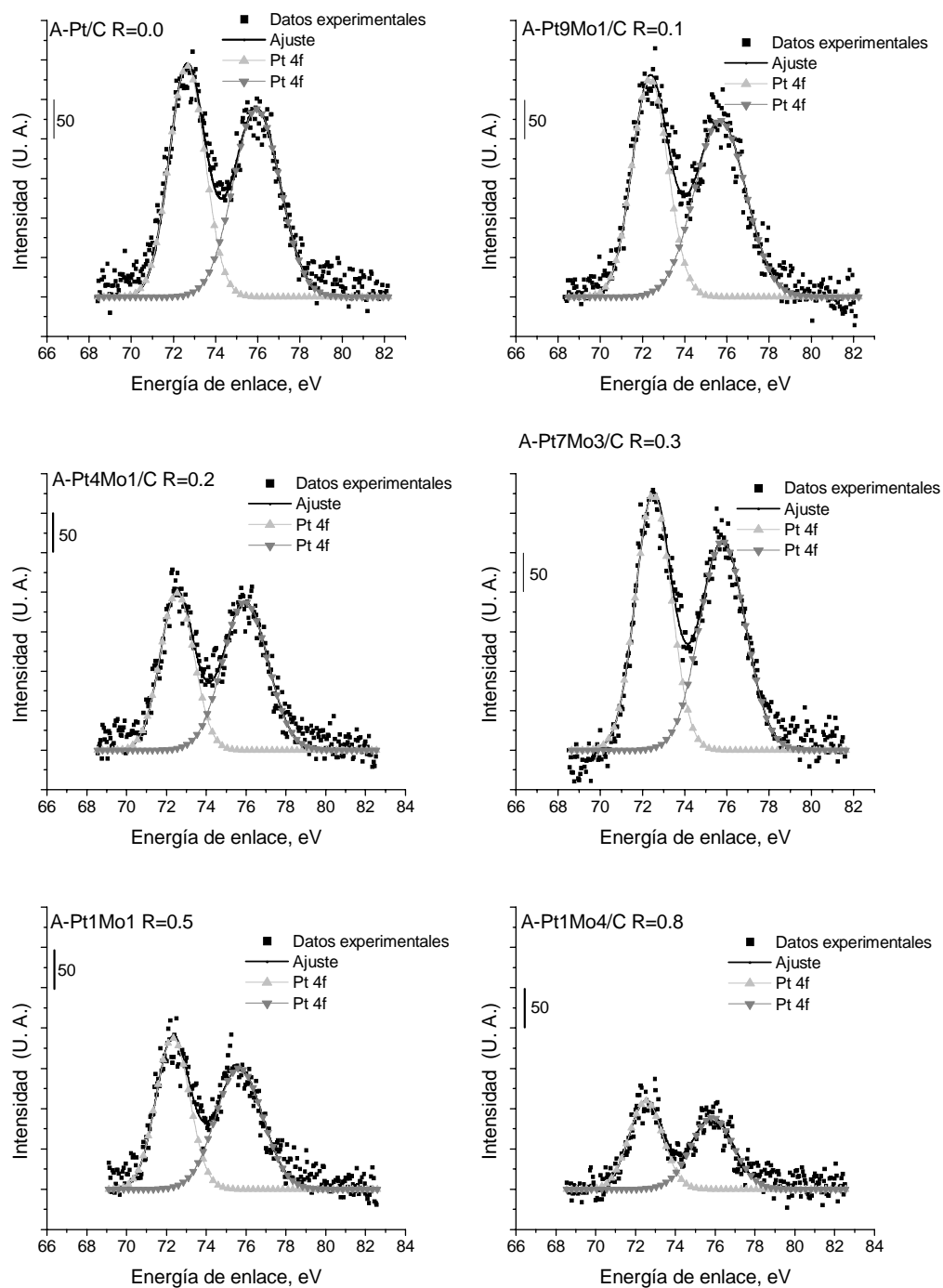
Los espectros de XPS de baja resolución para toda la serie A-PtMo/C (figura 3.5.3) mostraron la presencia del pico $4f_{7/2}$ en 72.65 eV correspondiente al doblete Pt $4f_{7/2}$ - Pt $4f_{5/2}$ del platino, el pico Mo $3d_{5/2}$ en 229.06 eV del doblete Mo $3d_{5/2}$ - Mo $3d_{3/2}$, carbono C 1s en 285 eV y Oxígeno O 1s en 531 eV. La intensidad de la señal de Pt y Mo se incrementa conforme el contenido de cada uno de estos elementos aumenta en la formulación. Comparativamente la señal de la red del soporte (carbono C 1s) es muy elevada por lo que se enmascara la señal de Pt y Mo. Además de los elementos interesantes para este estudio, se pudieron ver picos de satélites de carbón y oxígeno debido a que la fuente utilizada no es monocromática. También es visible argón. Posiblemente se adsorbió en el proceso de erosión, con el cual se limpia la superficie de la muestra.



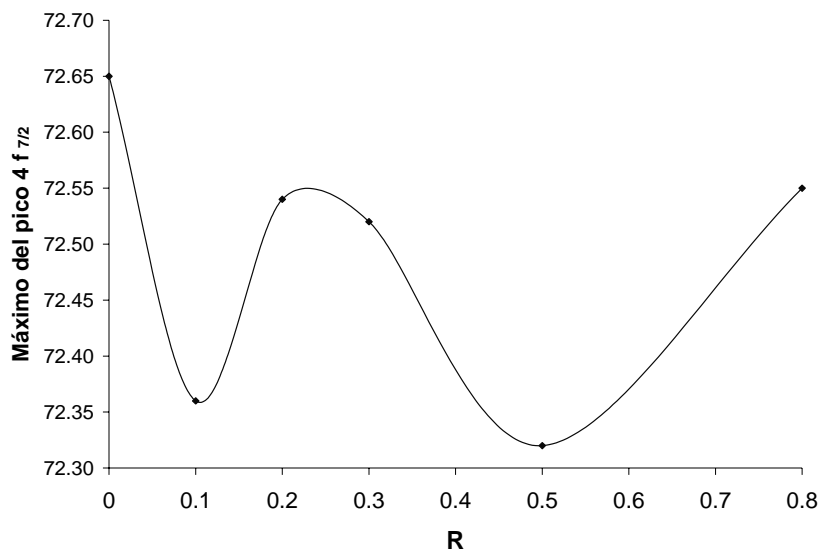
3.5.3. XPS de baja resolución para serie A-PtMo/C.

Con la finalidad de determinar más claramente en qué estado de oxidación se encuentran el Pt y el Mo en los distintos catalizadores preparados, se hicieron mediciones de XPS de alta resolución en las regiones Pt 4f, Mo 3d, C1s y O1s. Todos los resultados están referidos al carbono C1s con una energía de enlace de 285 eV (base de datos Mg scofield). Las posiciones de los picos estudiados se asignaron de acuerdo a la base de datos del NIST (X-Ray photoelectron spectroscopy) [7]. En la figura 3.5.4. se presentan los resultados para la región de Pt 4f. Para toda la serie se puede observar el doblete Pt4f_{7/2} y Pt4f_{5/2} [8]. De acuerdo a la posición de los picos y el análisis de deconvolución que se realizó, se encontró que el Pt en todas las muestras se encuentra como Pt metálico (Pt(O)) (ver anexo V). La posición del pico Pt4f_{7/2} del doblete Pt4f para las distintas muestras fue: Pt/C: 72.65 eV; Pt9Mo1/C: 72.36 eV; Pt4Mo1/C: 72.54 eV; Pt7Mo3/C: 72.52 eV; Pt1Mo1/C: 71.32 eV; Pt1Mo4/C: 72.55 eV (figura . No hay una tendencia clara con respecto al contenido de Mo en la formulación. Sin embargo, todas las muestras

PtMo/C, presentaron corrimientos muy ligeros hacia menores energías de enlace con respecto a Pt/C. La posición del máximo del pico depende en un cierto grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, la variación del número de electrones de valencia y los tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones internos, así de esta manera, al estar el molibdeno decorando las partículas de Pt, es de esperarse un desplazamiento hacia menores energías de enlace por un aumento en la densidad electrónica, reduciéndose así la atracción del núcleo a los electrones de las capas internas.

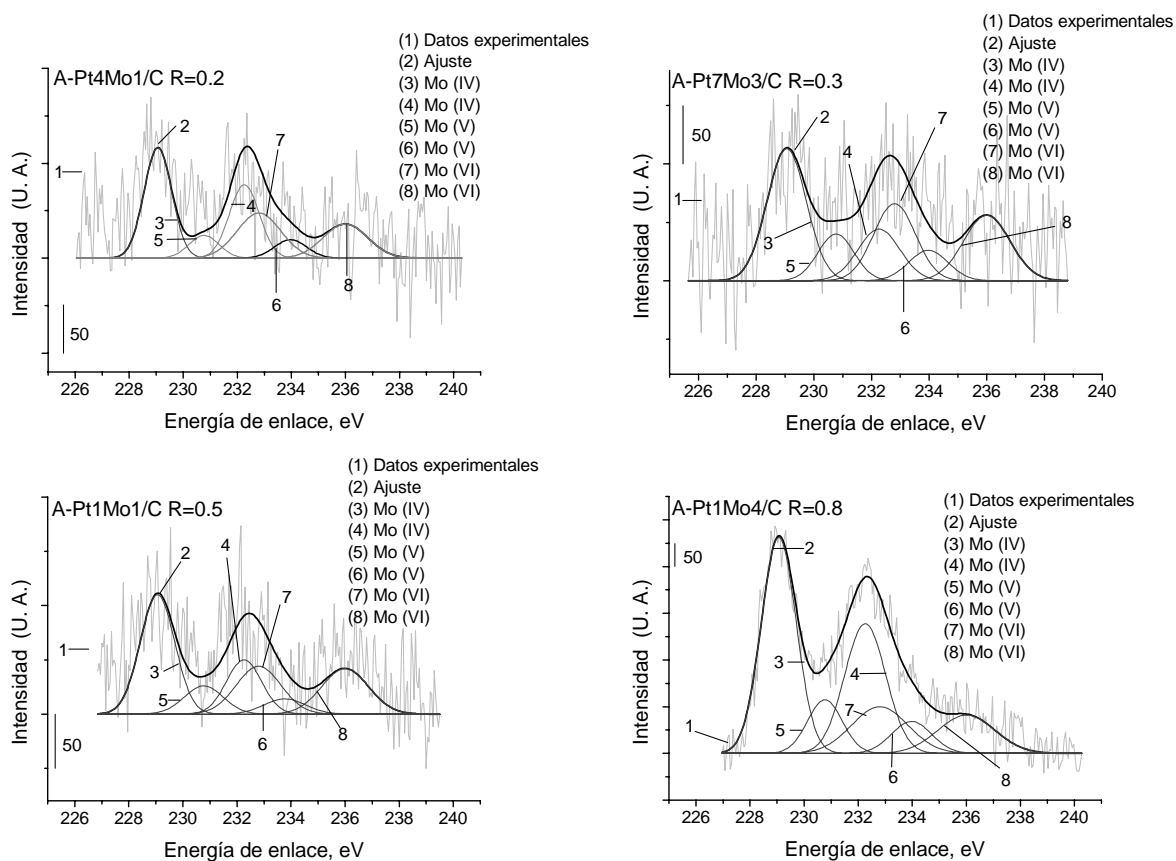


3.5.4. XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C región Pt 4f.



3.5.5. XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C. Posición del pico Pt 4f_{7/2} del doblete Pt 4f_{7/2} - Pt 4f_{5/2}.

En la región del doblete Mo 3d, la mejor resolución de la señal se obtuvo en las muestras con alto contenido de Mo. Los espectros de XPS de la figura 3.5.6. muestran el doblete Mo 3d_{5/2} – Mo 3d_{3/2}. Los picos son anchos lo que indica que la superficie del catalizador Mo/C está compuesta por especies de molibdeno con distintos estados de oxidación. Haciendo un análisis de deconvolución, se pudo proponer la presencia de MoO₂ (Mo(IV): Mo 3d_{5/2}: 229.06 eV), Mo₂O₇ (Mo(V): Mo 3d_{5/2}: 230.77 eV) y MoO₃. (Mo(VI): Mo 3d_{5/2}: 232.80 eV).



3.5.6. XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C región Mo 3d.

La región C 1s (ver anexo V, figura AV.2), presentó un pico muy intenso en 285 eV correspondiente a grafito; entre 286.04 y 286.76 eV un pico asignado a grupos funcionales C-Cl; entre 288.35 y 289.54 eV para grupos C=O [9].

La región O 1s, presentó para los catalizadores A-Pt/C y A-Pt9Mo1/C un pico bien definido asignado a grupos funcionales C=O del carbón (532.92eV). Los valores de energía de enlace del oxígeno O 1s para cada uno de los óxidos de molibdeno es muy cercano y por tanto su análisis no es posible realizarlo. Sin embargo para representar la presencia de los óxidos de Mo(IV), Mo(V) y Mo(VI), se colocaron picos correspondientes a estos óxidos en el análisis de la región O 1s asignando las posiciones de acuerdo a la base de datos del NIST [7] (ver anexo V, figura V.2 y tabla V.1).

3.6 Caracterización electroquímica

3.6.1 Materiales de referencia en el electrolito soporte

Los materiales de referencia: alambre de molibdeno, Mo/C, alambre de Pt y A-Pt/C, fueron sometidos a experimentos de voltamperometría cíclica (VC) en el electrolito soporte (H_2SO_4 0.5M) con la finalidad de observar corrientes asociadas a cambios de estado de oxidación y a procesos adsorción o desorción de protones. De esta manera se obtiene una referencia para los experimentos de VC en un medio de metanol, ácido fórmico ó formaldehído.

Los voltamperogramas del alambre de molibdeno (figura 3.6.1) presentan en el barrido hacia potenciales positivos algunos picos que podrían relacionarse de acuerdo al diagrama de tensión-pH de Pourbaix [10] (apéndice A, figura A.1), a cambios de estado de oxidación del Molibdeno: En -0.13 V para el cambio de oxidación de Mo(0) a Mo(III), en 0.045 V de Mo(III) a Mo(IV), en 0.18 V Mo(III) a Mo(VI). En 0.56 V, la corriente se incrementa por la formación de molibdatos ($\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMoO}_4^- + \text{H}^+$) [11], los cuales migran de la superficie del electrodo a la solución de acuerdo a un proceso de corrosión.

En el barrido de potencial hacia potenciales negativos se observan los picos de reducción en 0.03 y -0.18 V los cuales corresponden a los cambios de oxidación de Mo(IV) a Mo(III) y de Mo(III) a Mo(0) respectivamente.

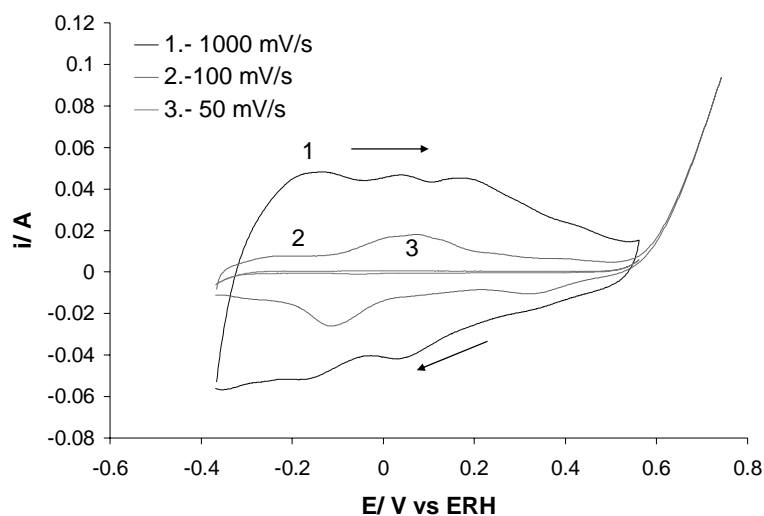


Figura. 3.6.1. VC de alambre de Mo en H_2SO_4 0.5M a distintas rapidezces de barrido.

La figura 3.6.2 muestra los voltamperogramas del material Mo/C obtenidos a distintas rapidezces de barrido en el electrolito soporte (0.5 M H₂SO₄). En el voltamperograma realizado a 20 mV/s (figura 3.6.2 (b)) se observan en el barrido hacia potenciales positivos varios picos ubicados en 0.13, 0.32, 0.69 y 1.03 V vs. ERH. Tomando en cuenta sólo el diagrama de potencial-pH [10], los picos observados podrían deberse a cambios en el número de oxidación del molibdeno desde bajos hacia altos números de oxidación. Sin embargo el pico que aparece en 1.03 V no podría ser explicado por este diagrama. Los picos en 0.56, 0.28 y -0.17 V que aparecen en el barrido de potencial hacia potenciales negativos, podrían corresponder a la reducción de Mo(VI) a molibdeno con números de oxidación menores, posiblemente la reducción a Mo(V) y después a Mo(IV). Lu y Clayton [12] trataron una laminilla de molibdeno a distintos potenciales en un medio 0.1M de HCl y encontraron por medio de XPS la presencia de especies de Mo(0), Mo₂O₃, MoO₂, MoO(OH)₂, MoO₂O₅ y MoO₃, en algunos potenciales que estudiaron estos autores, encontraron mezclas de especies de molibdeno con distinto número de oxidación. Ressler et. al., [4] estudiaron la reducción de MoO₃ en experimentos de reducción a temperatura programada e hicieron análisis de DRX y absorción de rayos X de estructura fina (XAFS) y propusieron que en la reducción de MoO₃ a MoO₂ existe la formación de especies bronce de Molibdeno H_xMoO₃. Así que es probable que en el material soportado Mo/C analizado en la figura 3.6.2, los picos observados se deban a la formación de óxidos de molibdeno con distintos grados de oxidación y formación de bronce con distinto grado de protonación.

En la ventana de electroquímica estudiada (-0.4 a 1.4 V vs. ERH), el material Mo/C no presentó un proceso de corrosión como se observó en la figura 3.6.1 para el alambre de Mo. Después de llevar a cabo varios ciclos de potencial, las posiciones e intensidades de los distintos picos permanecieron constantes, lo que indicó la presencia de un anclaje molibdeno-soporte, manteniendo las especies de Mo fijas a la superficie del carbón. Este anclaje en el material Mo/C causó un desplazamiento de los picos de oxidación del Mo hacia potenciales más elevados.

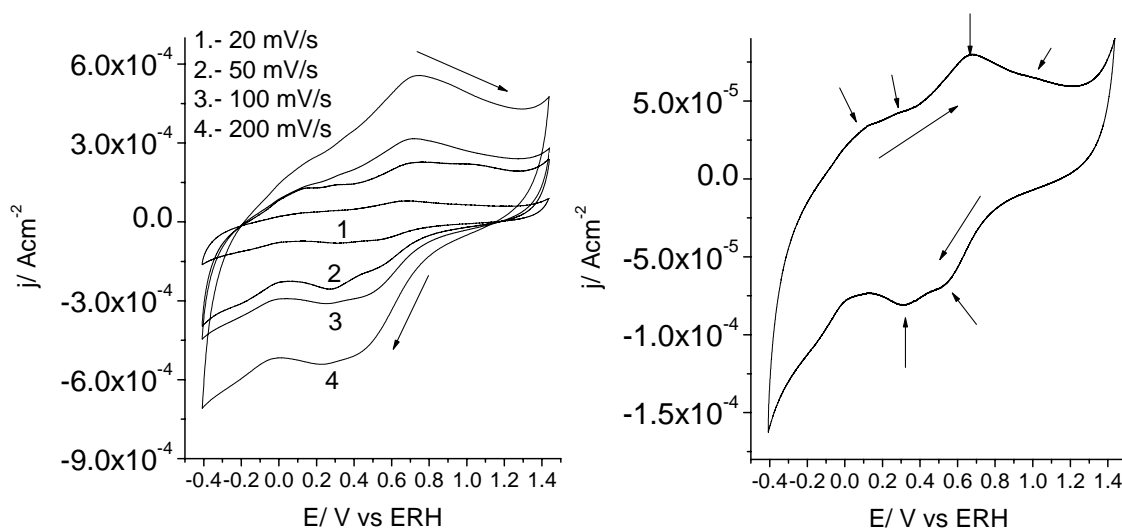


Figura. 3.6.2. VC de Mo/C en H_2SO_4 0.5M: (a) Distintas rapidezces de barrido, (b) a una rapidez de 20mV/s.

Como se representa en la figura 3.6.3 (a), el carbón tiene una gran variedad de grupos funcionales en su superficie (OH, C=O, etc.) [13]. De la Puente et. al. [9] determinaron por medio de FTIR y un análisis cuantitativo por XPS que el Mo se une al carbón por medio de los grupos funcionales que contienen oxígeno, principalmente R-C=O. No se ha mencionado que especies de molibdeno se forman, pero probablemente, al anclarse el molibdeno al carbón podrían formarse especies mono-oxo, di oxo y dimero similares a las que se han propuesto para cuando se usa como soporte SiO_2 , ó enlazado a distintos grupos OH^- ó Al^{3+} como se ha propuesto para la Al_2O_3 (figura 3.6.3 (b)) [14-16].

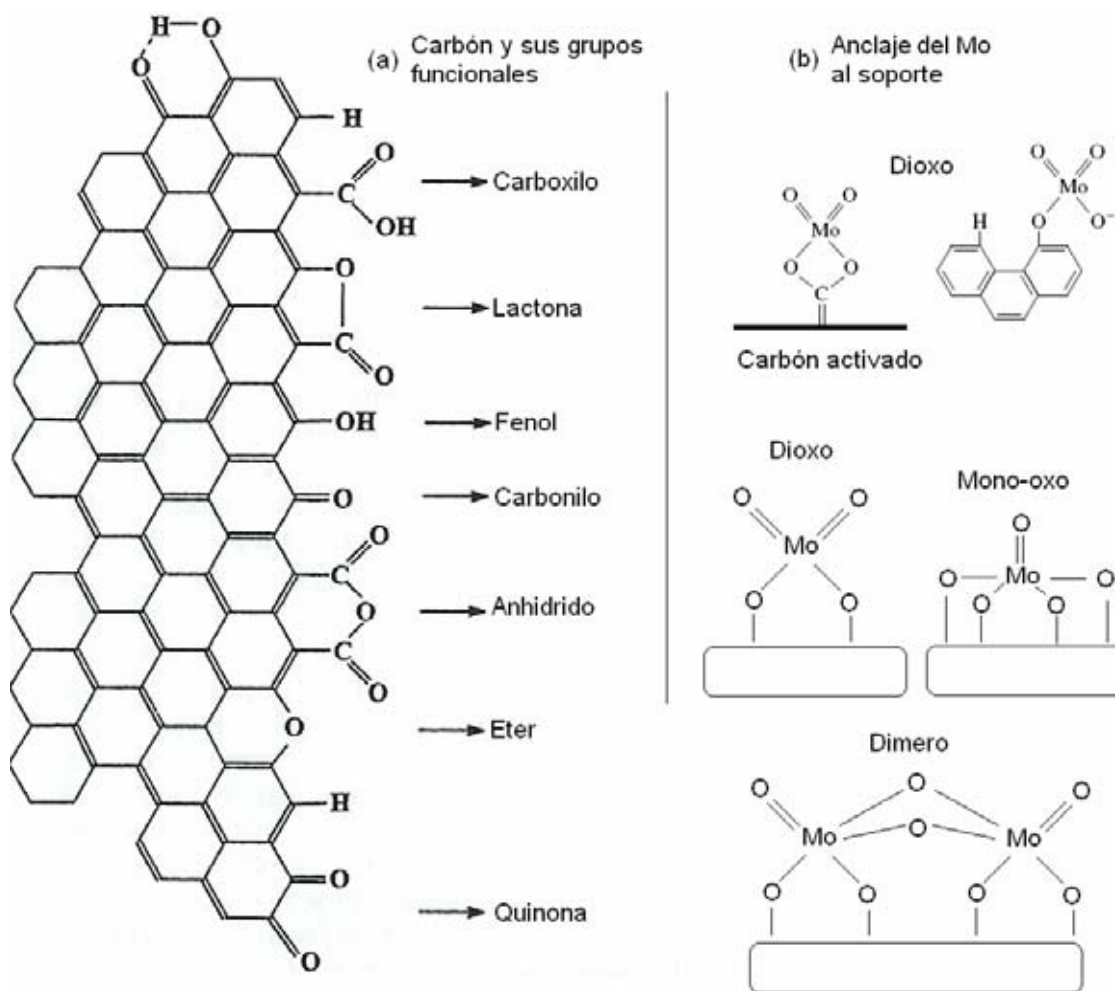


Figura 3.6.3. (a) Grupos funcionales del carbón. (b) Anclaje del Mo al carbón y especies de óxidos de molibdeno. Figuras modificadas de [13-15].

Con la finalidad de observar las distintas especies de Mo que se forman en diferentes potenciales durante el barrido de potencial, se preparó un electrodo de Mo/C depositando grandes cantidades de este material en una malla de acero inoxidable. En una celda electroquímica de tres electrodos, la malla recubierta con Mo/C fue utilizada como electrodo de trabajo y como electrolito una solución 0.5M de H_2SO_4 . Se realizó un tratamiento a un potencial fijo durante 1h. Inmediatamente después del tratamiento y la muestra se analizó en un difractómetro de rayos X. Este procedimiento se repitió para los potenciales de tratamiento de: -0.158, 0.17, 0.45, 0.7, 1.16 y 2 V vs. ERH. En la figura 3.6.4 se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos de la muestra Mo/C fresca y de Mo/C después que ha sido tratada. Se observa después del tratamiento la formación de nuevos compuestos. En todos los potenciales en que se trató la muestra

Mo/C, se presentan dos líneas de difracción, la primera entre 15° y $17^\circ 2\theta$, que en los distintos potenciales de tratamiento, se relacionó con los siguientes materiales: $\text{HMo}_{5.4}\text{O}_{15.8}\text{OH}_{1.6}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (tarjeta 47-0872), $\text{H}_x\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (tarjeta 37-0519) y $\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (tarjeta 28-0666) y $\text{MoO}_3\cdot 0.34\text{H}_2\text{O}$ (tarjeta 46-1048); En la segunda línea, entre 25° y $27^\circ 2\theta$, las fases identificadas fueron: $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ (tarjeta 33-0605), $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ (tarjeta 34-1234) y $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ (tarjeta 33-0604). Todas estas fases corresponden a una serie de compuestos en los que el hidrógeno se inserta en la red del trióxido de molibdeno. Son conocidos como bronce de molibdeno y se representan como H_xMoO_3 [27]. Los bronce de molibdeno mantienen la estructura cristalina octaédrica del MoO_3 (figura 3.6.5) y se agrupan en una serie de cuatro fases simples existentes en el rango $0 < x < 2$ [5], nombrándose: Verde monoclinica ($x \approx 2$), Roja monoclinica ($1.55 < x < 1.72$), azul monoclinica ($0.85 < x < 1.04$) y azul ortorrómbica ($0.23 < x < 0.4$). En esta última, el hidrógeno se enlaza a átomos de oxígeno puente dentro de la red del MoO_3 , formándose así, una línea zigzag a lo largo de la red cristalina (figura 3.6.5). En fases con altos valores de x , H está presente en forma de agua ($-\text{OH}_2$) o grupos OH^- coordinados a los átomos de Mo localizados al final de la red cristalina [17-20]. Al igual que el MoO_3 , los H_xMoO_3 tienen un comportamiento semiconductor, presentando amplitudes de banda prohibida de 0.2 ($\text{H}_{1.7}\text{MoO}_3$) a 0.4 eV ($\text{H}_{0.5}\text{MoO}_3$). Sin embargo, estos materiales presentan conductividades eléctricas entre $9\text{-}20 \Omega\text{cm}^{-1}$ ($\text{H}_{1.7}\text{MoO}_3$) y $2 \Omega\text{cm}^{-1}$ ($\text{H}_{0.5}\text{MoO}_3$), mientras que para el MoO_3 es menos que $10^{-10} \Omega\text{cm}^{-1}$ (amplitud de banda prohibida o “band gap” de 2.97 eV) [20-24]. Los autores proponen que $\text{H}_{2.0}\text{MoO}_3$ tendría un carácter metálico, pero debido a que es un material inestable a condiciones atmosféricas ambientales, no realizaron experimentos. Birtill and Dickens [25], realizaron cálculos termoquímicos acerca de la formación de los bronce de molibdeno a partir de MoO_3 y MoO_2 , por medio de mediciones calorimétricas en solución. Las entalpías de hidrogenación de MoO_3 que calcularon son una medida de la energía de enlace del hidrógeno a la red del MoO_3 . La inserción de hidrógeno en el bronce $\text{H}_{2.0}\text{MoO}_3$ no es favorable. Inclusive, a temperatura ambiente, este material comienza a desprender hidrógeno, mientras que el material $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ desprende hidrógeno a 110°C . De manera similar, los autores [25] presentan los resultados de ΔG_f° (kJmol^{-1}) calculados en una celda electroquímica $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{H}_2\text{SO}_4 (0.5\text{M}) | \text{MoO}_3$. Nuevamente, la facilidad de incorporar hidrógeno a la red del bronce H_xMoO_3 , se ve reflejada con una menor energía libre de Gibbs de formación para los materiales con valores de $x < 2$.

Algunos autores [4, 26], a través de experimentos de reducción a temperatura programada (TPR), han reportado que la reducción de MoO_3 a MoO_2 , involucra la formación intermedia de especies de bronce de Mo.

Tabla 3.6.1. Datos termoquímicos reportados por Birtill and Dickens [25].

| Fase | $\Delta H^\circ_{\text{Hidrogenación}}$ (kJmol^{-1}) | ΔG_f° (kJmol^{-1}) | E° / V vs. ERH. |
|-------------------------------|--|--|------------------------|
| $\text{H}_{0.28}\text{MoO}_3$ | -65.0 | -45.5 | 0.472 |
| $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ | -66.2 | -46.7 | 0.484 |
| $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ | -57.6 | -38.1 | 0.395 |
| $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ | -36.5 | -17.0 | 0.176 |
| $\text{H}_{2.0}\text{MoO}_3$ | +10.9 | +34.4 | -0.315 |

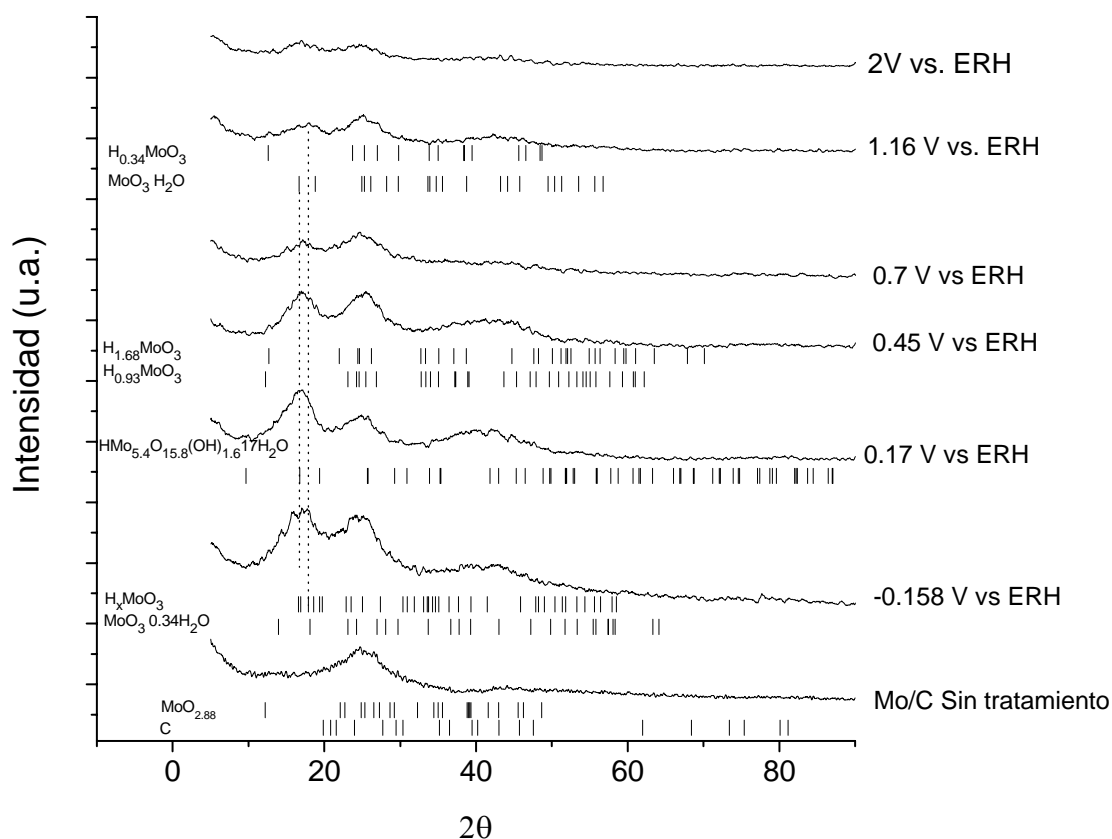


Figura 3.6.4. DRX de Mo/C con tratamientos electroquímicos fijando el potencial por 1h en H_2SO_4 0.5M.

En los tratamientos realizados a la muestra Mo/C, se observó que a cualquier potencial existe una mezcla de fases de bronce de molibdeno con $x < 2$, como se puede observar en la relación de intensidades presentada en la tabla 3.6.2.

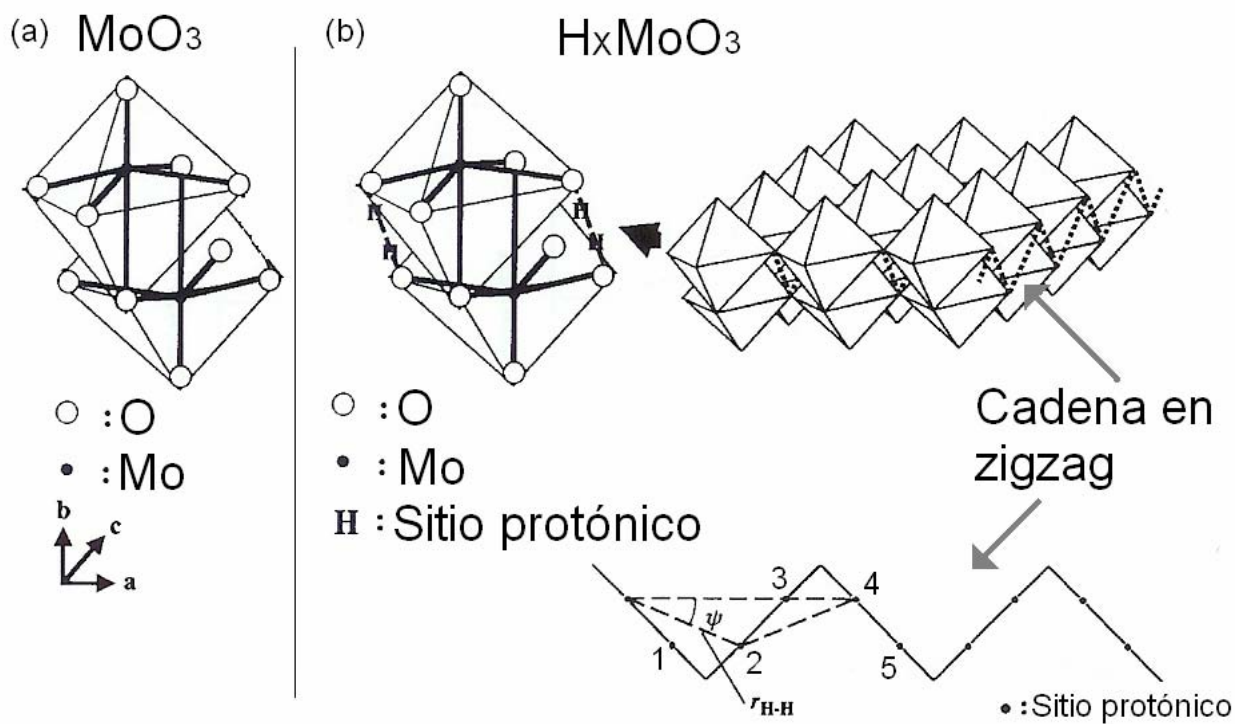


Figura 3.6.5. (a) Estructura del MoO_3 : representada en términos de octaedros de MoO_6 que comparten el borde y la esquina. (b) Modelo esquemático de H_xMoO_3 y sitios protónicos en una cadena zigzag. Modificado de [27].

Tabla. 3.6.2. Relación de intensidades I_{25}/I_{17} para las líneas de difracción del catalizador Mo/C tratado a distintos potenciales

| Potencial de tratamiento V vs ERH | I_{25}/I_{17} |
|--------------------------------------|-----------------|
| 2 | 0.99 |
| 1.16 | 1.03 |
| 0.7 | 1.02 |
| 0.45 | 1.00 |
| 0.17 | 0.88 |
| -0.158 | 0.96 |

En la figura 3.6.6 se hace observan los difractogramas de rayos X para las muestras Mo/C, A-Pt/C y A-Pt7Mo/3 tratada a un potencial de 0.7 V vs ERH. Se puede ver claramente que las líneas de difracción correspondientes al platino metálico se conservan en la muestra A-Pt7Mo/3. Las líneas de difracción correspondientes al MoO_3 fueron reemplazadas por las de los bronce de molibdeno. Este resultado indica que en todo el rango de potencial que se estudió la reacción de oxidación de metanol en la serie A-PtMo/C, el molibdeno se encuentra presente en forma de bronce de molibdeno con distintos grados de protonación.

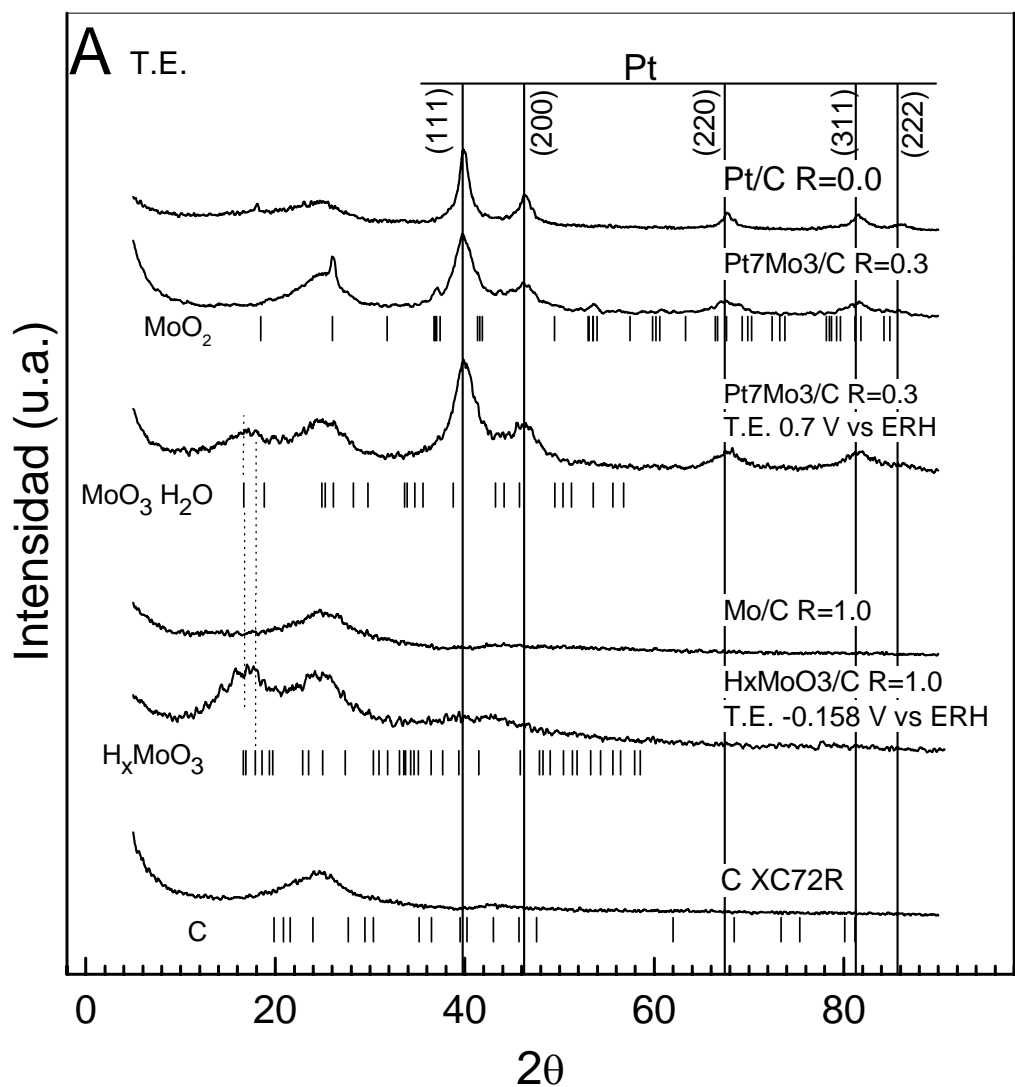
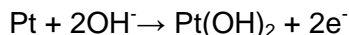


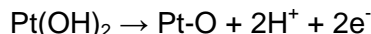
Figura 3.6.6. DRX de A-Pt7Mo/C y Mo/C con tratamientos fijando el potencial por 1h en H₂SO₄ 0.5M.

Los voltamperogramas de un alambre de platino en un medio de H₂SO₄ 0.5 M (figura 3.6.7), realizados a distintas rapideces de barrido, muestran en el barrido hacia potenciales positivos picos en 0.04, 0.12 y 0.18 V vs. ERH. Estos corresponden a la desorción de protones adsorbidos débil y fuertemente en los distintos planos del platino (débil: Pt (110), intermedia Pt(100), fuerte Pt (111)) [28]. De acuerdo al diagrama de

tensión-pH para el sistema Platino-agua (Apéndice A, figura A-1.2) [10, 29], alrededor de 0.55 V vs ERH comienza la formación de óxidos de platino con el proceso [30]:



Arriba de 0.8V vs ERH la oxidación del Pt continúa de la siguiente manera:



Cuando se alcanza un potencial mayor de 1.015 V vs. ERH, se forma PtO_2 de acuerdo a:



Por último, al final de la ventana electroquímica analizada, se presenta la región de evolución de oxígeno.

En el barrido de regreso, hacia potenciales negativos, se observa un pico asociado a la reducción de Pt (II) a Pt (0), que comienza en 0.9 V vs ERH y alcanza un máximo en 0.7 V vs. ERH. A bajos potenciales, en 0.13 y 0.05 V vs. ERH, se observan los picos de protones enlazados fuerte y débilmente a la superficie del platino formando especies Pt-H de acuerdo con:

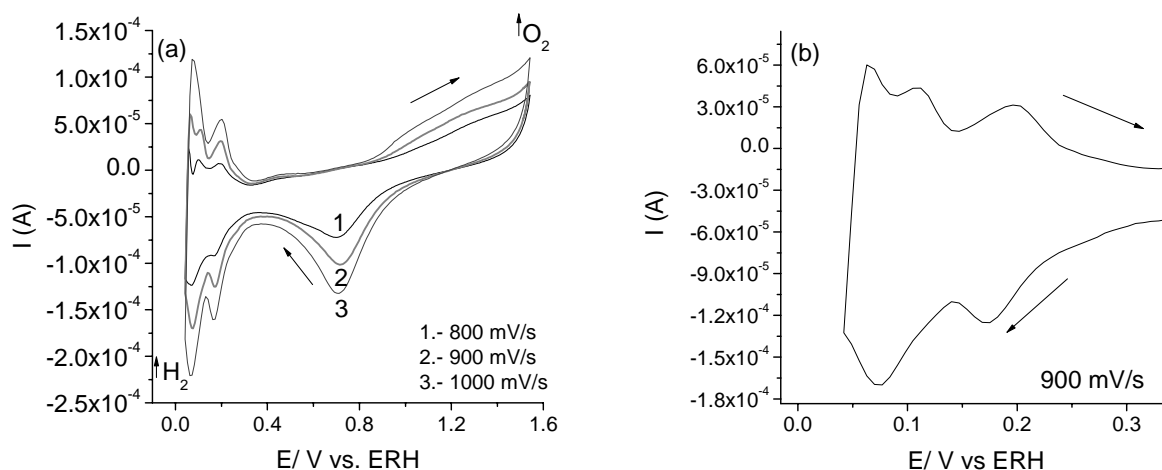
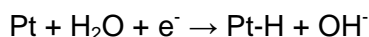


Figura 3.6.7. VC de un alambre de Pt en un medio de H_2SO_4 0.5M: (a) distintas rapidezces de barrido, (b) región de desorción de protones.

La figura 3.6.8 presenta los voltamperogramas del catalizador de A-Pt/C, en un medio 0.5M de H_2SO_4 a distintas rapidezces de barrido: 10, 20, 50, 100 y 200 mV/s. En el barrido

hacia potenciales positivos, entre 0.014 y 0.30 V vs. ERH se puede ver solamente un pico asociado a la desorción de protones desde superficie del Pt [10, 28, 29]. A un potencial de 0.4 V vs. ERH, se puede observar un pico debido a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno sobre la superficie del carbón (ver anexo VI, figura VI.1) [31-35]. Conforme avanza el barrido hacia potenciales mayores, de acuerdo con Pourbaix [10], se generan en la superficie de las partículas de Pt, especies de $\text{Pt}(\text{OH})_2$ y posteriormente PtO_2 . En el barrido de regreso, en 0.97 V vs ERH ocurre la la reducción de $\text{Pt}(\text{II})$ a Pt metálico. A más bajos potenciales la adsorción de protones en el platino. Por último se puede ver la evolución de hidrógeno.

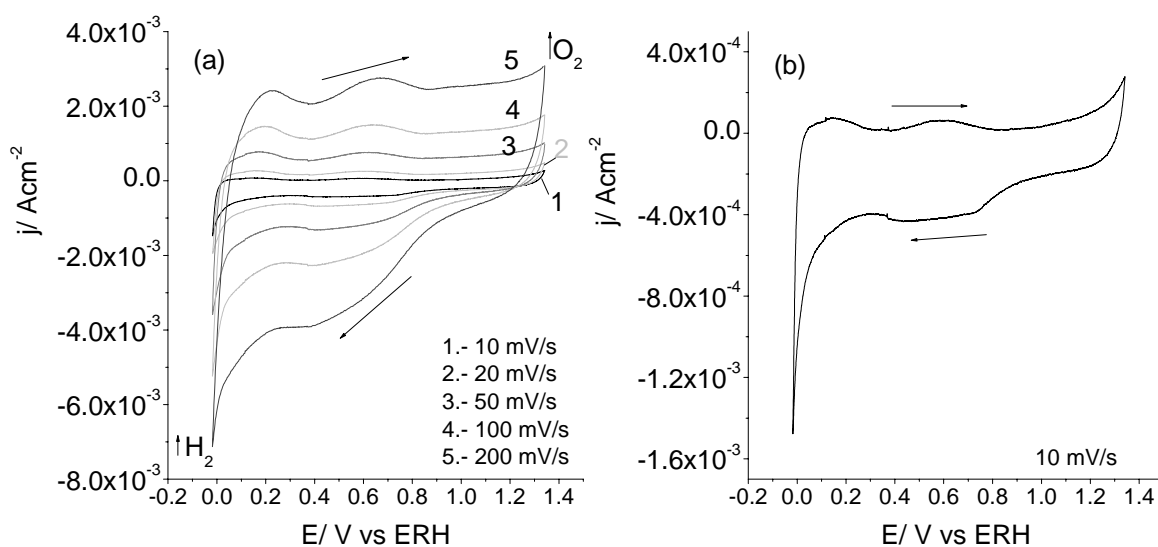


Figura 3.6.8. VC del catalizador A-Pt/C en un medio de H_2SO_4 0.5M: (a) distintas rapidezces de barrido, (b) CV a una rapidez de barrido de 10 mV/s.

3.6.2 Oxidación de CO y determinación del área catalíticamente activa

El CO es un intermediario de la reacción de electro-oxidación de metanol. Su adsorción fuerte en la superficie del catalizador de Pt bloquea los sitios activos y disminuye de esta manera la eficiencia de conversión de energía química a energía eléctrica en una celda de combustible. Así pues, un ánodo ideal sería aquel que no fuera envenenado por la adsorción de CO y pudiera realizar la oxidación de metanol a potenciales lo más cercano al límite termodinámico ($E = 0.046 \text{ V vs ERH}$). En esta sección se describe el papel que juega el molibdeno en la respuesta voltamperométrica de los catalizadores PtMo/C durante la oxidación de CO.

En el estudio catalítico de sistemas bimetalicos como los materiales PtMo/C, se varían distintos factores como son: la composición, tamaño de partícula, distribución de la fase activa sobre la superficie del soporte. Esto hace necesario normalizar las distintas caracterizaciones electroquímicas con respecto al área activa. Experimentalmente ésta área se obtuvo adsorbiendo CO (CO_{ad}) en la superficie del electrodo de trabajo a un potencial fijo de 100 mV vs. ERH durante 1h en una medio de H_2SO_4 0.5M saturado con CO. Posteriormente, esta solución se reemplazó por una solución de H_2SO_4 0.5M libre de CO. A continuación se realizó un experimento de voltamperometría cíclica y el área activa fue calculada a partir de la carga eléctrica del pico de oxidación de CO. Se asumió que la oxidación de una monocapa de CO linealmente adsorbido corresponde a una carga de 420 mC cm^{-2} [36, 37].

A partir de los resultados de voltamperometría cíclica, es evidente que el catalizador Mo/C no presenta la capacidad de adsorber y oxidar CO (figura 3.6.9). Ambos ciclos fueron similares. En el barrido hacia potenciales positivos, se observan los distintos cambios de estado de oxidación del molibdeno hacia números de oxidación elevados o bien, como se mencionó en la sección anterior, puede ocurrir la disminución en el contenido de hidrógeno en un bronce de molibdeno que se ha formado. En el barrido de regreso, se observa la reducción del molibdeno y la adsorción de protones. El MoO_3 y los bronces de molibdeno (H_xMoO_3), presentan una estructura cristalina octaédrica [38], en la cual cada Mo tiene su esfera de coordinación saturada, lo cual impide la adsorción de CO [39, 40].

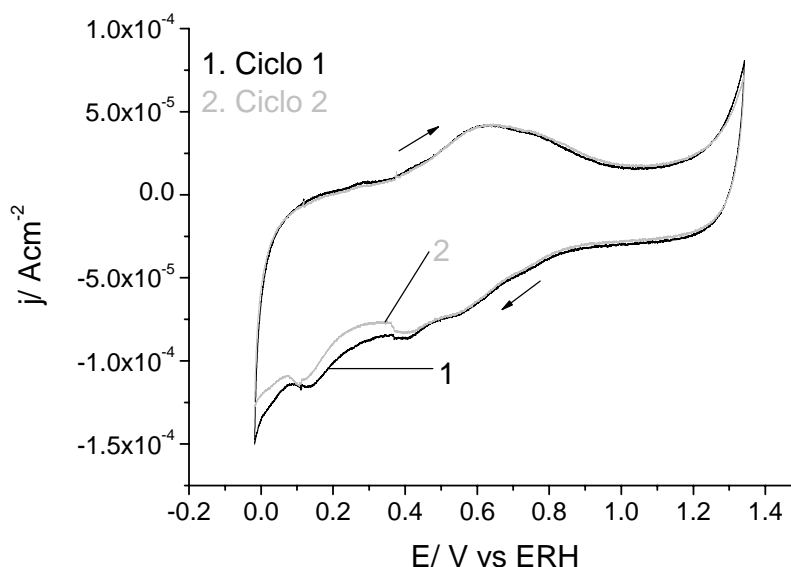


Figura 3.6.9: Oxidación de CO en Mo/C con una rapidez de barrido de 10 mV/s.

En la figura 3.6.10 se presentan los primeros dos ciclos correspondientes a la oxidación de monóxido de carbono adsorbido (CO_{ad}) en la superficie del catalizador A-Pt/C. En el primer ciclo, en el barrido hacia potenciales positivos no se observaron corrientes relacionadas con la desorción de protones debido a que la superficie del platino previamente fue cubierta por el CO [41]. A mayores potenciales, en 0.69 V aparece un hombro relacionado con la oxidación de CO débilmente adsorbido. En 0.75 V se inicia la oxidación del CO fuertemente enlazado a la superficie del Pt presentando un máximo en 0.79 V vs ERH (Tabla 3.7.1). Por último, a potenciales mayores se observa la región de evolución de oxígeno. En el barrido de regreso, se distingue la reducción de Pt(II) a Pt(0) y la zona de adsorción de protones. En el segundo ciclo, se observa el comportamiento típico del Pt en una solución acuosa de H_2SO_4 : Conforme el barrido avanza hacia potenciales positivos, se distinguen las corrientes eléctricas relacionadas a los procesos de desorción de protones débil y fuertemente enlazados al Pt; el cambio de estado de oxidación de Pt(0) a Pt (II), a potenciales mayores el desprendimiento de oxígeno. Este resultado corrobora que todo el CO adsorbido fue completamente oxidado en el primer ciclo. El área catalíticamente activa que presentó el catalizador A-Pt/C fue de $5.75 \text{ m}^2/\text{g}$ (tabla 3.6.3).

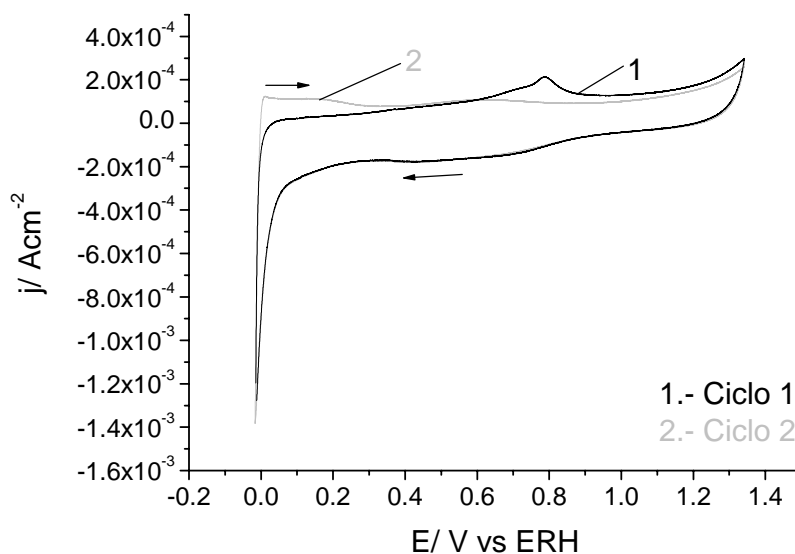


Figura 3.6.10: Oxidación de CO en A-Pt/C con una rapidez de barrido de 10mV/s.

Los resultados de voltamperometría cíclica de CO adsorbido para toda la serie A-PtMo/C se presentan en la figura 3.6.11. En el primer ciclo se observa la ausencia de la carga relacionada a la desorción de protones debido a que la superficie del Pt se encuentra recubierta por CO_{ad} [42-45]. En el segundo ciclo, en el barrido hacia potenciales positivos aparecen las corrientes relacionadas con la zona de desorción de H^+ debido a que todo el CO ad ya fue oxidado.

Al analizar la región de oxidación de CO (figura 3.6.12), los materiales PtMo/C sólo presentaron el pico relacionado con la oxidación de CO adsorbido fuertemente. El potencial de inicio del pico se desplaza a menores potenciales conforme el contenido de molibdeno en la formulación decrece. Siendo menor con respecto al catalizador de Pt/C casi 100mV para la muestra A-Pt4Mo1/C y 130 mV para A-Pt7Mo3/C. Como se observó en la figura 3.6.9, el Mo no absorbe ni oxida CO, pero su presencia en pequeñas proporciones en un catalizador PtMo/C reduce la energía que se requiere para la oxidación CO. El área activa de los materiales de la serie A-PtMo/C fue superior al catalizador A-Pt/C (Tabla 3.6.3). La muestra A-Pt1Mo1/C R=0.5 (12.45 m^2/g de catalizador) presentó el área mayor, la cual fue el doble de la que presenta el catalizador A-Pt/C.

En la bibliografía se ha propuesto para los catalizadores PtRu y PtMo que el efecto promotor de Ru o Mo se debe a que grupos OH o $-\text{OH}_2$ localizados en estos elementos

oxidan al CO adsorbido en un sitio adyacente de Pt [6, 46-51]. En presente trabajo se propone que no necesariamente tienen que estar adyacentes los sitios de Pt y Mo. Se cree que existe una interacción entre los sitios de Pt y Mo a través del soporte, posiblemente por un intercambio de protones entre especies Pt-H y los bronces de molibdeno. De esta manera se tendría una mayor cantidad de sitios de Pt disponibles para adsorber y oxidar CO, tal como proponen Tseung et. al. [52] para en el sistema PtWO₃. Para comprobar esto, en la segunda parte de este capítulo se presenta los resultados de oxidación de CO en mezclas mecánicas, materiales en los que los sitios de platino se encuentran separados de los sitios de molibdeno.

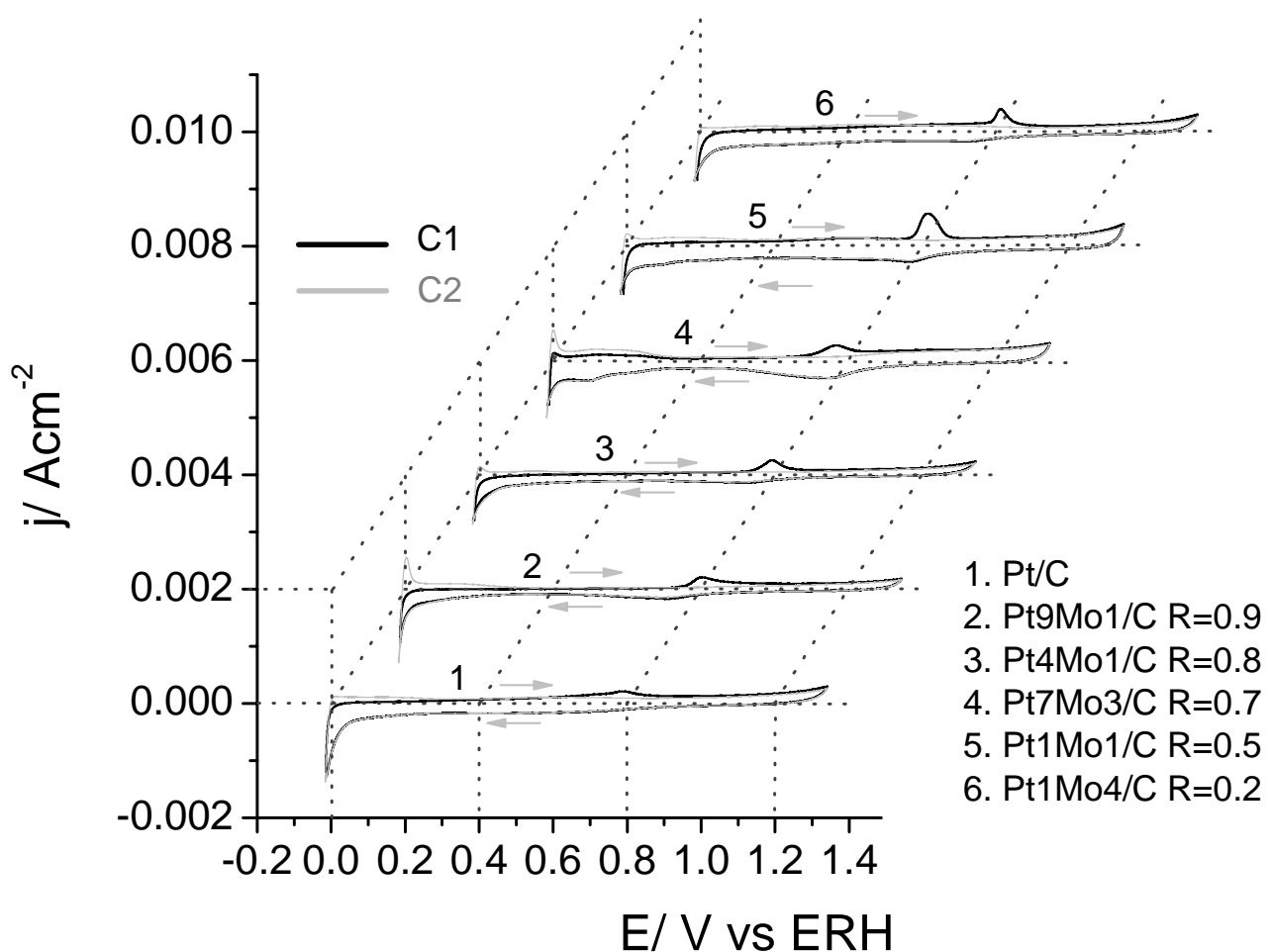


Figura 3.6.11: Oxidación de CO en la serie A-PtMo/C con una rapidez de barrido de 10mV/s.

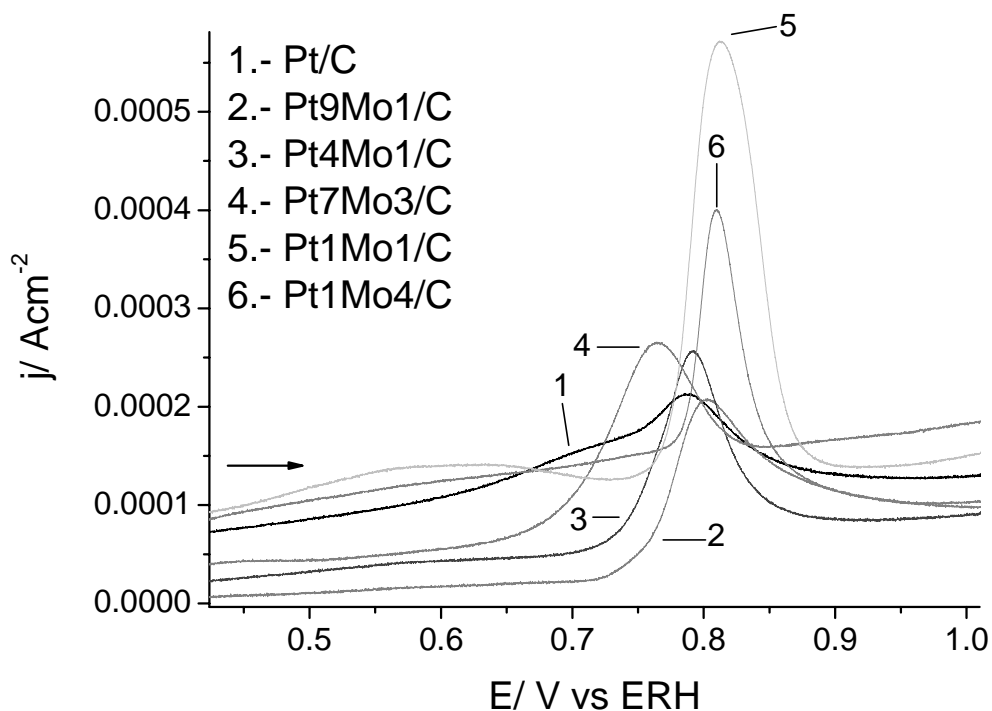


Figura 3.6.12: Oxidación de CO en la serie A-PtMo/C con una rapidez de barrido de 10mV/s. Barrido hacia mayores potenciales.

Tabla 3.6.3. Serie A-PtMo/C. Área catalíticamente activa y potenciales de oxidación de CO.

| Muestra | Área catalíticamente activa (m^2/g) | Potencial de inicio de oxidación de CO (V vs ERH) | Potencial del máximo del pico de oxidación de CO (V vs ERH) |
|----------------|---|---|---|
| Pt/C R=0.0 | 5.75 | 0.75 | 0.79 |
| Pt9Mo1/C R=0.1 | 9.58 | 0.71 | 0.80 |
| Pt4Mo1/C R=0.2 | 7.41 | 0.69 | 0.79 |
| Pt7Mo3/C R=0.3 | 8.52 | 0.64 | 0.76 |
| Pt1Mo1/C R=0.5 | 12.45 | 0.74 | 0.81 |
| Pt1Mo4/C R=0.8 | 9.84 | 0.72 | 0.81 |
| Mo/C R=1.0 | --- | --- | --- |

3.6.3 Oxidación de metanol en los materiales de referencia

Los experimentos de voltamperometría cíclica en un medio de 1.0 M CH₃OH y 0.5M H₂SO₄ para el molibdeno metálico (figura 3.6.13), muestran un comportamiento similar a los resultados obtenidos en el electrolito soporte para este electrodo (figura 3.6.1). En una ventana electroquímica de -0.4 a 0.5 V vs. ERH solamente se observan, en el barrido hacia potenciales positivos, la oxidación del Mo hasta formar molibdatos, los cuales se desprenden de la superficie del electrodo hacia la solución. En el barrido de regreso, hacia potenciales negativos, se observa la reducción del Mo.

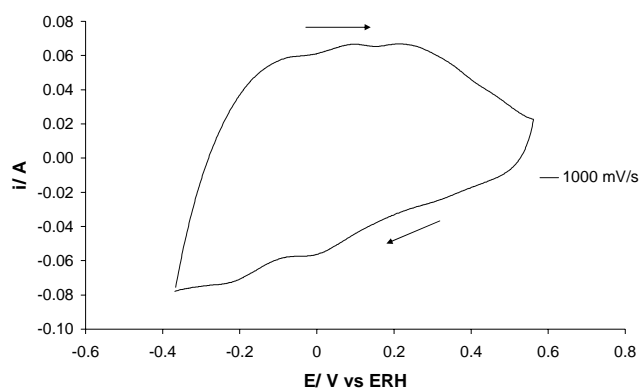


Figura. 3.6.13. VC de alambre de Mo en un medio 1.0M CH₃O y 0.5M H₂SO₄.

Al igual que los experimentos de oxidación de CO (figura 3.6.9), el catalizador Mo/C no presenta la capacidad de adsorber y oxidar metanol (figura 3.6.14). Esto se ha explicado porque el Mo en el MoO₃ o en los bronces de Mo (H_xMoO₃), tiene su esfera de coordinación llena, lo que impide la adsorción de metanol. El voltamperograma de este material obtenido en un medio de CH₃OH 1M y 0.5M de H₂SO₄ presenta picos en 0.13, 0.32, 0.69 y 1.03 V vs. ERH de manera similar al voltamperograma registrado en el electrolito soporte presentado en la sección 3.6.1. Estos picos pueden estar relacionados con cambios de estado de oxidación del molibdeno desde bajos números de oxidación (Mo(III) a Mo(IV)) hasta Mo(VI) en forma de MoO₃. Algunos autores han mencionado que antes de que se tenga en la superficie del electrodo MoO₃, ocurre la formación de bronces de molibdeno (H_xMoO₃ 0.3 < x < 2) [4, 12], lo cual concuerda con los resultados de DRX presentados en la figura 3.6.4. En el barrido de regreso hacia potenciales negativos, se observan picos en 0.57, 0.37 y -0.17 V vs ERH, los cuales podrían estar relacionados con

la formación de bronce de molibdeno completamente protonados a partir del MoO_3 y la posterior reducción de Mo(VI) a Mo(IV) [26].

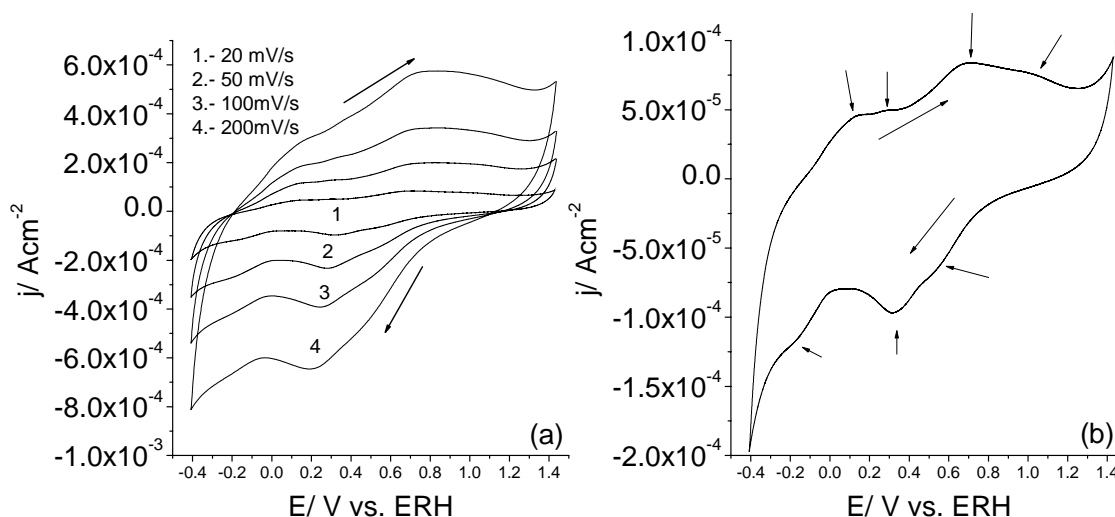
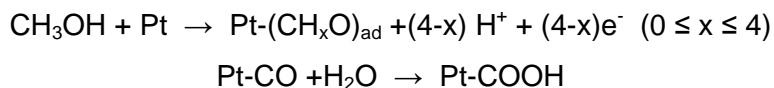
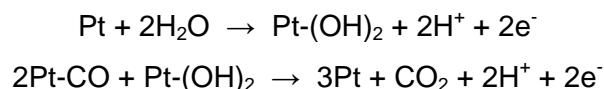


Figura. 3.6.14. VC de Mo/C en CH_3OH 1.0M, H_2SO_4 0.5M: (a) Distintas rapideces de barrido, (b) a una rapidez de 20mV/s.

El estudio de voltamperometría cíclica para la muestra de alambre de Pt en un medio de 1M CH_3OH y 0.5M de H_2SO_4 (figura 3.6.15) muestra, en el barrido hacia potenciales positivos, un incremento en la corriente en 0.5V relacionada con la oxidación de metanol. Esto es resultado de la formación de especies intermediarias como CO , $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ad}}$, formil $(-\text{COH})_{\text{ad}}$, carboxil $(-\text{COOH})_{\text{ad}}$ ó dímeros del ácido fórmico $(\text{HCOOH})_2_{\text{ad}}$ [30, 53-58], por ejemplo:



Posteriormente, la corriente se incrementa rápidamente hasta alcanzar un máximo en 0.90 V. En este potencial, la superficie del platino ha sido parcialmente oxidada lo que ayuda a la oxidación de las especies intermediarias adsorbidas. Para el caso del CO :



A potenciales más elevados se observa la evolución de oxígeno. En el barrido de regreso, se observa el pico relacionado con la oxidación de metanol y de intermediarios adsorbidos

en la superficie por la reducción de los óxidos de platino [59]. Este pico inicia en 0.90 V y presenta un máximo en 0.74V.

No se pudo observar la aparición de otro proceso electroquímico conforme se incrementó la rapidez de barrido.

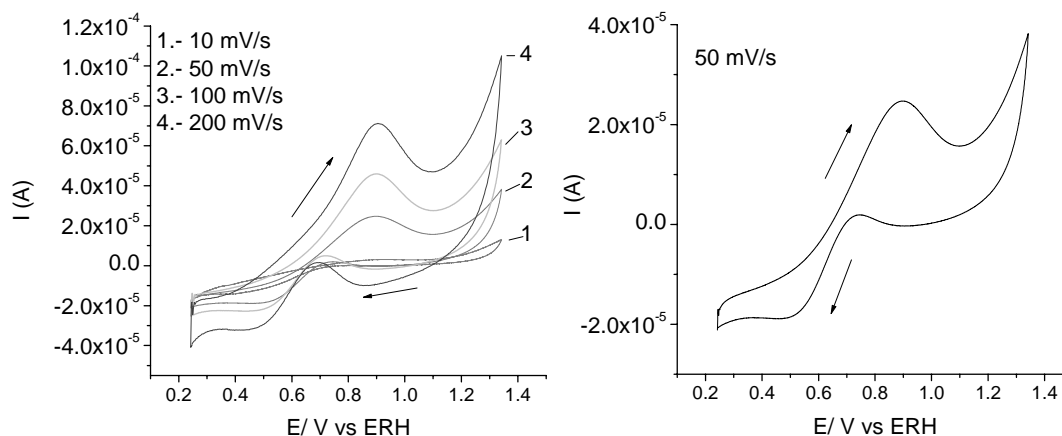


Figura. 3.6.15. VC de alambre de Pt en CH_3OH 1.0M, H_2SO_4 0.5M: (a) Distintas rapidezces de barrido, (b) a una rapidez de barrido de 50mV/s.

El catalizador A-Pt/C mostró el mismo comportamiento para la electro oxidación de metanol que el alambre de Pt (figura 3.6.16): En el barrido hacia potenciales positivos se observa el pico de oxidación de metanol, el cual inicia en 0.55V y alcanza un máximo en 0.90 V vs. ERH. En el barrido de regreso, el pico de oxidación de los intermediarios adsorbidos en la superficie del platino soportado en carbón comienza en 1.0V y alcanza un máximo en 0.72 V. Los potenciales de inicio de los picos de ambos barridos son ligeramente mayores que en el alambre de Pt, posiblemente por la interacción Pt carbón. Conforme se incrementa la rapidez de barrido en los experimentos la participación de corrientes capacitivas es más importante. Por lo que la determinación de los potenciales de inicio de pico (una medida de la facilidad con que se oxida el metanol) se realizó a rapidezces de barrido pequeñas (tabla 3.6.4).

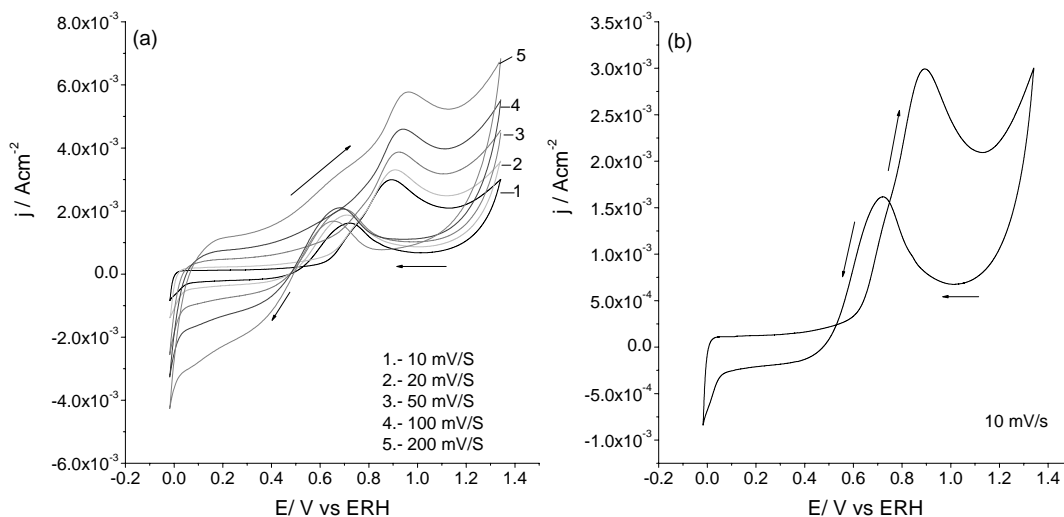


Figura. 3.6.16. VC del catalizador A-Pt/C en CH_3OH 1.0M, H_2SO_4 0.5M: (a) Distintas rapidezces de barrido, (b) a una rapidez de barrido de 10 mV/s.

3.6.4 Oxidación de metanol en la serie A-PtMo/C

Los voltamperogramas de las serie A-PtMo/C realizados en un medio de 1M CH_3OH y 0.5M H_2SO_4 , se presentan en la figura 3.6.17. Los resultados de las distintas muestras fueron normalizados con respecto al área catalíticamente activa calculada por los experimentos de oxidación de CO. En todas las muestras de la serie A-PtMo/C se observa que el pico asociado a la oxidación de metanol presenta un máximo que oscila entre 0.86 y 0.88 V vs ERH. Es decir, ligeramente a menor potencial que en el caso de la muestra A-Pt/C. El inicio del pico para las muestras PtMo/C con bajo contenido de molibdeno fue muy parecido al de A-Pt/C (tabla 3.6.4). Sin embargo para los materiales con mayores contenidos de molibdeno ($R \geq 0.5$) la facilidad para oxidar metanol, expresada en términos del potencial de inicio del pico, se ve disminuida. La carga eléctrica obtenida para toda la serie fue menor que para A-Pt/C. Sin embargo, con respecto a todos los materiales A-PtMo/C el material A-Pt7Mo3/C presenta los menores potenciales de máximo del pico de oxidación de metanol y la mayor carga eléctrica, lo que sugiere una mayor cantidad de metanol oxidado con este material.

En el barrido de potencial hacia potenciales negativos, aparece el pico de oxidación de las especies intermediarias adsorbidas en la superficie del Pt. Para los materiales PtMo/C, el máximo del pico se desplaza casi 100 mV a menores potenciales con respecto a Pt/C, presentándose entre 0.66 y 0.68 V vs. ERH. Lo mismo ocurre con el potencial de inicio de esta oxidación. Para los materiales PtMo/C oscila entre 0.83 y 0.86V vs. ERH, contrastando con el Pt/C que inicia en 1.0V. Estos resultados resaltan que la presencia del molibdeno ayuda a reducir los potenciales en los cuales se llevan a cabo la oxidación de los intermediarios adsorbidos en la superficie del Pt. Cuando se compara toda la serie, destaca que los materiales que muestran mayores densidades de corriente y menores potenciales de inicio de los picos de oxidación, son aquellos que tienen bajos contenidos de molibdeno, siguiendo la tendencia Pt7Mo3/C > Pt9Mo1/C > Pt4Mo1/C. El efecto promotor del Mo ha sido explicado por algunos autores [60, 61], haciendo similitud al mecanismo de doble efecto catalítico propuesto por Watanabe para el sistema PtRu [50, 51]. En este modelo se propone que la oxidación de las especies intermediarias adsorbidas en la superficie del Pt se realiza por grupos OH localizados en sitios adyacentes de Ru. Este modelo se propuso para un electrodo de Pt al cual se le depositó Ru, condiciones en que los sitios de ambos metales se encuentran adyacentes. En la sección 3.6.1, se muestran los resultados de DRX del material Mo/C tratado a distintos potenciales. Se puede apreciar que al potencial que ocurre la oxidación de metanol y de los intermediarios, se han formado bronces de molibdeno poco protonados y con la capacidad de aceptar los protones (H_xMoO_3 con $x < 2$). En este trabajo, se propone que los bronces de Mo intercambian protones con el Pt, dejando de esta manera más sitios listos para adsorber y oxidar otra molécula de metanol. Para que ocurra esto no es necesario que los sitios de Pt y Mo se encuentren adyacentes, si no que puede ocurrir a través de un proceso de difusión superficial conocido como “spillover” de protones.

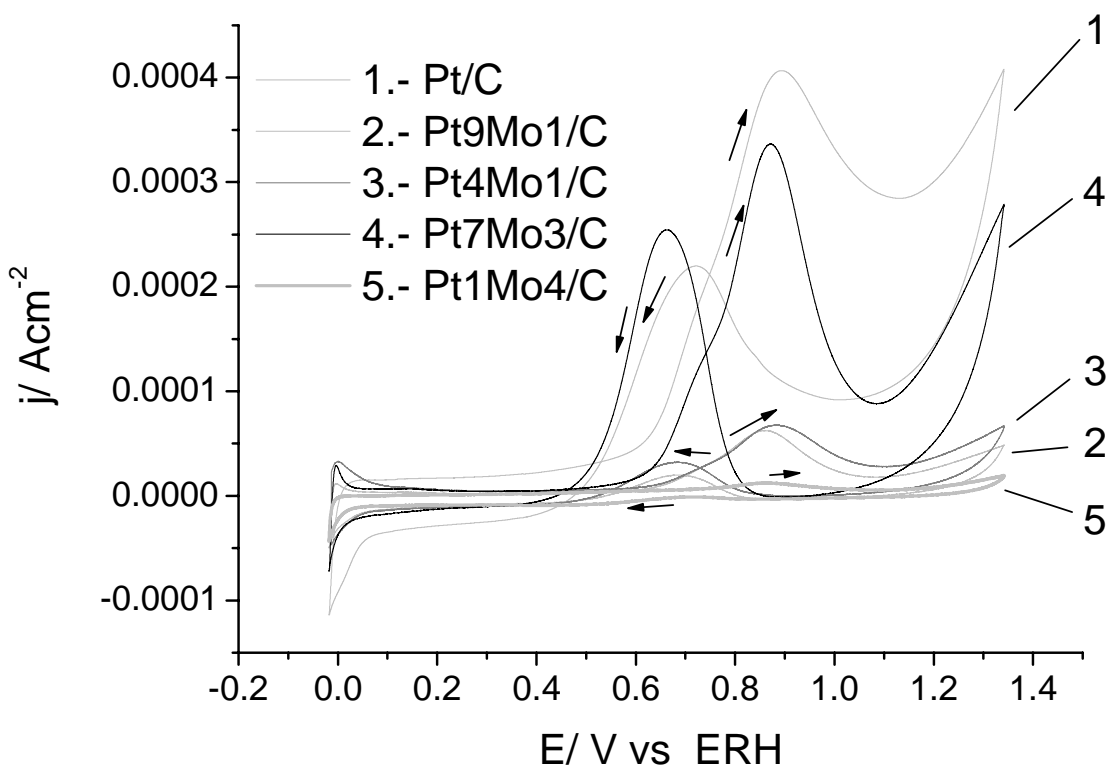


Figura. 3.6.17. VC de la serie A-PtMo/ en CH_3OH 1.0M y H_2SO_4 0.5M a una rapidez de barrido de 10 mV/s.

Tabla 3.6.4. Serie A-PtMo/C. Experimentos de voltamperometría cíclica en CH_3OH 1M y 0.5 M de H_2SO_4 , realizados a una rapidez de barrido de 10mV/s.

| Muestra | Barrido hacia potenciales positivos | | | Barrido hacia potenciales negativos | | |
|----------|--|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| | Potencial de Inicio del Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm^2 | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm^2 |
| Pt/C | 0.55 | 0.90 | 1.41E-02 | 1.00 | 0.72 | 7.58E-03 |
| Pt9Mo1/C | 0.54 | 0.86 | 1.56E-03 | 0.88 | 0.69 | 5.45E-04 |
| Pt4Mo1/C | 0.55 | 0.88 | 1.92E-03 | 0.89 | 0.68 | 9.32E-04 |
| Pt7Mo3/C | 0.54 | 0.86 | 7.99E-03 | 0.83 | 0.66 | 4.74E-03 |
| Pt1Mo1/C | 0.77 | 0.87 | 9.33E-05 | N.D. | N.D. | N.D. |
| Pt1Mo4/C | 0.67 | 0.86 | 3.49E-04 | 0.85 | 0.71 | 1.77E-04 |

N.D. No detectado.

3.6.5 Electrodo de disco rotatorio

Con los experimentos de electrodo de disco rotatorio (EDR) es posible distinguir la corriente asociada a procesos de difusión de aquellas que corresponden a la oxidación o reducción del material del electrodo. Cuando la densidad de corriente varía con velocidad de la rotación, puede asumirse que el proceso es influenciado por la difusión [18].

Para evidenciar los procesos de oxidación que sufre el electrodo de Mo/C, antes de realizar los barridos de potencial, se realizaron tratamientos a un potencial constante de -0.4 V vs ERH durante 5 minutos. Después de este tratamiento, se realizó un barrido de potencial desde -0.4V hasta 1.5V con una rapidez de barrido de 10 mV/s (figura 3.6.18 (a)). Se repitió este mismo procedimiento en cada una de las velocidades de rotación del electrodo estudiadas. De manera similar, para observar los procesos de reducción que sufrió el electrodo de Mo/C, antes de realizar barridos de potencial desde 1.5 hasta -0.4 V vs. ERH (figura 3.6.18 (b)), previamente se hizo un tratamiento durante 5 minutos a un potencial fijo de 1.5 V vs. ERH. Nuevamente, el proceso se repitió en cada una de las velocidades de rotación presentadas. En las curvas obtenidas mediante los dos tratamientos (Fig. 3.6.18 (a) y (b)) es posible reconocer que a potenciales menores de 0.2 V vs ERH, la reacción de la reducción que ocurre en la interface del electrodo-electrolito involucra especies que se difunden desde el electrolito. Por la región de potencial en que se observa este proceso, se cree que estas especies son protones que pueden formar bronces de molibdeno (H_xMoO_3) o hidróxidos de molibdeno. En el barrido que va hacia potenciales negativos (figura 3.6.18 (b)) la meseta de difusión para esta reducción se establece claramente entre -0.12 y 0.36 V vs. ERH. A potenciales inferiores a -0.36 V vs. ERH, la densidad de corriente de reducción aumenta debido a la reacción de evolución de hidrógeno. En el rango de potencial entre 0.2 y 1.5 V vs. ERH, la densidad de corriente no cambia significativamente con la velocidad de la rotación. Por consiguiente, puede concluirse que en este intervalo de potencial las ondas electroquímicas observadas son debidas a cambios en la oxidación (figura 3.6.18 (a)) o reducción (figura 3.6.18 (b)) del molibdeno. Ninguna corriente asociada a la oxidación del metanol fue observada.

La figura 3.6.19 muestra las curvas de polarización que se llevaron a cabo en el electrodo de disco rotatorio sin tratamiento previo. Los barridos de potencial se realizaron hacia potenciales positivos. Para la muestra de Pt/C el único proceso de difusión que se puede observar está relacionado con la oxidación de metanol a potenciales entre 0.6 y 1.1V vs ERH. Esto mismo ocurre con los materiales que contienen Mo (A-Pt4Mo1/C R=0.2, A-

Pt7Mo3/C R=0.3, A-Pt1Mo4/C R=0.8). Conforme aumenta la velocidad de rotación, la densidad de corriente asociada al máximo del pico de oxidación de metanol la densidad de corriente disminuye.

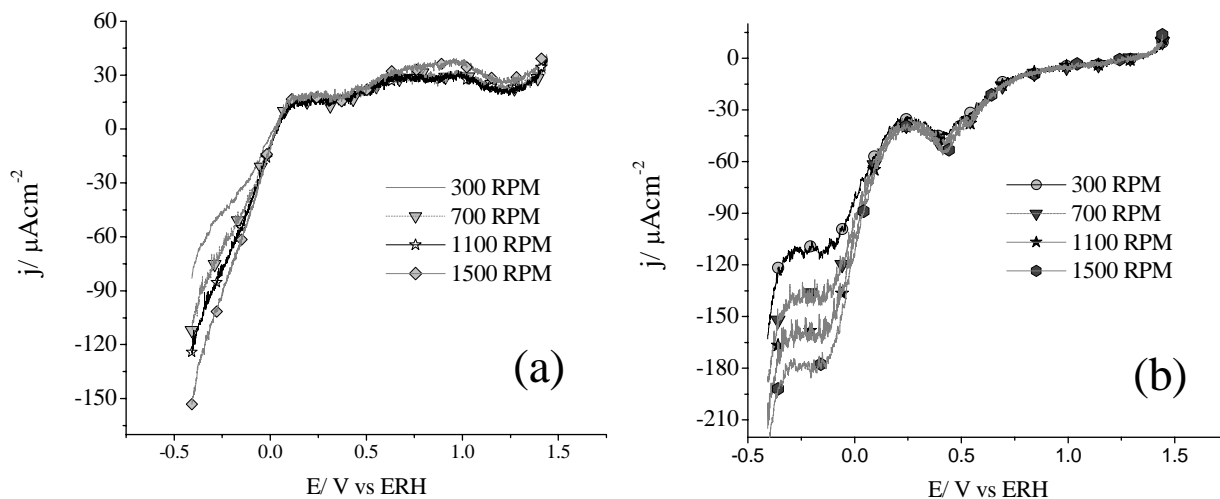


Figura 3.6.18. Experimentos de disco rotatorio para en CH_3OH 1.0 M, H_2SO_4 0.5 M, para: (a) Mo/C, tratado catódicamente; (b) Mo/C, tratado anódicamente.

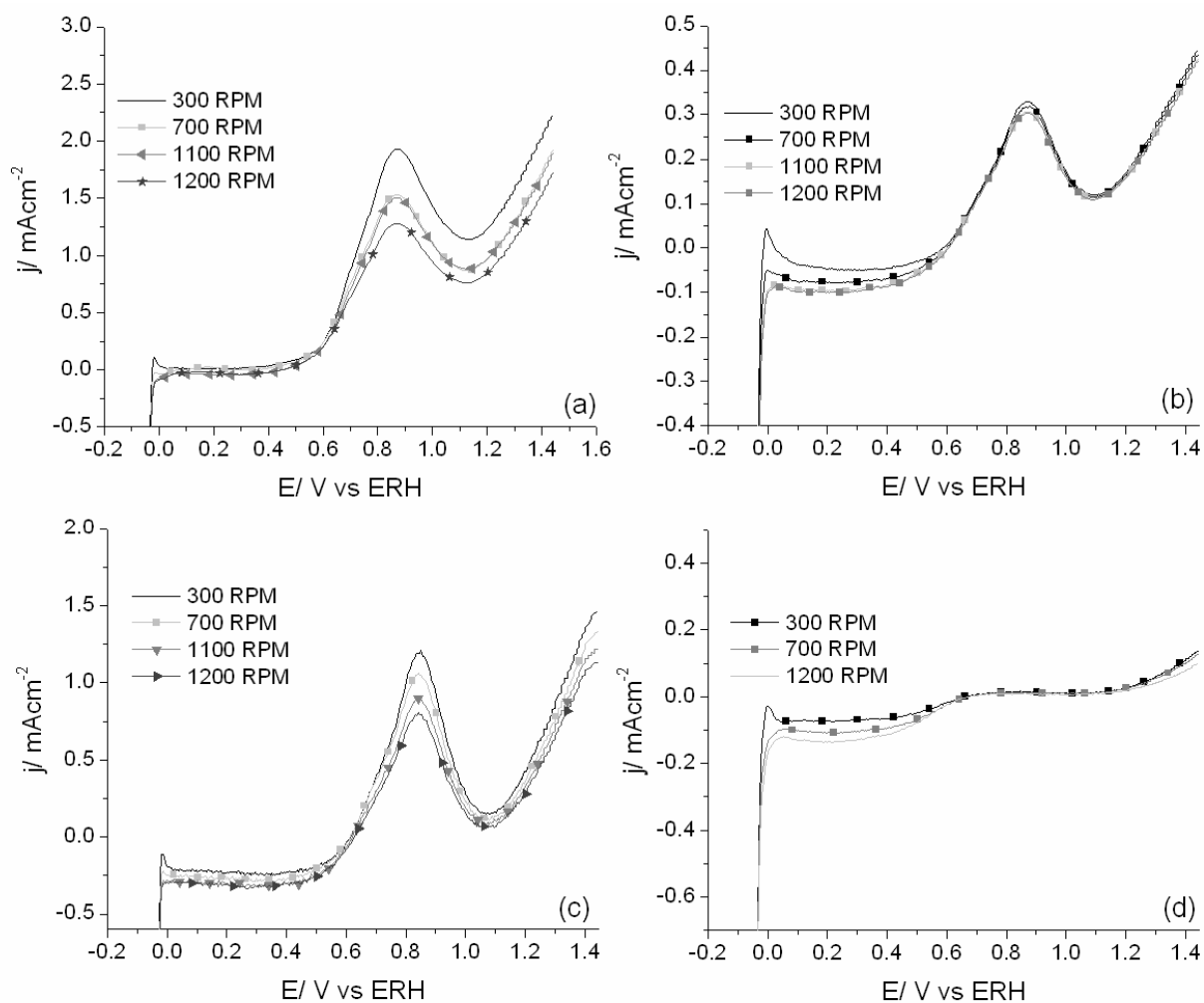


Figura 3.6.19. Experimentos de disco rotatorio sin pre-tratamiento en un medio 1.0 M CH_3OH , H_2SO_4 0.5 M, para: (a) A-Pt/C, (b) A-Pt4Mo1/C, (c) A-Pt7Mo3/C, (d) A-Pt1Mo4/C.

3.6.6 Voltamperometría por muestreo de corriente

Cuando se pone en contacto un electrodo con un electrolito, se genera una capa de cargas positivas y negativas, asociadas a átomos polarizados, moléculas bipolares, electrones o iones, conocida como la doble capa capacitiva. La cual prácticamente es un almacén de carga eléctrica y energía. Al realizar un barrido de potencial en una celda electroquímica, además de la generación de corrientes faradaicas asociadas a cambios en el estado de oxidación del electrodo de trabajo, procesos de adsorción o la formación de nuevas especies, se observan corrientes capacitivas asociadas a la acumulación de carga en la doble capa capacitiva. Por esta razón, con la finalidad de estudiar la reacción de electro-oxidación de metanol en un estado estacionario en la cual se reduzca el efecto de la alteración en la carga de la doble capa capacitiva, se realizaron escalones fijando el potencial cada 100 mV, y esperando en cada uno de ellos a que la corriente se estabilice (muestreo de corriente) [62, 63].

Las curvas de muestreo de corriente obtenidas para la serie A-PtMo/C (figura 3.6.20), presentan una forma similar al barrido hacia potenciales positivos en los experimentos de voltamperometría cíclica: una región en que aparece un pico correspondiente a la oxidación de metanol, y a potenciales mayores, la evolución de oxígeno. Es importante destacar que el inicio de la oxidación de metanol se registra con mejor claridad en esta técnica por la ausencia de corrientes capacitivas. Se puede confirmar claramente que la muestra A-Pt7Mo3/C con una $R=Mo/(Mo+Pt)=0.3$ exhibe un menor potencial de inicio de la reacción de electro-oxidación de metanol y corrientes faradaicas mucho mayores con respecto al resto de catalizadores de la serie. El material A-Pt4Mo1/C $R=0.2$ mostró un potencial de inicio y máximo del pico de oxidación metanol a menores potenciales que el catalizador A-Pt/C, mientras que A-Pt9Mo1/C presenta casi el mismo comportamiento. Los materiales con mayor contenido de Mo registraron una baja o nula respuesta, debido a que hay menos cantidad de platino disponible y además partículas de Mo podrían estar depositadas sobre el platino, bloqueando sus sitios activos. Los resultados de voltamperometría de muestreo de corriente confirman claramente que el mejor efecto promotor se obtiene a contenidos de Mo bajos en el catalizador, con relaciones $R=Mo/(Mo+Pt)$ de 0.2 y 0.3. Este efecto promotor podría ser originado, como se mencionó anteriormente, por la oxidación de especies intermediarias como el CO, adsorbidas en sitios de Pt, por grupos OH⁻ localizados en sitios adyacentes de Mo, de acuerdo al mecanismo del doble efecto [50, 51]. O bien, como se propone en este trabajo, por un

mecanismo de colaboración a distancia entre el Pt y Mo, debida a una migración de protones, a través de la superficie del carbón, desde sitios de Pt hacia los bronces de Mo (H_xMoO_3), dejando así una mayor cantidad de Pt disponible para adsorber y oxidar metanol. Para comprobar la presencia de este efecto, conocido como “spillover” de hidrógeno [64, 65], en la segunda parte de este capítulo, se presentan los resultados de electrooxidación de metanol en mezclas mecánicas de Pt/C más Mo/C. En las cuales, se forzó que los sitios de Pt se encuentren alejados de los sitios de Mo.

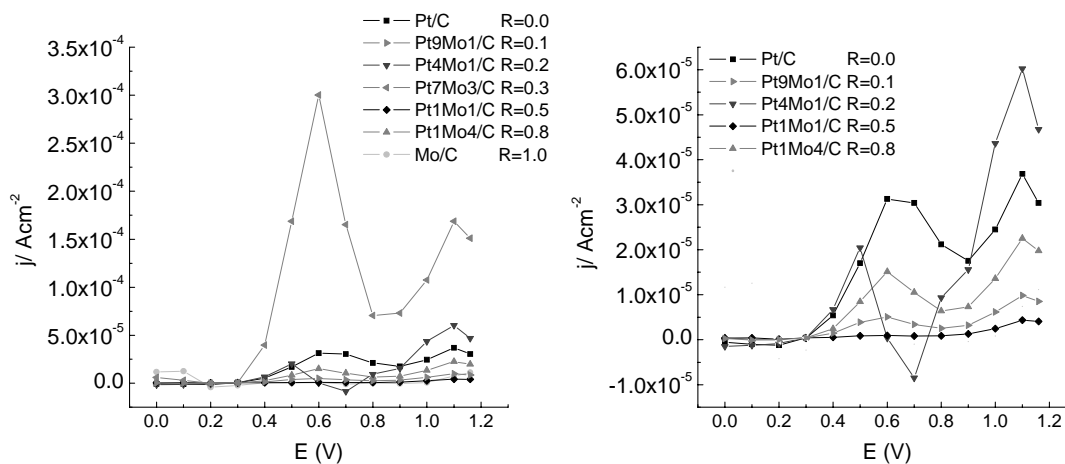


Figura 3.6.20. Experimentos de Muestreo de corriente para la serie A-PtMo/C.

3.6.7 Curvas de TAFEL

Las curvas de Tafel para la serie A-PtMo/C fueron obtenidas haciendo escalones de potencial cada 2mV en un rango de 100mv hacia potenciales más bajos que el potencial de equilibrio y 100 mV hacia potenciales más elevados que el potencial de equilibrio. En el equilibrio, la corriente catódica es igual a la corriente anódica, sólo que de signo opuesto, por lo que la corriente neta es cero:

$$\dot{\mathbf{i}} = \dot{\mathbf{i}}^{\rightarrow} + \dot{\mathbf{i}}^{\leftarrow} = 0$$

Este equilibrio dinámico es caracterizado por la magnitud de la corriente parcial al equilibrio conocida como corriente de intercambio i_0 definida como:

$$\dot{\mathbf{i}}_0 = -\dot{\mathbf{i}}^{\rightarrow} = \dot{\mathbf{i}}^{\leftarrow}$$

La corriente de intercambio i_0 es una medida de la actividad de la transferencia de electrones al potencial de equilibrio. Además es una medida de las propiedades electrocatalíticas del material del electrodo para una reacción dada. La curva de Tafel es una gráfica de $\log(i)$ vs. E (figuras 3.6.21 y 3.6.22). En general, a partir del potencial de equilibrio, a potenciales más bajos que el potencial de equilibrio (región catódica), la curva tendría un comportamiento lineal con una pendiente $-\alpha_c nF / 2.3RT$. Hacia potenciales más elevados que el potencial de equilibrio (región anódica), se tendría una pendiente $\alpha_a nF / 2.3RT$. Con la intercepción de ambos segmentos lineales con la ordenada al origen se obtiene $\log(i_0)$. Las gráficas anódicas y catódicas se desvían de la linealidad conforme el sobrepotencial se acerca a cero. Los términos α_a y α_c son conocidos como el coeficiente de transferencia de electrones anódico y catódico respectivamente. En el caso de que las curvas de Tafel sufran desviaciones con respecto a la linealidad, como es el caso de las figuras 3.6.21 y 3.6.22, se dice que la reacción puede estar siendo controlada por un proceso de transferencia de masa o bien que el sistema es muy complejo involucrando varias reacciones intermedias de tal manera que no se puede aplicar la extrapolación de Tafel. La intensidad de las corrientes catódicas fue similar para todos los materiales de la serie. En el caso de las curvas anódicas, los materiales Pt4Mo/C y Pt7Mo/C presentaron una mayor intensidad. Ninguno de los materiales PtMo/C presentó un comportamiento lineal en el que la extrapolación de Tafel se pudiera realizar. En estas condiciones el cálculo de la corriente de intercambio no es adecuado. Tomando en cuenta estas limitaciones, se calculó i_0 y se pudo encontrar que los catalizadores de Pt/C y Pt9Mo1/C presentaron una mayor capacidad de transferencia de electrones (tabla 3.6.5). Sin

embargo, esto no concuerda con los resultados de voltamperometría cíclica y voltamperometría por muestreo de corriente. Los potenciales de equilibrio de toda la serie tuvieron la siguiente tendencia: Pt7Mo3/C R=0.3 < Pt4Mo1/C R=0.2 < A-Pt/C = A-Pt9Mo/C < A-Pt1Mo1/C = A-Pt1Mo4/C (Tabla 3.6.6).

Tabla 3.6.5. Corriente de intercambio i_0 para la serie A-PtMo/C.

| Muestra | i_0 (A) |
|----------------|-----------|
| Pt/C R=0.0 | 8.45E-07 |
| Pt9Mo1/C R=0.1 | 3.35E-06 |
| Pt4Mo1/C R=0.2 | 3.18E-06 |
| Pt7Mo3/C R=0.3 | 1.58E-06 |
| Pt1Mo1/C R=0.5 | 2.51E-07 |
| Pt1Mo4/C R=0.8 | 4.99E-07 |

Tabla 3.6.6. Potencial a circuito abierto (OCP) de la serie A-PtMo/C.

| Muestra | E equilibrio (V vs. ERH) |
|----------------|--------------------------|
| Pt/C R=0.0 | 0.37 |
| Pt9Mo1/C R=0.1 | 0.37 |
| Pt4Mo1/C R=0.2 | 0.28 |
| Pt7Mo3/C R=0.3 | 0.24 |
| Pt1Mo1/C R=0.5 | 0.49 |
| Pt1Mo4/C R=0.8 | 0.49 |

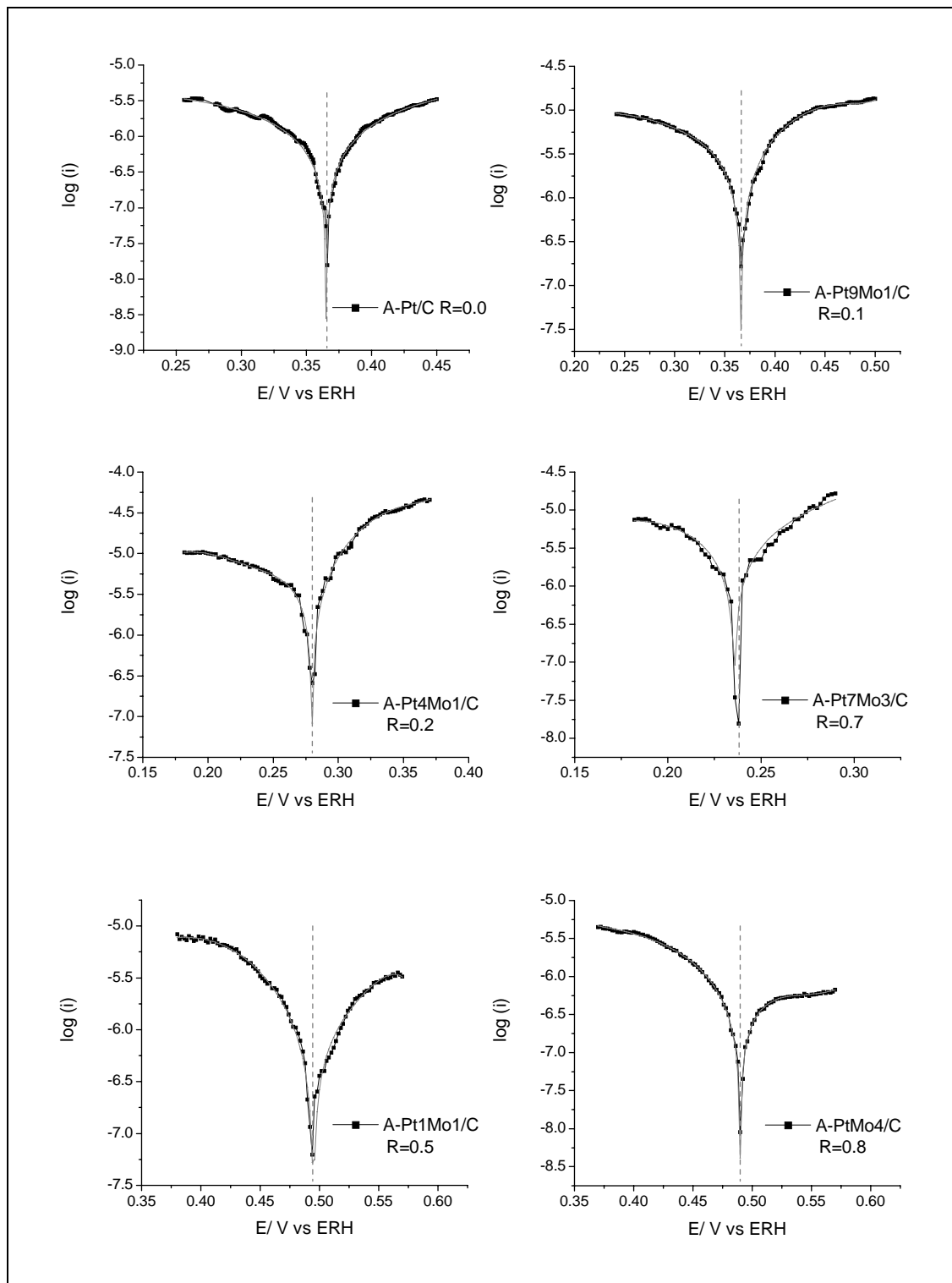


Figura 3.6.21. Experimentos de Tafel para la serie A-PtMo/C.

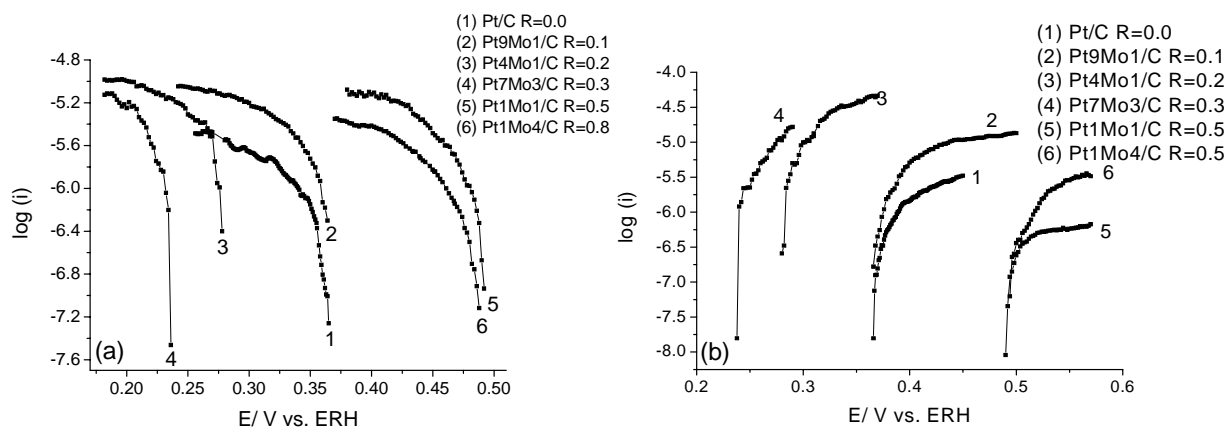


Figura 3.6.22. Experimentos de Tafel para la serie A-PtMo/C: (a) proceso catódico, (b) proceso anódico.

3.6.8 Oxidación de Intermediarios

Con la finalidad de observar el comportamiento de los catalizadores A-PtMo/C en la oxidación de los intermediarios, en esta sección se presentan los resultados de voltamperometría cíclica en un medio de 1.0M HCOOH, y en otro de 1.0M HCHO, utilizando como electrolito soporte, 0.5M H₂SO₄. En la figura 3.6.23 se presentan los resultados de la oxidación de HCOOH. En el barrido hacia potenciales positivos, no se distinguieron corrientes de desorción de protones, como en el caso de la oxidación de metanol. Es probable que desde bajos potenciales el ácido fórmico se adsorba en los sitios de Pt y los envenenen. A un potencial de 0.3 V vs ERH, comienza a incrementarse la corriente de oxidación por la formación de especies intermediarias, las que pueden ser, de acuerdo al mecanismo de trayectoria paralela [66], (HCOOH)_{ad}, -COOH ó CO (figura 3.6.24). Todos los materiales A-PtMo/C alcanzaron el máximo de oxidación 100mV más abajo que el catalizador A-Pt/C (0.6 mV vs. ERH). Lo cual quiere decir que la presencia del molibdeno en forma de bronce incrementa la actividad para la electrooxidación de HCOOH. Sin embargo, una mayor densidad de corriente es alcanzada por la muestra A-Pt7Mo3/C (tabla 3.6.7), lo que comprueba nuevamente que con una relación Mo/(Mo+Pt)= 0.3 se consigue el máximo efecto promotor. En el barrido hacia potenciales negativos se obtuvieron mayores densidades de corriente y cargas eléctricas que en el barrido hacia potenciales positivos. Esto sugiere que la reacción que está ocurriendo es más rápida. Y probablemente se trata de la oxidación de especies como -COOH, para dar CO₂.

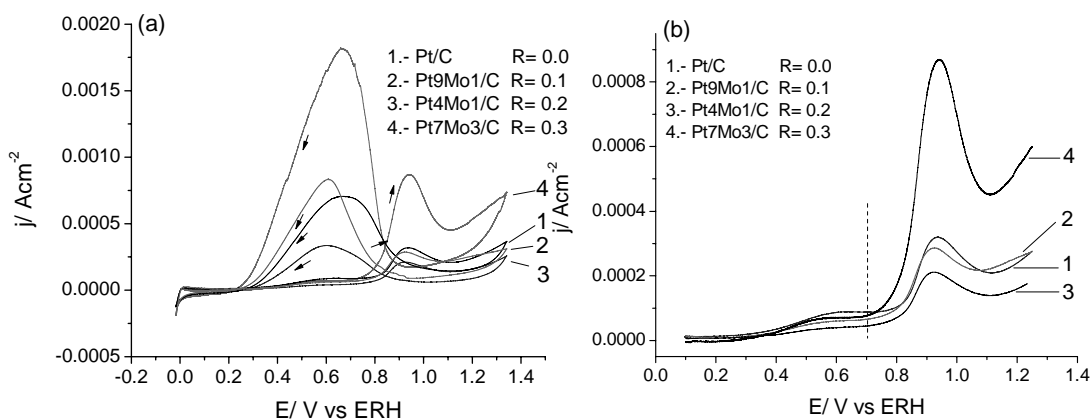


Figura. 3.6.23. VC de materiales A-PtMo/C en HCOOH 1.0M y H₂SO₄ 0.5M realizados a una rapidez de barrido de 10mV/s: (a) Voltamperograma completo, (b) Barrido hacia potenciales positivos

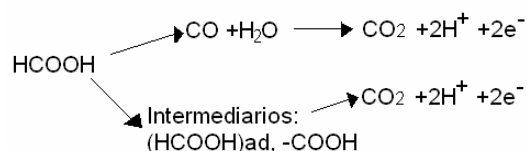


Figura 3.6.24. Mecanismo de trayectoria paralela propuesto para la oxidación de HCOOH. Modificado de [66].

Tabla 3.6.7. Serie A-PtMo/C. Experimentos de voltamperometría cíclica en HCOOH 1M y 0.5 M de H₂SO₄. Barrido hacia potenciales positivos

| Muestra | Pico 1 | | | Pico 2 | | |
|----------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
| Pt/C | 0.3 | 0.6 | 2.42E-03 | 0.75 | 0.94 | 8.09E-03 |
| Pt9Mo1/C | 0.3 | 0.5 | 1.33E-03 | 0.73 | 0.93 | 6.84E-03 |
| Pt4Mo1/C | 0.3 | 0.5 | 9.83E-04 | 0.74 | 0.92 | 5.40E-03 |
| Pt7Mo3/C | 0.3 | 0.5 | 1.29E-03 | 0.69 | 0.94 | 1.87E-02 |

Tabla 3.6.7. Serie A-PtMo/C. Experimentos de voltamperometría cíclica en HCOOH 1M y 0.5 M de H₂SO₄. Barrido hacia potenciales negativos.

| Muestra | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
|----------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Pt/C | 1.09 | 0.67 | 3.10E-02 |
| Pt9Mo1/C | 0.94 | 0.61 | 2.62E-02 |
| Pt4Mo1/C | 1.00 | 0.60 | 1.32E-02 |
| Pt7Mo3/C | 0.93 | 0.66 | 6.42E-02 |

Los experimentos de voltamperometría cíclica en un medio de formaldehído 1.0M y 0.5 M de H₂SO₄ (figura 3.6.25), indicaron nuevamente en que los materiales A-PtMo/C la oxidación de compuestos C1, en esta caso formaldehído, es más fácil que en A-Pt/C. En la tabla 3.6.8, se reportan los potenciales de inicio de la oxidación del formaldehído en el

barrido hacia potenciales positivos. Se puede ver que en la muestra A-Pt7Mo3/C el potencial casi llega ser 200 mV más pequeño que para Pt/C. La carga eléctrica y las densidades de corriente para este material son de un orden de magnitud mayores que para Pt/C.

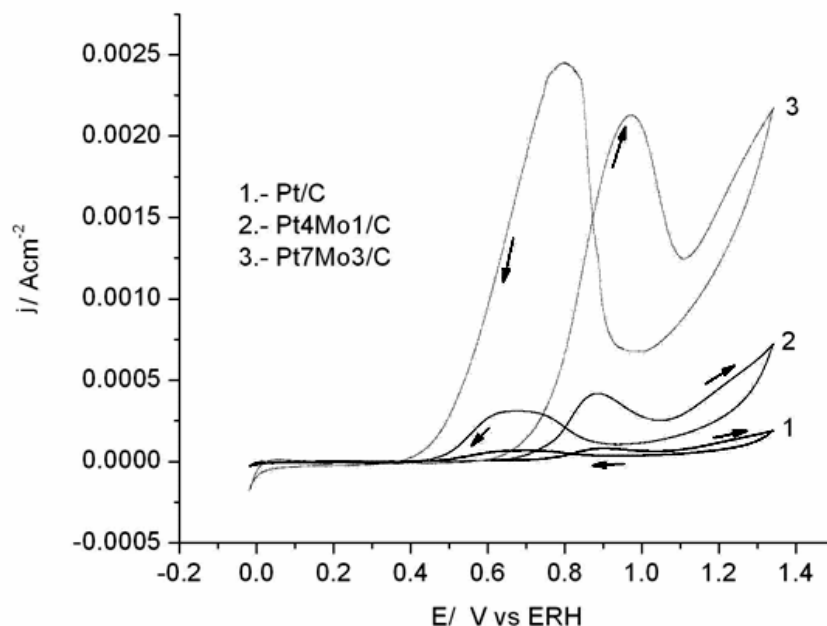


Figura. 3.6.25. VC de materiales A-PtMo/C en HCHO 1.0M y H₂SO₄ 0.5M.

Tabla 3.6.8. Serie A-PtMo/C. Experimentos de voltamperometría cíclica en HCHO 1M y 0.5 M de H₂SO₄ realizados a una rapidez de barrido de 10mV/s.

| Muestra | Barrido hacia potenciales positivos | | | Barrido hacia potenciales negativos | | |
|----------|--|-------------------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------|
| | Potencial de Inicio del Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² | Potencial de Inicio del Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
| Pt/C | 0.71 | 0.90 | 1.89E-03 | 0.94 | 0.70 | 2.43E-03 |
| Pt4Mo1/C | 0.64 | 0.88 | 9.23E-03 | 0.93 | 0.67 | 9.52E-03 |
| Pt7Mo3/C | 0.54 | 0.97 | 5.36E-02 | 0.95 | 0.80 | 6.70E-02 |

Segunda parte

Mezclas mecánicas

3.7 Microscopía electrónica de barrido

El análisis elemental en línea y el mapeo de Pt y Mo por SEM-EDX para una pastilla de la mezcla mecánica M3 se presenta en la figura 3.7.1. Estos resultados confirman una mala distribución del Pt a lo largo de la superficie de la pastilla. La cual, sirvió para simular la superficie de un catalizador. El molibdeno si estuvo presente en toda la superficie de la pastilla analizada. Este resultado implica un mal mezclado de los catalizadores Mo/C y Pt/C en la pastilla, quedando prácticamente una pastilla de Mo/C con algunas regiones de Pt/C. Estos resultados aunque son una aproximación debido a que es una resolución muy baja ($200\mu\text{m}$), ayudaron a entender cómo sería un resultado de SEM-EDX en el cual las partículas de Pt y de compuestos de Mo no se encuentran adyacentes. La preparación de un electrodo de trabajo con las mezclas mecánicas aseguró tener materiales en los cuales los sitios de Pt y de Mo estuvieran separados. Resultados similares presentaron las demás mezclas mecánicas preparadas (Anexo IV, figuras IV.3 a IV.5).

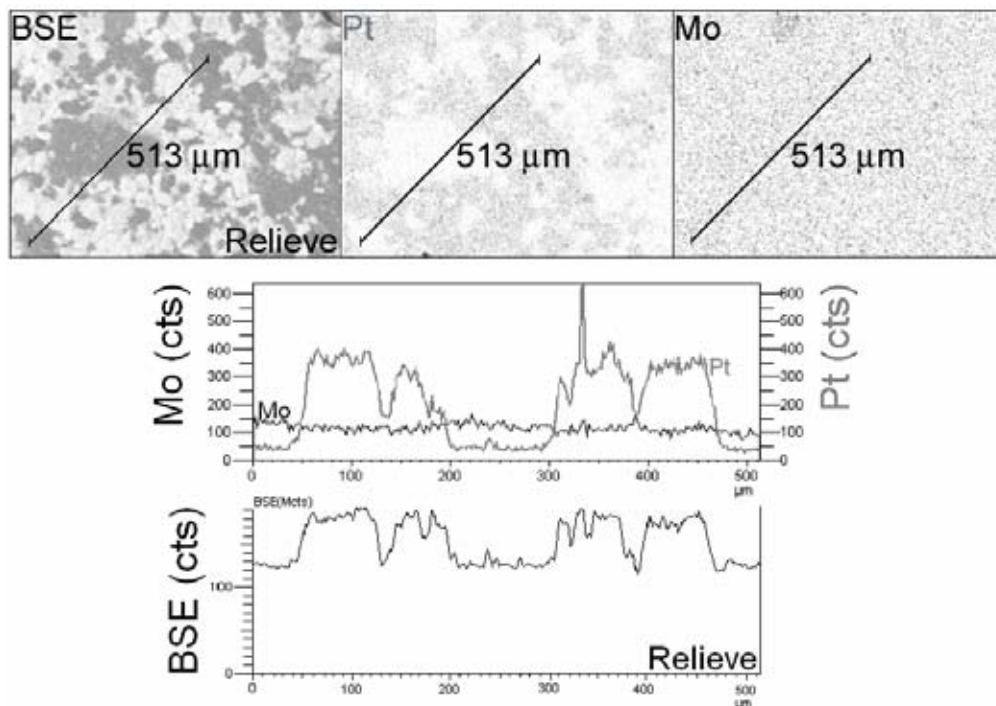


Figura 3.7.1 SEM-EDX. Mapeo y análisis en línea de Pt y Mo para la mezcla mecánica M3 R=0.3.

3.8 Caracterización electroquímica

3.8.1 Oxidación de CO y determinación del área catalíticamente activa

Los experimentos de voltamperometría cíclica para determinar el área catalíticamente activa y el comportamiento de las mezclas mecánicas en la oxidación de CO_{ad} (figura 3.8.1) tuvieron algunas similitudes a los resultados obtenidos para la serie A-PtMo/C (figura 3.6.11 (a)). En el primer ciclo, en el barrido hacia potenciales positivos, la corriente relacionada con la desorción de protones ($E = 0.0 - 0.1$ vs. ERH) no se presentó debido a que el CO se encuentra adsorbido en los sitios de Pt. se encontraron tituladesapareció por el CO adsorbido en sitios de Pt (figura 3.6.11 (b)) [47].

Todas las mezclas mecánicas sólo presentaron el pico de oxidación de CO linealmente adsorbido a la superficie del platino [42-44]. El potencial de inicio de este pico, se desplazó con respecto al catalizador de Pt/C a menores potenciales en las mezclas mecánicas con relaciones $R = \text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Pt})$ pequeñas (tabla 3.8.1). Siendo menor 110 mV y 120 mV para la muestra M1 $R=0.1$ y M3 $R=0.3$ respectivamente. Este resultado indica claramente un incremento en la actividad de oxidación de metanol por la presencia de molibdeno. Es importante recalcar que en las mezclas mecánicas se forzó a que los sitios de Pt y Mo estuvieran separados, por lo que la participación del Mo en el incremento en la capacidad de oxidar CO adsorbido en la superficie del Pt, se debe a un proceso a distancia. En este trabajo se propone que esta interacción a distancia entre ambos elementos es un proceso de difusión superficial de protones “spillover de protones” el cual, existe un intercambio de protones entre los sitios de Pt-H y los bronces de molibdeno (H_xMoO_3) utilizando como puente los grupos funcionales del carbón, dejando de esta manera sitios de platino disponibles para adsorber y oxidar una mayor cantidad de CO. Estos resultados contrastan con el mecanismo de doble efecto catalítico planteado en la literatura para los sistemas PtMo y PtRu [42-48, 50, 51] hasta este momento. Mecanismo en el cual es necesario que los sitios de Pt y Mo ó Ru se encuentren adyacentes.

El área catalíticamente activa de las mezclas mecánicas fue menor que el catalizador Pt/C, pero con estos experimentos se pudo comprobar la interacción a distancia entre el Pt y el bronce de molibdeno.

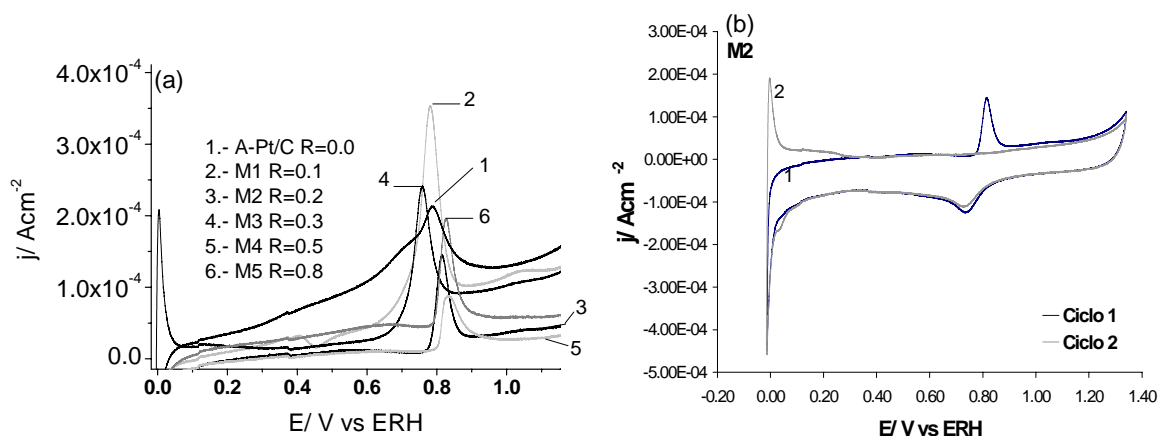


Figura 3.8.1: (a) Oxidación de CO con la serie A-PtMo/C a una rapidez de barrido de 10 mV/s. Barrido hacia mayores potenciales en el primer ciclo. (b) Mezcla mecánica M2, primeros 2 ciclos de la oxidación de COad realizados a una rapidez de barrido de 10 mV/s.

Tabla 3.8.1. Mezclas mecánicas. Área catalíticamente activa y potenciales de oxidación de CO.

| Muestra | Área catalíticamente activa (m ² /g) | Potencial de inicio de oxidación de CO (V vs ERH) | Potencial del máximo del pico de oxidación de CO (V vs ERH) |
|--------------|---|---|---|
| A-Pt/C R=0.0 | 5.75 | 0.75 | 0.79 |
| M1 R= 0.1 | 13.43 | 0.64 | 0.78 |
| M2 R= 0.2 | 3.14 | 0.75 | 0.82 |
| M3 R= 0.3 | 6.31 | 0.63 | 0.76 |
| M4 R= 0.5 | 2.81 | 0.79 | 0.83 |
| M5 R= 0.8 | 4.20 | 0.77 | 0.83 |

3.8.2 Oxidación de Metanol

Los resultados de voltamperometría cíclica de las mezclas mecánicas en un medio de 1.0M CH₃OH y 0.5M H₂SO₄ (figura 3.8.2) presentaron un comportamiento menos resistivo que el catalizador Pt/C. Como se registró en la oxidación de CO, en el barrido hacia potenciales positivos se observa la región de desorción de protones entre 0.0 y 0.2V vs ERH. Posteriormente entre 0.55 y 0.65 V, se inicia en las distintas muestras de la serie, el pico de oxidación de metanol (tabla 3.8.2). A continuación, se observa la zona de evolución de oxígeno. En el barrido de regreso, entre 0.60 y 0.75 V vs. ERH se registra el pico de oxidación de los intermediarios formados en la reacción de oxidación. Por último se puede notar la zona de evolución de hidrógeno.

Comparativamente, la carga eléctrica del pico de oxidación en el barrido hacia potenciales positivos, correspondiente a la oxidación de metanol, es mayor que para el pico registrado en el barrido de regreso (tabla 3.8.2). El comportamiento de estos resultados coinciden con los obtenidos con la serie A-PtMo/C. El inicio del pico de oxidación de metanol prácticamente permaneció constante en las mezclas mecánicas. Sin embargo son ligeramente mayores al de Pt/C. Mientras que el máximo del pico se recorre ligeramente a menores potenciales para las mezclas mecánicas.

En el barrido hacia potenciales negativos, es claro el efecto de la presencia del molibdeno en forma de H_xMoO₃ en el pico correspondiente a la oxidación de las especies intermediarias. El inicio de este pico ocurre en las mezclas mecánicas entre 0.79 y 0.84V vs ERH, mientras que en Pt/C este inicia en 1V vs ERH. Esto mismo ocurre para la posición del máximo. Nuevamente es notorio que la muestra M3 R= 0.3 presenta el mayor corrimiento hacia menores potenciales. Con estos resultados se confirma que existe un intercambio de protones entre los sitios de Pt y los bronces de Mo poco protonados (H_xMoO₃ x < 2) a través de un mecanismo de difusión superficial (“spillover de protones”), en los cuales se utiliza como puente, los grupos funcionales del carbón [31-34].

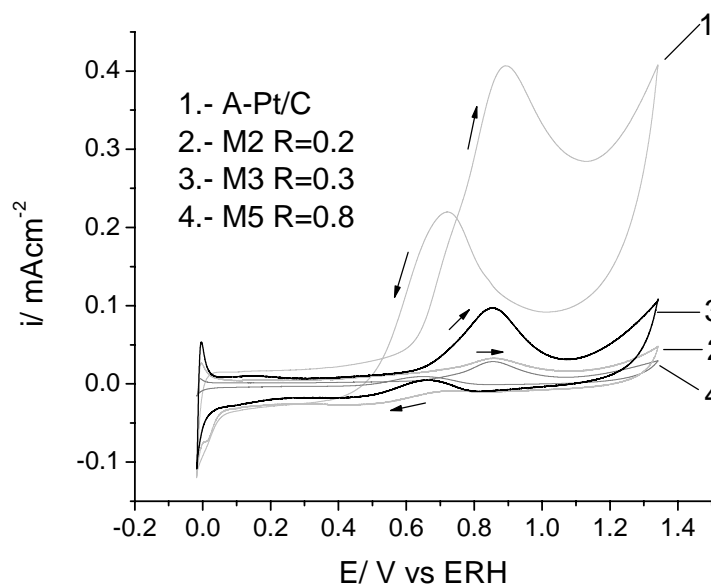


Figura. 3.8.2 de la serie M realizados a una rapidez de barrido de 10mv/s en CH₃OH
1M y 0.5M de H₂SO₄.

Tabla 3.8.2. Electro-oxidación de metanol en la serie mezclas.

| Muestra | Barrido hacia potenciales positivos | | | Barrido hacia potenciales negativos | | |
|---------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
| A-Pt/C | 0.55 | 0.90 | 1.41E-02 | 1.00 | 0.72 | 7.58E-03 |
| M1 | 0.60 | 0.86 | 2.21E-03 | 0.87 | 0.66 | 1.23E-03 |
| M2 | 0.65 | 0.86 | 9.54E-04 | 0.83 | 0.75 | 3.88E-04 |
| M3 | 0.56 | 0.85 | 2.56E-03 | 0.79 | 0.60 | 4.75E-04 |
| M4 | 0.64 | 0.86 | 5.26E-03 | 0.83 | 0.65 | 2.04E-03 |
| M5 | 0.62 | 0.86 | 6.84E-04 | 0.83 | 0.65 | 2.65E-04 |

3.8.3 Voltamperometría de muestreo de corriente

Las pruebas de voltamperometría de muestreo corriente se realizaron en un medio 1.0 M CH_3OH , 0.5 M H_2SO_4 . Se trabajó en una ventana electroquímica entre 0.0 y 1.2 V. Cada 100 mV se hizo un escalón de potencial y en cada uno de ellos se dejó estabilizar la corriente hasta llegar a un estado estacionario y de esta manera evitar la participación de las corrientes capacitivas [63, 64]. Las curvas de polarización en la figura 3.8.3, obtenidas de esta manera permiten confirmar que el potencial de inicio de la reacción de oxidación es menor en las mezclas mecánicas (Mo/C + Pt/C) que sólo en el catalizador A-Pt/C. Esto concuerda con lo observado mediante voltamperometría cíclica. Cabe hacer notar que en un potencial de 0.4 V la corriente faradaica registrada por la mezcla mecánica M3 R=0.3 es mucho mayor al resto de la serie y el catalizador Pt/C. Las mezclas M1 R=0.1 y M4 R=0.5, presentaron el máximo de la reacción de oxidación de metanol 100 mV antes que el material de Pt/C. Estos resultados confirman nuevamente que no es necesario que sitios de Mo se encuentren adyacentes a sitios de Pt para incrementar la actividad hacia la oxidación de metanol. De esta manera se refuerza la propuesta de una participación a distancia entre estos dos elementos a través del intercambio de protones.

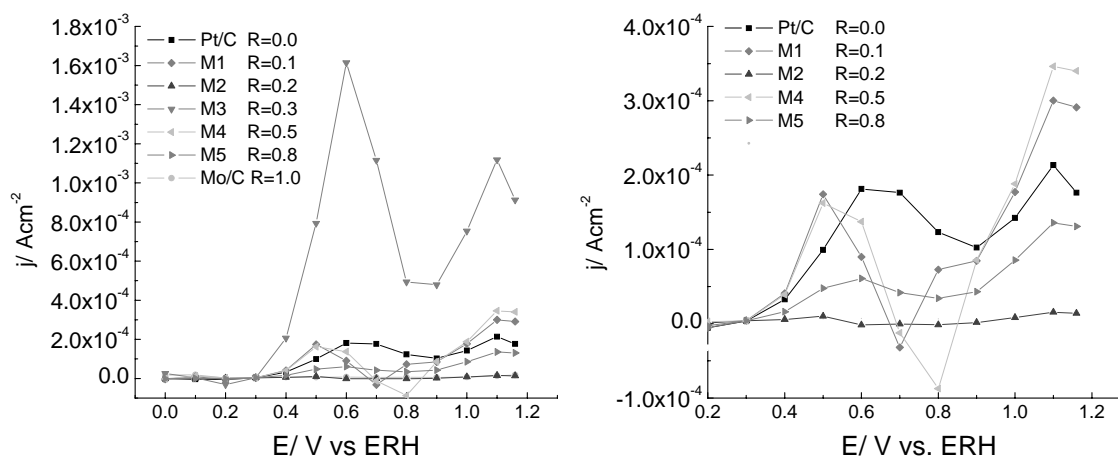


Figura 3.8.3. Voltamperometría por muestreo de corriente para la serie de mezclas mecánicas y el catalizador A-Pt/C.

3.8.4 Curvas de Tafel

El comportamiento de las curvas de Tafel para la serie Mezclas mecánicas (figuras 3.8.4 y 3.8.5) fue muy parecido al de la serie A-PtMo/C (figuras 3.6.21 y 3.6.22). Tanto la curva de Tafel en la región anódica como en la región catódica no presentaron un comportamiento lineal. Los potenciales de equilibrio, exceptuando la mezcla mecánica M3 R=0.3, fueron mayores que el registrado por el catalizador de Pt/C (Tabla 3.8.4). Las corrientes de intercambio i_0 no siguieron una tendencia clara. La máxima corriente de intercambio fue obtenida para el material M3 R=0.3 (Tabla 3.8.5). Estos resultados indican nuevamente que la presencia del Mo ayuda a incrementar la actividad hacia la electro-oxidación del metanol y que el máximo efecto promotor del Mo se obtiene con una relación cercana al 30% de Mo en la fase activa.

Tabla 3.8.4. Potencial a circuito abierto (OCP) de la serie Mezclas mecánicas.

| Muestra | E equilibrio (V vs. ERH) |
|------------|-----------------------------|
| Pt/C R=0.0 | 0.37 |
| M1 R=0.1 | 0.41 |
| M2 R=0.2 | 0.41 |
| M3 R=0.3 | 0.28 |
| M4 R=0.5 | 0.49 |
| M5 R=0.8 | 0.49 |

Tabla 3.8.5. Corriente de intercambio i_0 para la Mezclas mecánicas.

| Muestra | i_0 (A) |
|----------|-----------|
| Pt R=0.0 | 8.45E-07 |
| M1 R=0.1 | 2.28E-06 |
| M2 R=0.2 | 8.38E-07 |
| M3 R=0.3 | 4.99E-06 |
| M4 R=0.5 | 2.67E-07 |
| M5 R=0.8 | 1.43E-06 |

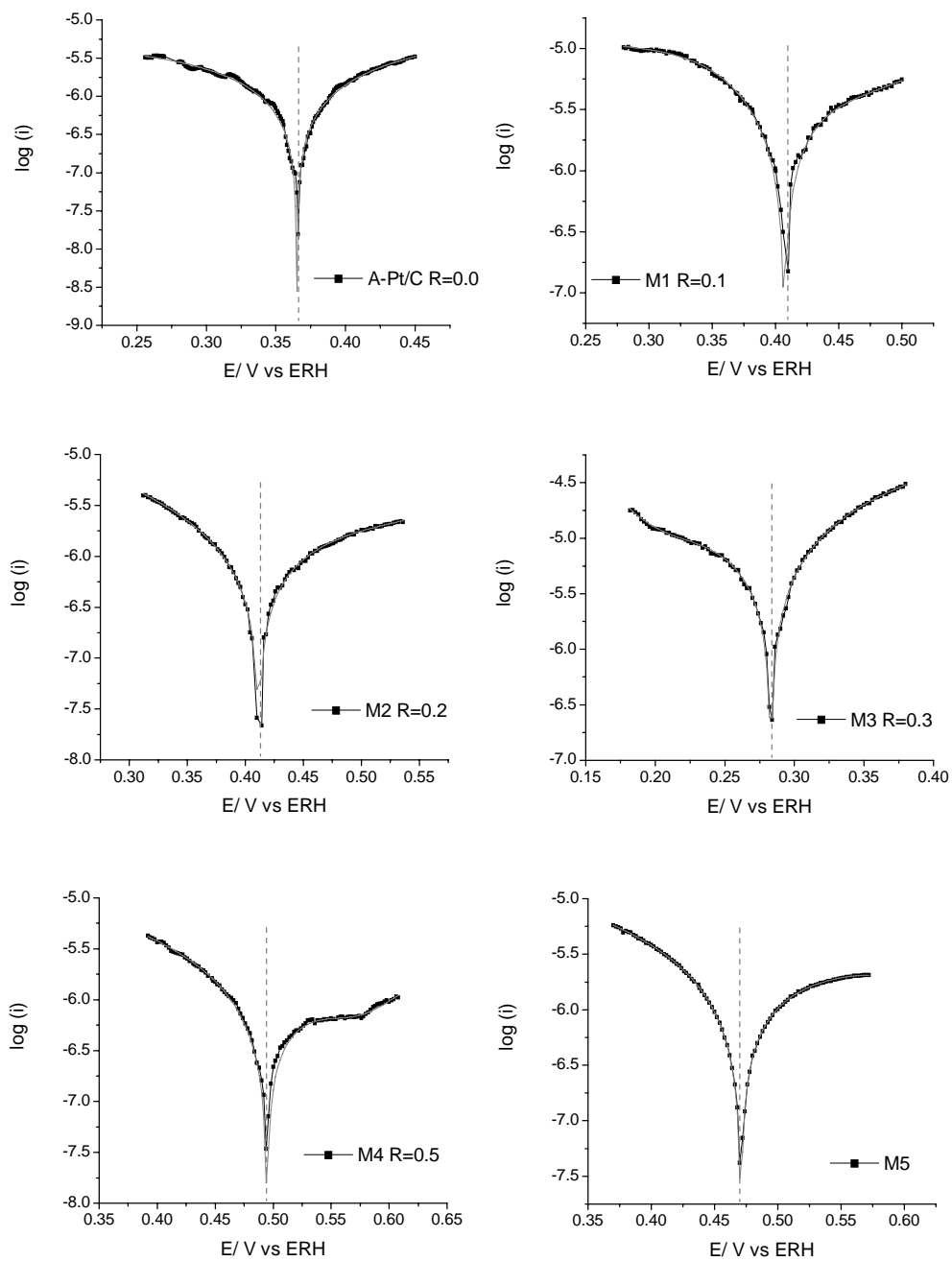


Figura 3.8.4. Experimentos de Tafel para la serie Mezclas mecánicas.

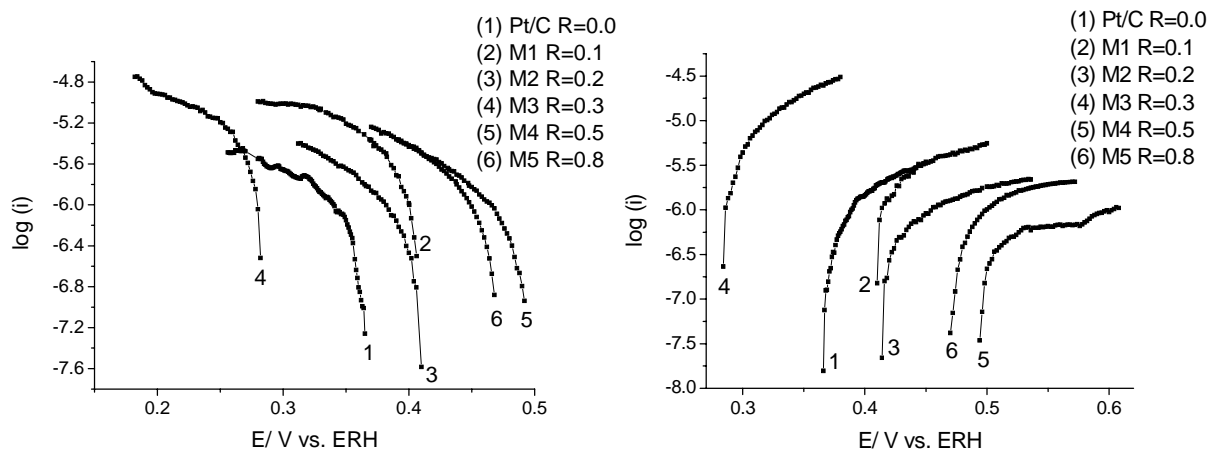


Figura 3.8.5. Experimentos de Tafel para la serie Mezclas mecánicas: (a) proceso catódico, (b) proceso anódico.

TERCER PARTE

EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Pt

3.9 Difracción de rayos X (DRX)

Los materiales de la serie B-PtMo/C (figura 3.9.1), al igual que la serie A-PtMo/C (figura 3.2.1), presentaron de igual forma las líneas de difracción del platino metálico en $2\theta = 39, 46, 67, 81$ and 86° , las cuales corresponden a los planos (1,1,1), (2,0,0), (3,1,1) y (2,2,2) respectivamente (tarjeta 4-0802). En esta serie, la intensidad de los picos del Pt se incrementa con el contenido de Pt en el catalizador en todas las muestras. El catalizador B-Pt4Mo1/C mostró líneas de difracción de $\text{MoO}_{2.88}$ (tarjeta 09-0195) en $2\theta = 25$ y 45° y de MoO_2 (tarjeta 32-0671) en $2\theta = 26, 36^\circ$. No se observaron corrimientos en las líneas del Pt como del Mo, lo que implica que no se detectó la formación de alguna aleación PtMo por medio de esta técnica.

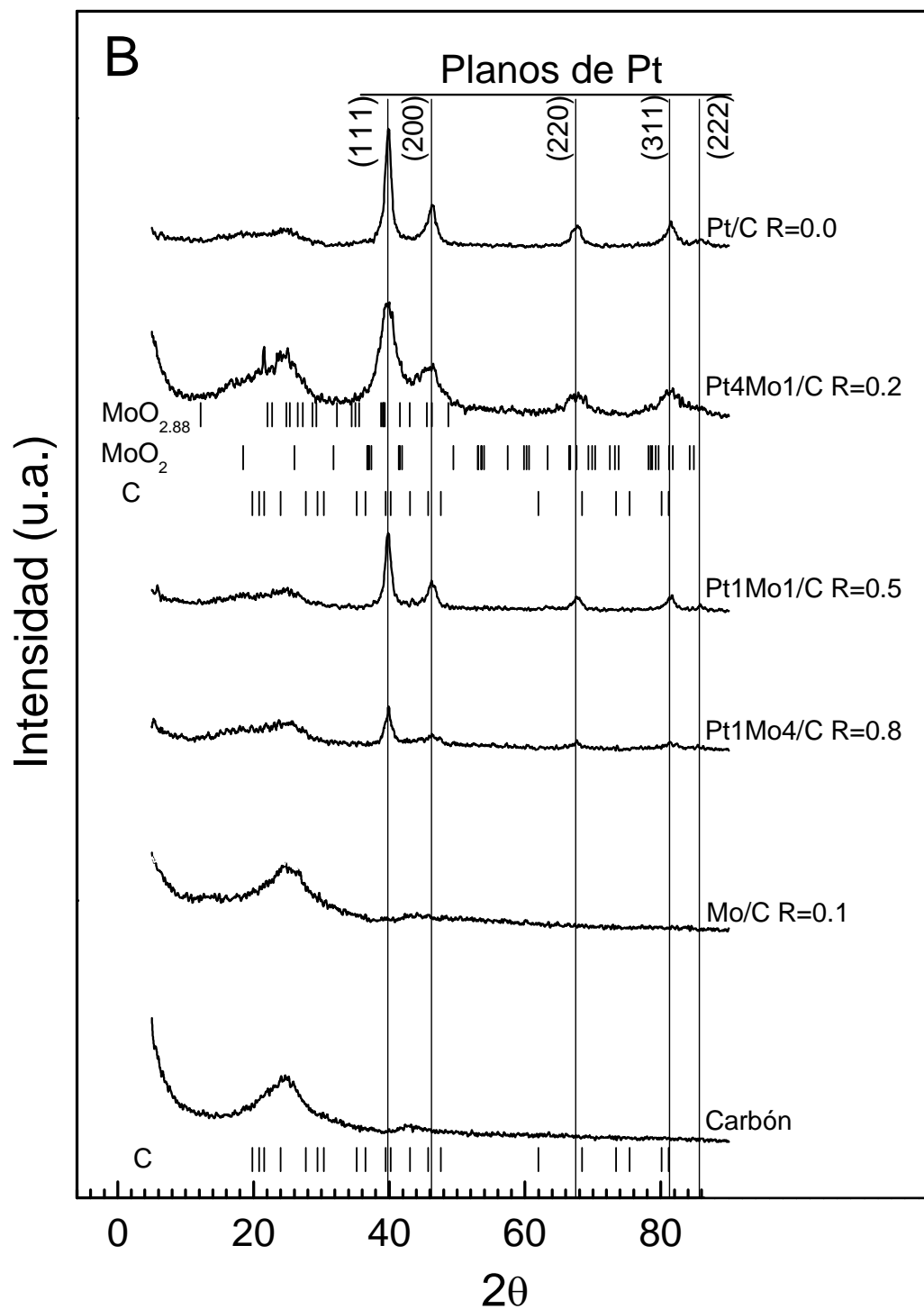


Figura 3.9.1. Difractogramas de rayos X de la serie B-PtMo/C.

3.10 Microscopía electrónica de transmisión

La imagen de TEM de la muestra B-Pt/C (figura 3.10.1) presenta una mala dispersión del platino sobre la superficie del soporte catalítico. Existen muchas aglomeraciones que llegan a tener un tamaño del orden de $10\ \mu\text{m}$. Como se puede ver en la ampliación dentro de la figura, en los bordes de algunas de estos aglomerados se observaron los planos de la red cristalina centrada en la cara del platino metálico, con una distancia interplanar de $2.8\ \text{Å}$ (plano 220)[2, 3]. Resultado similar al encontrado en la muestra A-Pt/C (figura 3.3.2). Esto confirma que el tamaño del polímero de carbonilo de Pt que se utiliza como precursor de Pt, influye importantemente en la dispersión del Pt.

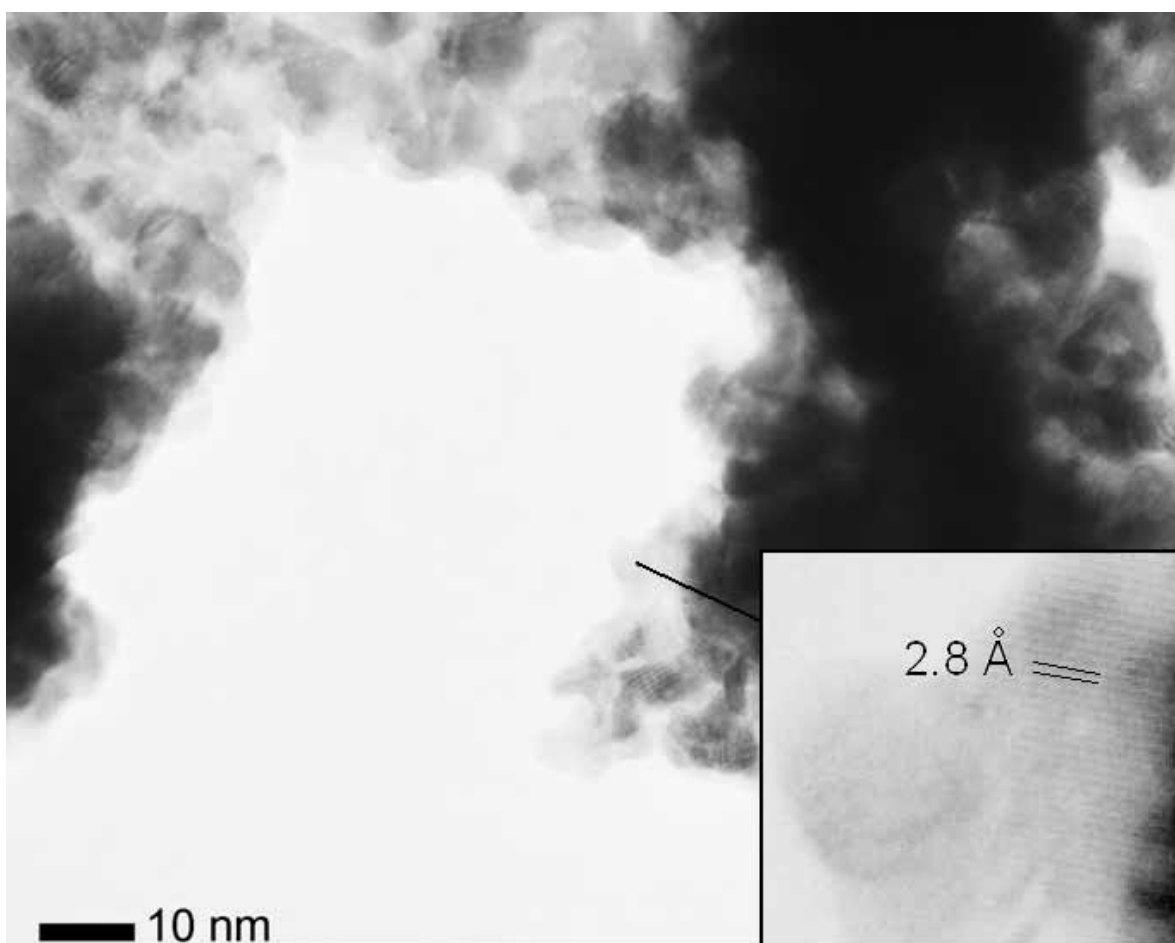


Figura 3.10.1. TEM del catalizador B-Pt/C.

El catalizador B-Pt1Mo1/C (figura 3.10.2) presentó partículas con tamaños desde 37 hasta 310 nm. Una mala dispersión de la fase activa sobre la superficie del carbón. El resto de la serie B presentó las mismas características: formación de grandes aglomerados como consecuencia de haber utilizado una cadena larga de carbonilo de platino como precursor de Pt. En esta serie no se distinguió alguna partícula de Mo. Por lo que para confirmar su presencia y distribución se presentan en la siguiente sección, resultados de análisis elemental en línea y mapeos realizados por la técnica de SEM-EDX.

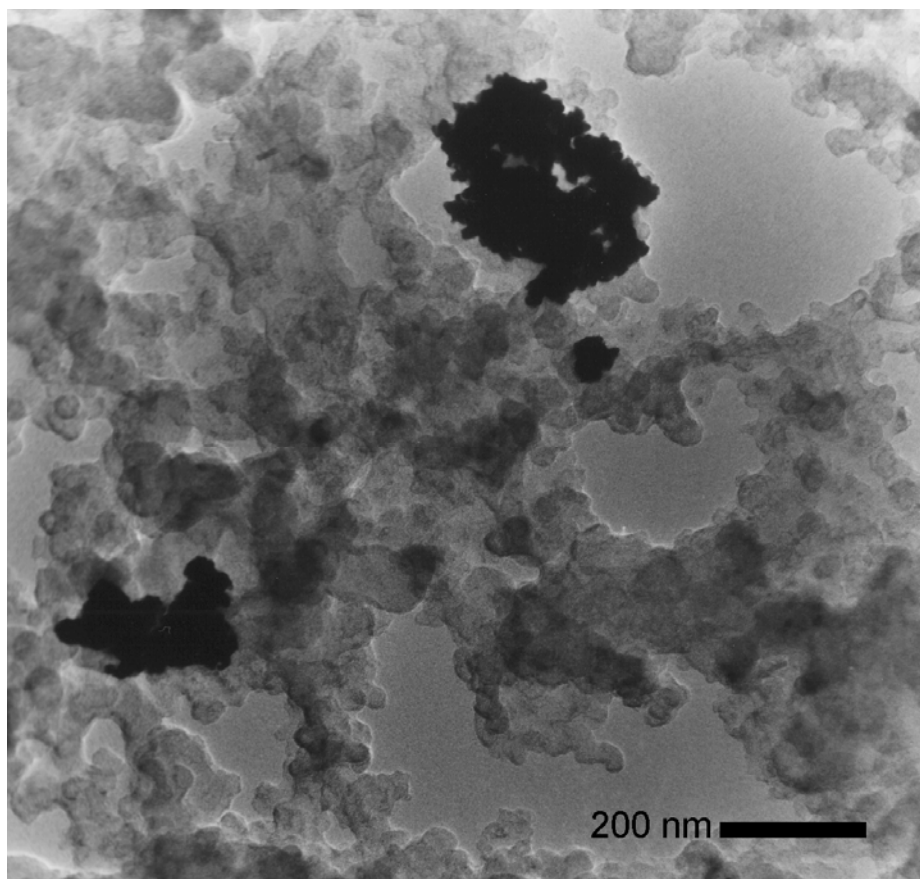


Figura 3.10.2. TEM del catalizador B-Pt1Mo1/C.

3.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con la finalidad de observar la distribución de Pt y Mo sobre la superficie del carbón, se realizaron experimentos de SEM-EDX a los materiales sintetizados a partir de cadenas de carbonilos de platino largas. Los resultados del mapeo y el análisis elemental en línea

para la muestra B-Pt1Mo1/C (figura 3.11.1), indican grandes regiones de Pt que coinciden con los picos de la línea del relieve, lo cual concuerda claramente con los resultados de HRTEM. Sin embargo, el molibdeno presenta una buena distribución a lo largo de la superficie. Este resultado podría implicar la existencia de algunas partículas grandes de Pt decoradas por molibdeno y regiones sin platino ricas en molibdeno. Un comportamiento similar se presentó en los demás materiales de la serie preparada por este método (Anexo IV, figura IV.6).

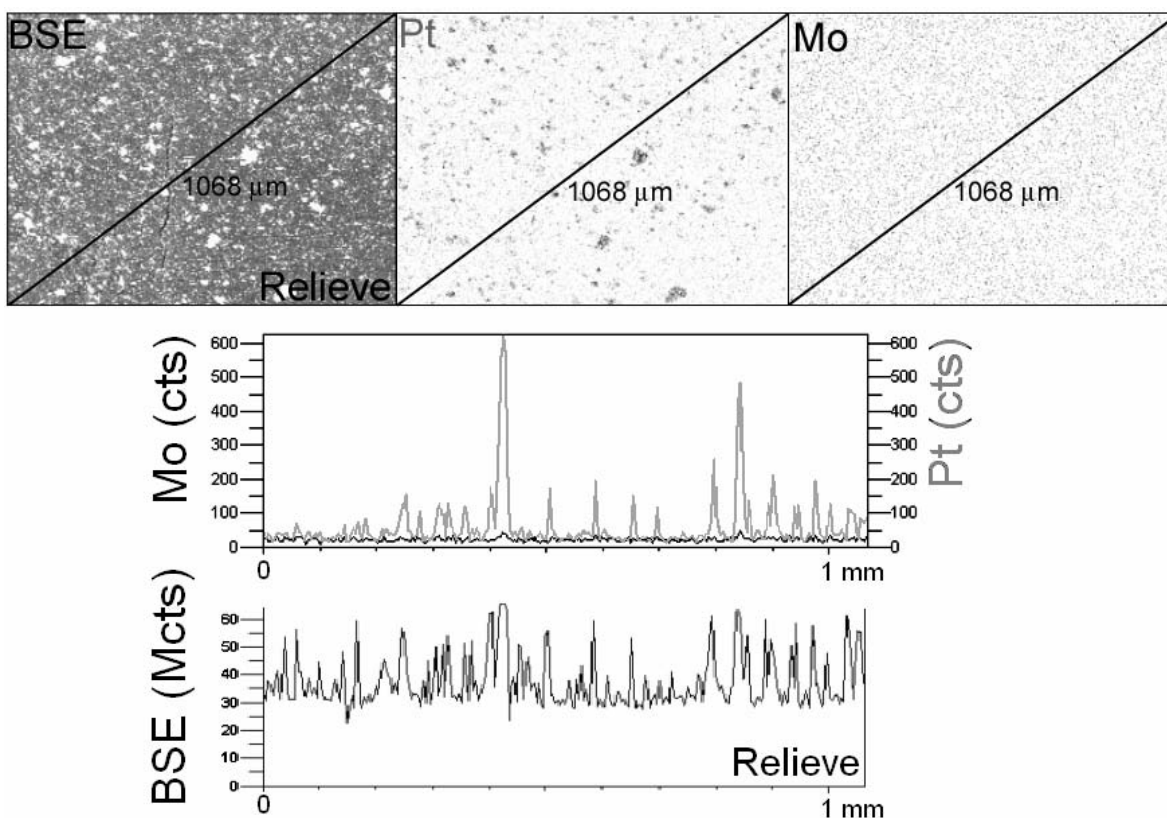


Figura 3.11.1 SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para el catalizador B-Pt4Mo1/C R=0.2.

6.12 Caracterización electroquímica

6.12.1 Oxidación de CO y determinación del área catalíticamente activa

En la figura 6.12.1, se presentan los primeros dos ciclos de los experimentos de voltamperometría cíclica de CO previamente adsorbido en la superficie del catalizador. El material B-Pt/C, en el primer ciclo, presenta corrientes de desorción de protones mucho menores que en el segundo ciclo, debido a que la superficie de Pt fue cubierta por el CO [47]. Continuando con el barrido hacia potenciales positivos, la oxidación de CO comienza en 0.63 mV, y se alcanza un máximo en 0.84 V vs. ERH. A potenciales mayores, se aprecia la evolución de oxígeno. En el barrido de regreso, se observa la región de adsorción de protones y por último, la evolución de hidrógeno. El segundo ciclo, este material presenta el comportamiento típico de Pt en una solución acuosa de H₂SO₄ [10, 28-30]. En el barrido hacia potenciales positivos se observan claramente las corrientes eléctricas debidas a la desorción débil y fuerte de protones. También se distingue el cambio de oxidación de Pt(0) a Pt(II) y por último, la evolución de oxígeno.

Al comparar todos los resultados de la serie B-PtMo/C, los catalizadores B-Pt/C y B-Pt4Mo1/C mostraron el mejor desempeño hacia la oxidación de CO que el resto de la serie. Para ambos materiales, en el segundo ciclo, la desorción de H⁺ fue más grande y definida que en el primer ciclo, mientras que los catalizadores con alto contenido de Mo (B-Pt1Mo1/C y B-Pt1Mo4/C) no presentaron este comportamiento. El potencial de inicio del pico de oxidación de CO, se obtuvo con el catalizador B-Pt4Mo1/C, lo que lo hace el catalizador con la actividad más alta (figura 3.12.1 y tabla 3.12.1). En este material, se observaron dos picos correspondientes a la oxidación de CO débil y fuertemente adsorbido [67].

Los catalizadores B-PtMo/C tuvieron un área catalíticamente activa menor que B-Pt/C (tabla 3.12.1). Esto se puede atribuir a la presencia de pequeñas partículas de bronce de molibdeno o trióxido de molibdeno, que se encuentran “decorando” la superficie de las partículas grandes de Pt. Disminuyendo de esta manera la cantidad de sitios de Pt disponibles para la adsorción de CO.

Comparando los resultados de la serie B-PtMo/C (tabla 3.12.1) y A-PtMo (tabla 3.6.3), los catalizadores B-Pt4Mo1/C y B-Pt/C, presentaron potenciales de inicio de la oxidación de

CO menores que los catalizadores A-Pt4Mo1/C y A-Pt/C. Sin embargo el potencial del máximo del pico de oxidación de CO fue menor para la serie A-PtMo/C. Esto podría ser explicado en términos de la existencia de partículas grandes de Pt decoradas con bronce de molibdeno, en las cuales existan menos limitaciones en la transferencia de protones estos dos elementos, en comparación al sistema en que las partículas de ambos elementos son pequeñas y se encuentran separadas (A-PtMo/C) [52].

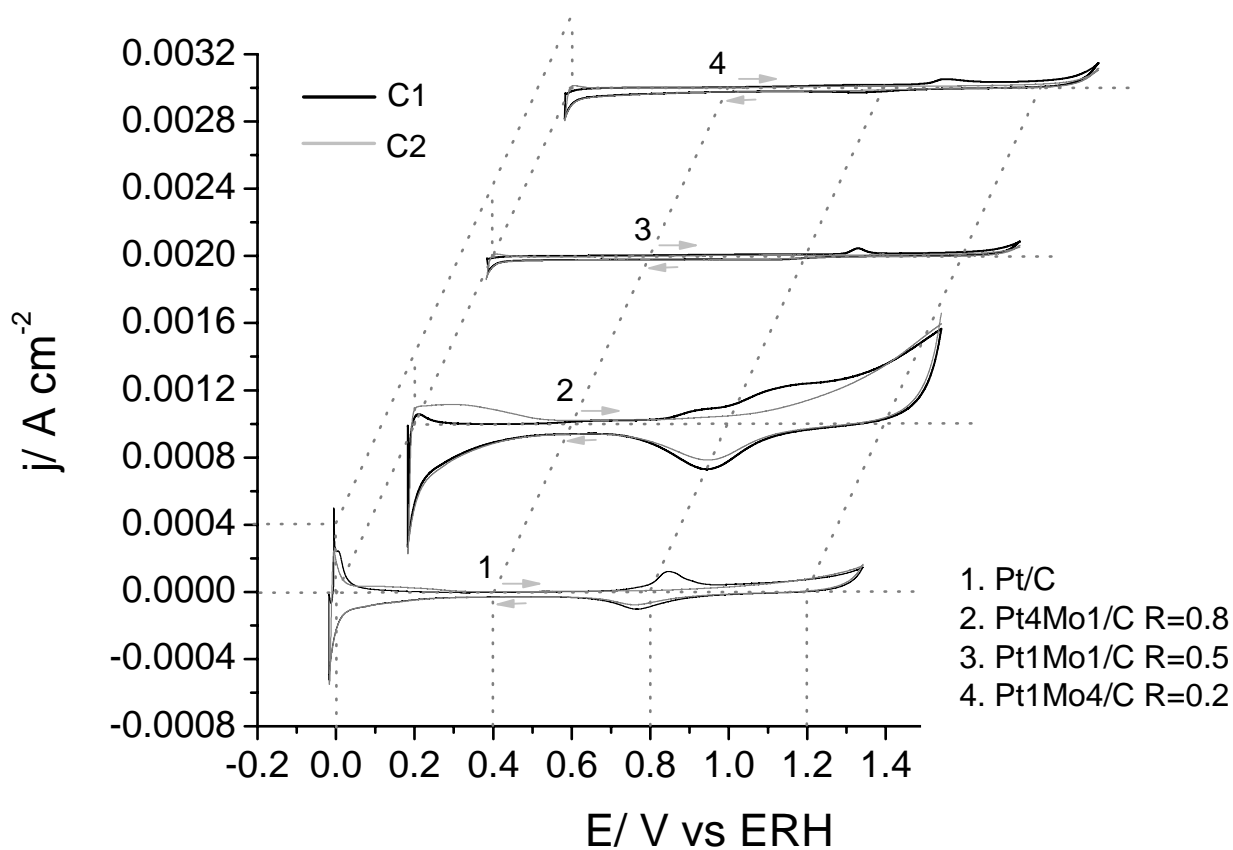


Figura 3.12.1. Oxidación de CO en la serie B-PtMo/C a una rapidez de barrido de 10 mV/s.

Tabla 3.12.1. Serie B-PtMo/C. Área catalíticamente activa y potenciales de oxidación de CO.

| Muestra | Área catalíticamente activa (m ² /g) | Potencial de inicio de oxidación de CO (V vs ERH) | Potencial del máximo del pico de oxidación de CO (V vs ERH) |
|-----------------|---|---|---|
| Pt/C R=0.0 | 5.55 | 0.63 | 0.84 |
| Pt4Mo1/C R= 0.2 | 4.25 | 0.59 | 0.92 |
| Pt1Mo1/C R=0.5 | 1.22 | 0.85 | 0.93 |
| Pt1Mo4/C R=0.8 | 2.69 | 0.83 | 0.95 |

3.12.2. Oxidación de metanol

La figura 3.12.2 presenta los resultados de voltamperometría cíclica para serie B-PtMo/C. Los experimentos se llevaron a cabo a una rapidez de barrido de 10mV/s en un medio 1.0 M de metanol y 0.5M de H₂SO₄. El electrocatalizador B-Pt/C presentó en el barrido hacia potenciales positivos el pico de oxidación de metanol en un rango de potencial de 0.52V a 1.1 V vs. ERH. Presentando un máximo en 0.88V vs. ERH. En el barrido de regreso, las corrientes anódicas correspondientes a la oxidación de los intermediarios aparecen en 0.97V y tienen un máximo en 0.74 V vs. ERH (tabla 3.12.2). Los resultados de toda la serie B-PtMo/C indican claramente que el catalizador B-Pt4Mo1/C presenta el menor potencial de inicio de la oxidación de metanol (0.46V vs ERH, contra 0.52V vs ERH del Pt/C) y la mayor densidad de corriente para la oxidación de metanol y para la oxidación de los intermediarios. Este resultado confirma que a bajos contenidos de Mo en el catalizador, se obtiene el máximo efecto promotor. Es notorio que la carga eléctrica del pico de oxidación del metanol en el barrido hacia potenciales positivos sea menor que el pico de oxidación de los intermediarios. Lo cual contrasta con los resultados de la serie A-PtMo/C presentados en el capítulo cuatro. Los potenciales de inicio del pico de oxidación en la serie A-PtMo/C (tabla 3.6.4) son mayores que los obtenidos en la serie B-PtMo/C. Lo que coincide con los resultados de oxidación de CO. Esto podría interpretarse en términos de la existencia de partículas grandes de Pt decoradas con bronce de molibdeno, en las cuales existan menos limitaciones en la transferencia de protones y grupos OH⁻ entre estos dos elementos, en comparación al sistema en que la fase activa se encuentra dispersa uniformemente a lo largo de la superficie del soporte (A-PtMo/C) [52].

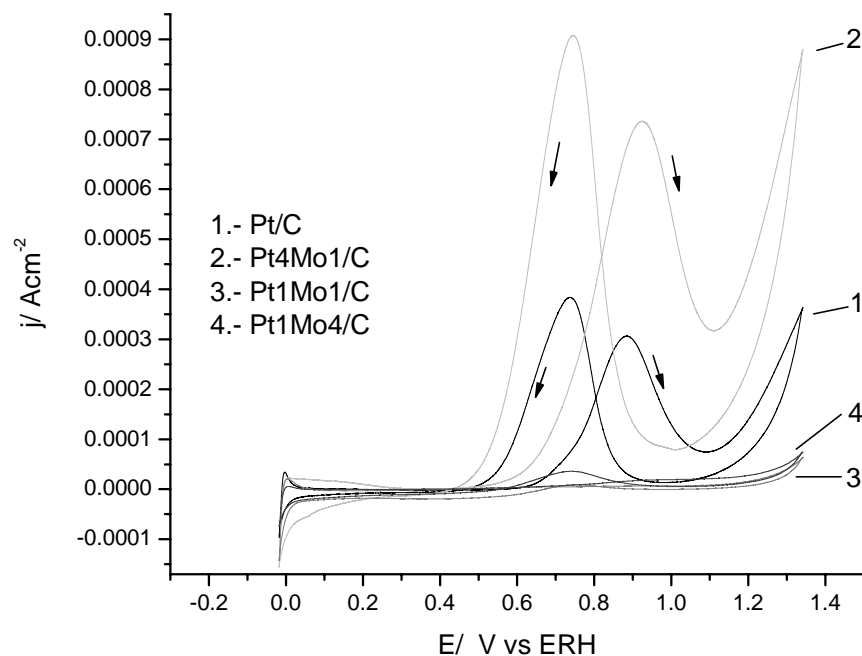


Figura 3.12.2. Voltamperometría cíclica en un medio 1.0M CH₃OH y 0.5M de H₂SO₄ para la serie B-PtMo/C a una rapidez de 10 mV/s.

Tabla 3.12.2. Electro-oxidación de metanol en la serie B-PtMo/C.

| Muestra | Barrido hacia potenciales positivos | | | Barrido hacia potenciales negativos | | |
|----------|---------------------------------------|---|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|
| | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial del máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial del máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
| Pt/C | 0.52 | 0.88 | 6.70E-03 | 0.97 | 0.74 | 0.0070 |
| Pt4Mo1/C | 0.46 | 0.92 | 2.02E-02 | 1.00 | 0.74 | 0.0195 |
| Pt1Mo1/C | N.D. | N.D. | N.D. | 0.93 | 0.76 | 0.0008 |
| Pt1Mo4/C | 0.78 | 1.08 | 5.00E-04 | 1.00 | 0.74 | 0.0008 |

3.12.3 Oxidación de Intermediarios

La figura 3.12.3 muestra los voltamperogramas para Mo/C, B-Pt/C y B-Pt4Mo1/C realizados en un medio 1.0M de formaldehído y 0.5M de H₂SO₄. El material Mo/C no adsorbió ni oxidó formaldehído. Para los catalizadores B-Pt/C y B-Pt4Mo1/C se puede ver que la corriente anódica para la oxidación de orgánicos en el barrido hacia potenciales positivos es muy pequeña. Esta se inicia a potenciales mayores de 0.8V vs ERH. En el barrido de regreso, la oxidación de los intermediarios formados comienza en 0.72 V vs ERH. A un potencial más bajo que en el caso de la reacción de oxidación de metanol (0.97 V vs ERH). Dos pasos de oxidación se observaron en este pico, probablemente la oxidación de HCOOH y CO de acuerdo al mecanismo de doble trayectoria en el cual se forman el CO e intermediarios como -COOH [66].

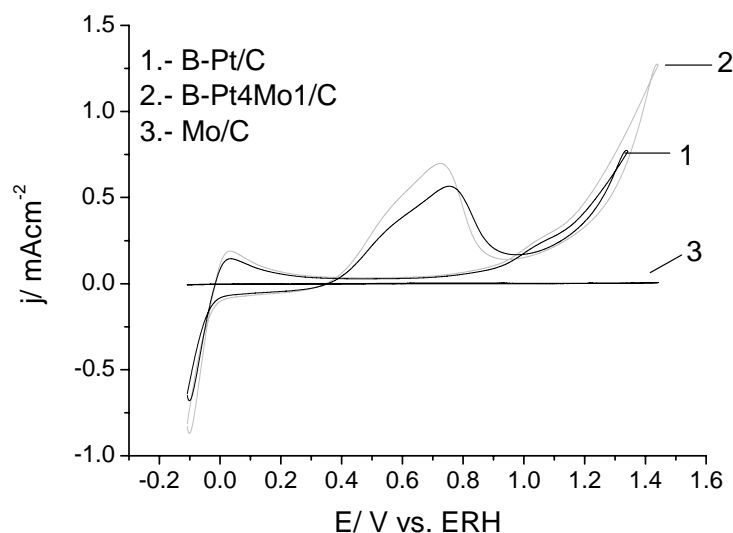


Figura 3.12.3. Voltamperometría cíclica en un medio 1.0M HCHO y 0.5M H₂SO₄ para la serie B-PtMo/C a una rapidez de barrido de 50 mV/s.

Tabla 3.12.3. Electro-oxidación de metanol en la serie B-PtMo/C.

| Muestra | Barrido hacia potenciales positivos | | | Barrido hacia potenciales negativos | | |
|----------|---------------------------------------|---|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|
| | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial del máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial del máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
| Pt/C | 0.88 | 1.03 | 0.0053 | 0.95 | 0.75 | 0.0206 |
| Pt4Mo1/C | 0.86 | 1.03 | 0.0076 | 0.93 | 0.72 | 0.0234 |
| Mo/C | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |

La figura 3.12.4 presenta los voltamperogramas de Mo/C, B-Pt/C y B-Pt4Mo/C en un medio 1.0M HCHO y 0.5M H₂SO₄. Nuevamente el material Mo/C, no presentó la capacidad de oxidar HCOOH en las condiciones en la que se realizaron las pruebas. Las curvas para los catalizadores B-Pt/C y B-Pt4Mo/C muestran en el barrido hacia potenciales positivos que la corriente anódica comienza a crecer en un potencial de 0.5V vs ERH y alcanza un máximo en 1.1V. Durante el barrido de hacia potenciales positivos, la densidad de corriente total obtenida en el pico de oxidación de orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador es más pronunciada que la obtenida en los picos de oxidación de formaldehído y metanol.

En la oxidación de los intermediarios el material B-Pt4Mo1/C, presentó un mejor desempeño que el catalizador de Pt.

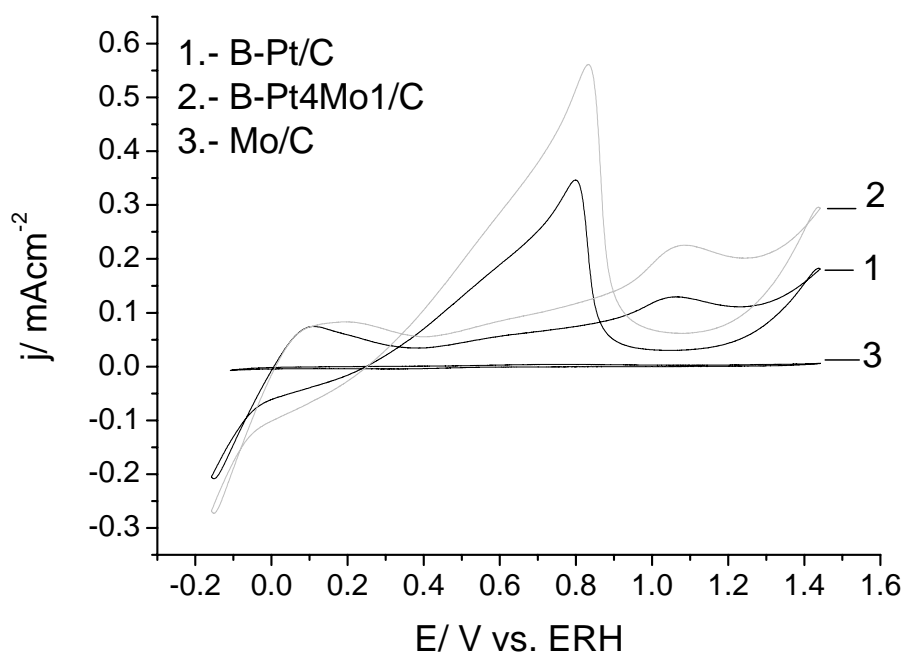


Figura 3.12.4. Experimentos de voltamperometría cíclica HCOOH, 50mV/s

Tabla 3.12.4. Electro-oxidación de HCOOH en la serie B-PtMo/C.

| Muestra | Barrido hacia potenciales positivos | | | Barrido hacia potenciales negativos | | |
|----------|---------------------------------------|---|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|
| | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial del máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² | Potencial de Inicio de Pico V vs. ERH | Potencial del máximo del pico V vs. ERH | Carga mC/cm ² |
| Pt/C | 0.90 | 1.07 | 0.0045 | 0.99 | 0.80 | 0.0109 |
| Pt4Mo1/C | 0.90 | 1.08 | 0.0067 | 1.04 | 0.83 | 0.0210 |
| Mo/C | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NEERGAT M., SHUKLA A. K., GANDHI K.S., "Platinum-based alloys as oxygen-reduction catalysts for solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 373-378, 2001.
2. Mukerjee S., McBreen j., "Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448 (1998) 163–171.
3. Urian R.C., Gulla A. F., Mukerjee S., "Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554 -/555 (2003) 307-/324.
4. Ressler T., Wienold J., Jentoft R. E., "Formation of bronzes during temperature-programmed reduction of MoO₃ with hydrogen — an in situ XRD and XAFS study", *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 243–251.
5. Adams S., "CDW Superstructures in hydrogen molybdenum bronzes HxMoO₃", *Journal of Solid State Chemistry* 149, 75-87 (2000).
6. Slade R.C.T., Halstead T. K., Dickens P. G., Jarman R. H., "Attachment and motion of hydrogen in hydrogen (deuterium molybdenum bronzes, DxMoO₃", *Solid State Communications*, Vol. 45, no. 5, 459-463, 1983.
7. NIST XPS DATABASE: <http://srdata.nist.gov/XPS/index.htm>
8. Hall S.C, Subramanian V., Teeter G., Rambabu B., "Influence of metal–support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions", *Solid State Ionics* 175 (2004) 809–813
9. De la Puente G., Centeno A., Gil A., Grange P. "Interactions between Molybdenum and Activated Carbons on the Preparation of Activated Carbon-Supported Molybdenum Catalysts", *Journal Of Colloid And Interface Science* 202, 155–166 (1998).
10. POURBAIX Marcel, et al. "Atlas D'Équilibres Électrochimiques", Gauthier-Villars & Cie, Editor París Francia, 1963.
11. Kita h., Nakajima H., Shimazu K., "Catalysis of the electrochemical oxidation of CH₃OH by molybdenum modified platinum", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 248 (1988) 181-191.
12. Lu Y. C., and Clayton C. R., "An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl", *Corrosion Science*, Vol., 29 No.8 927-937, 1989.
13. Figueiredo J.L. , Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., "Modification of the surface chemistry of activated carbons", *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.

14. Kaluza L., Zdražil M., "Carbon- supported catalysts prepared by a new impregnation method using a MoO₃/water slurry: saturated loading, hydrodesulfurization activity an promoting by CO", Carbon 39 (2001) 2023-2034.
15. Bañares M.A., Hu H. and Wachs I. E., "Molybdena on silica catalysts: Role of preparation methods on the structure-selectivity properties for oxidation of methanol", Journal of Catalysis 150, 407-420 (1994).
16. Jezlorowski H., Knözinger H., "Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts", Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 9, 1979.
17. Slade R.C.T., Halstead T.K., Dickens P.G., Jarman R. H., " Attachment and motion of hydrogen in hydrogen (deuterium) molybdenum bronzes, H_xMoO₃", Solid State Communications, Vol 45, No 5, 459-463, 1983.
18. Dickens P.G., Jarman R., "On the attachment of hydrogen in H_xMoO₃, Journal of chemical Physics 77(1) 1 July 1982.
19. Ritter Cl., müller-Warmuth W., "Structure and motion of hydrogen in molybdenum bronzes H_xMoO₃ as studied by nuclear magnetic resonance", Journal of Chemical physics, Vol. 8, No 12, 15 Dec. 1985.
20. Mehandru S. P., Anderson A. B. "H_xMoO₃ Bronzes: Structures, stabilities, and electronic properties", Journal of American Chemical Society, 1988, 110, 2061-2065.
21. Caceres C.V., Fierro J. L. G., Lopez Agudo A., Blanco M.N., Thomas H.J., "Preparation and characterization of equilibrium adsorption-prepared molybdena-alumina catalysts", Journal of Catalysis 95, 501-511 (1985).
22. Weber. "Effect of local structure on the UV-Visible absorption Edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides", Journal of Catalysis 151, 470-474 (1995).
23. Barbara T. M., Gammie G. Lyding J. W., Jonas J., "Single crystal conductivity measurements of hydrogen molybdenum bronzes, H_xMoO₃", Journal of Solid State Chemistry 75, 183-187 (1988).
24. Więcek B., Twardochb U. "Electrochemical study of molybdenum oxide film electrodes", Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 263–268.
25. Birtill J.J., Dickens P.G., "Thermochemistry of hydrogen molybdenum bronze phases H_xMoO₃", Journal of solid state chemistry", 29, 367-32 (1979).
26. Matsuda T., Hirata Y., Itoh H., Sakagami H., Takahashi N., "Effect of reduction temperature on the transformation of MoO₃ to MoO_x with a large surface area", Microporous and Mesoporous Materials 42 (2001) 337-344.
27. Eda K., Sotani N., Kunitomo M., Kaburagi M., "Reexamination of protonic locations in Hydrogen Molybdenum Bronze, H_xMoO₃.

-
28. Clavilier J., Rhodes A., Zamakhachari M.A., " Electrochemistry at platinum single crystal surfaces in acidic media: hydrogen and oxygen adsorption", *Journal of Chimie. Physique.* 88(1991) 1291.
 29. Greef R, Et. Al. "Instrumental methods in electrochemistry", Ed. Ellis Horwood, 1990.
 30. Umeda M., Kokubo M., Mohamedi M., Uchida I., "Porous- microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation", *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1367-1374.
 31. Lueking A. D., Yang R. T., "Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage- study of the effect of carbon physicochemical properties", *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 259-268.
 32. Callejas M.A., Ansón A., Benito A.M., Maser W., Fierro J.L.G., Sanjuán M.L., Martínez M.T., " Enhanced hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes by sample reduction", *Materials Science and Engineering B108* (2004) 120-123.
 33. Dekanski A. , Stevanovic J., Stevanovic R., Nikolic B. Z., Jovanovic V. M, "Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation", *Carbon* 39 (2001) 1195–1205.
 34. Chen J. H., Li W.Z., Wang D.Z., Yang S.X., Wen J.G., Ren Z.F., "Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors" *Carbon* 40 (2002) 1193–1197.
 35. Miranda-Hernández M., Rincón M.E., González I., "Characterization of carbon–fullerene–silicone oil composite paste electrodes", *Carbon* 43 (2005) 1961–1967
 36. Lizcano-Valbuena W. H., Paganin V. A., Leite C. A. P., Galembeck F., Gonzalez E.R., "Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance", *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3869-/3878.
 37. Takasu Y., Kawaguchi T., Sugimoto W., Murakami Y., "Effects of the surface area of carbon support on the characteristics highly-dispersed Pt-/Ru particles as catalysts for methanol oxidation", *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3861-/3868.
 38. Faneth W.E., McCarron E.M., Sleight A. W., Staley R.H., "Comparison of the surface chemistry of two forms of MoO₃", *Langmuir* 1987, 3, 217-223.
 39. Davydov A. "Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces", Ed. John Wiley & Sons, 2003.
 40. Menandru S.P., Anderson A. B., "HxMoO₃ Bronzes: Structures, stabilities and electronic properties", *Journal of American Chemical Society.* 1988,110, 2061-2065.
 41. Papageorgopoulos D.C., Keijzer M., de Bruijn F.A., "The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes", *Electrochimica Acta* 48 (2002) 197-204.

-
42. Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N., "The electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on carbon-supported PtXMoY alloy catalysts", *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 1613-1619.
 43. Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N. Jr., "Electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode", *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2494-2501.
 44. Grgur B.N., Zhuang N., Markovic N.M., Ross P.N. Jr., "Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface", *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 3910-3913.
 45. Samjeské G., Wang H., Löffler T., Baltruschat H., "CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3681-3692.
 46. Pinheiro A. L.N., Neto A. O., Sousa E. C., Perez J., Paganin V.A., Ticianelli E.A., Gonzalez E.R., "Electrocatalysis on Noble metal and Noble metal alloys dispersed on high surface area carbons", *Journal of New Materials for electrochemical systems* 6, 1-8 (2003).
 47. Papageorgopoulos D.C., Keijzer M., de Bruijn F.A., "The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes", *Electrochimica Acta* 48 (2002) 197-204.
 48. Papageorgopoulos D.C., Keijzer M., Veldhuis J.B.J., de Bruijn F.A., "CO tolerance of Pd-rich platinum palladium carbon-supported electrocatalysts", *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1400-A1404.
 49. Santiago E.I., Camara G.A., Ticianelli E.A., "CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method", *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3527-3534.
 50. Watanabe M. and Motoo S., "Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum ruthenium ad-atoms", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 601 (1975) 267-273.
 51. Watanabe M. and Motoo S., "Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms", *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60 (1975) 275-283.
 52. Tseung A.C.C., Chen K.Y., "Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media", *Catalysis Today* 38 (1997) 439.
 53. Bagotzky V.S., Vassiliev Y.B., Khazova O. A., "Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 81 (1977) 229-238.

-
54. Hammet A., "mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell", *Catalysis Today* 38 (1997) 445-457.
 55. Li W.s, Tian L.P., Huan Q.M., Li H., Chen H.Y., Lian X.P, "Catalytic oxidation of methanol on molybdate modified platinum electrode in sulfuric acid solution", *Journal of Power Sources* 104 (2002) 281-288.
 56. Li, Weishan, Lu, J., Du Ji., Lu D., Chen H., Li H., Wu Y., "Electrocatalytic oxidation of methanol on polyaniline-stabilized Pt-HxMoO₃ in sulfuric acid solution", *Electrochemistry communications* 7 (2005) 406-410.
 57. Zhu Y., Uchida H., Yajima T., Watanabe M., "Attenuated total reflection- Fourier transform infrared study of methanol oxidation on sputtered Pt film electrode", *Langmuir* 2001, 17, 146-154.
 58. Chen Y.X., Miki A., Ye S., Sakai H., Osawa O., "Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode", *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 3680-3681.
 59. Liu Y. Ch., Qiu X.P., Huan Y. Q., Zhu W. T., "Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts", *Carbon* 40 (2002) 2375-2380.
 60. Massong H., Wang H., Samjeské G., Baltruschat H., "The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO", *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 701-707.
 61. Mukerjee S. and Urian R.C., "Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3219-3231.
 62. Barnett C.J., Burstein G.T., Kucernak A.R.J., Williams K. R., "Electrocatalytic activity of some carburized nickel, tungsten and molybdenum compounds", *Electrochimica Acta* 42, 2381-2388, (2002).
 63. Burstein G.T., Barnett C.J., Kucernak A.R., Williams K.R. "aspects of the anodic oxidation of methanol", *Catalysis Today* 38 (1997) 425-437.
 64. Rozanov V. V., Krylov O. V., "Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis", *Russian Chemical Reviews* 66 (2) (107)- 119 (1997).
 65. Lueking A., Yang R. T., "Hydrogen Spillover from a Metal Oxide Catalyst onto Carbon Nanotubes – Implications for Hydrogen Storage", *Journal of Catalysis* 206, 165-168 (2002).
 66. Lovic J.D., Tripkovic A.V., Gojkovic S.Lj, Popovic K.Dj., Tripkovic D.V., Olszewski P., Kowal A., "Kinetic study of formic acid oxidation on carbon-supported platinum electrocatalyst", *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2005) in press.

67. Juys Z., Schmidt T.J., Dubai L., Lasch k., Jörissen L., Garche J., Behm R.J., "Activity of ptRuMeOx (Me = W, Mo or V) catalysis towards methanol oxidation and their characterization", Journal of Power Sources 105 (2002) 297-304.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN GENERAL

4.1 Conformación de la fase activa

En este trabajo se utilizaron como precursores de Pt y de Mo, carbonilos de platino ($\text{Pt}_3(\text{CO})_6$)_n y hexacarbonilo de Mo ($\text{Mo}(\text{CO})_6$). En estos complejos carbonílicos, el CO actúa como un ligante y los metales se encuentran en estado de oxidación cero [1]. Durante la síntesis de los catalizadores A-PtMo/C, los carbonilos fueron calentados a la temperatura de ebullición del solvente (140 °C) con la finalidad de romper los enlaces metal-CO y tener al final ambos elementos depositados en la superficie del soporte en estado de oxidación cero. Los resultados de DRX de los catalizadores frescos indican que el molibdeno se encuentra en el catalizador Mo/C y los materiales A-PtMo/C en forma de MoO_2 , $\text{MoO}_{2.88}$, MoO_3 y Mo_9O_{26} (figura 3.2.1). El platino presenta un estado de oxidación cero y un arreglo cristalino cúbico centrado en la cara. No se observaron corrimientos en las líneas de difracción que indicaran la formación la inserción del Mo en la red del platino formando una aleación PtMo. En XPS se pudo corroborar estos resultados. De acuerdo a la posición registrada y el análisis de deconvolución se observó que el doblete $\text{Pt}4f_{7/2}$ - $\text{Pt}4f_{5/2}$ [2] en toda la serie A-PtMo/C corresponde solamente a Pt metálico. En el caso del molibdeno, los picos del doblete $\text{Mo}3d_{5/2}$ - $\text{Mo}3d_{3/2}$ son anchos y haciendo un análisis de deconvolución se propone la presencia de Mo(IV) (MoO_2 : $\text{Mo}3d_{5/2}$, 229.06 eV), Mo(V) (Mo_2O_7 : $\text{Mo}3d_{5/2}$, 230.77 eV) y Mo (VI) (MoO_3 : $\text{Mo}3d_{5/2}$, 232.80 eV).

Las imágenes de microscopía de alta resolución muestran que la fase activa se depositó sobre la superficie del soporte de manera homogénea, con pocas aglomeraciones, presentando un tamaño promedio de partícula entre 2 a 3 nm. Para el caso de Pt/C, se encontró que la distancia entre planos fue de 2.8 Å, similar a la longitud del enlace Pt-Pt de 2.77 Å (plano 2 2 0) reportada para una estructura cristalina cúbica centrada en la cara [3,4]. La muestra Mo/C R = 1.0, presentó distancias entre planos de 3.2, 3.3, 3.5, 3.6 y 3.8 Å, por la presencia del molibdeno en distintos grados de oxidación (MoO_3 , $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$, MoO_2) [5]. Por medio de SEM-EDX, se determinó que ambos elementos se encuentran uniformemente dispersos a lo largo de la superficie del soporte. Inclusive en las mismas regiones de acuerdo a la resolución de esta técnica. Mediante el análisis de contraste z y análisis elemental en HRTEM (figuras 3.3.14 y 3.3.16), se identificaron partículas pequeñas (2-3 nm)

formadas por Pt y Mo, posiblemente partículas de Pt decoradas con Mo ya que no se observó la formación de una aleación por XPS y DRX. También se pudieron observar partículas grandes con tamaños entre 8 y 13 nm más brillantes formadas únicamente por platino. Probablemente la presencia del molibdeno decorando al platino evitó la sinterización del platino durante el tratamiento térmico, mientras que las partículas que no estaban rodeadas por Mo crecieron y alcanzaron tamaños de 8 a 13 nm (figura 3.3.14 y 3.3.15).

Con la finalidad de identificar las distintas especies de Mo que se forman en las condiciones en que se realiza la electro-oxidación de metanol, el catalizador Mo/C fue tratado a un potencial fijo (-0.158, 0.17, 0.45, 0.7, 1.16 y 2 V vs. ERH) durante 1h. Después de cada tratamiento, la muestra se analizó por DRX y se encontró la formación de bronce de molibdeno H_xMoO_3 ($0.3 < x < 2$) (figura 3.6.4). Este resultado indica que en todo el rango de potencial que se estudió la reacción de oxidación de metanol en la serie A-PtMo/C, el molibdeno se encuentra presente en forma de bronce de molibdeno con distintos grados de protonación: muy protonados, como son: $HMo_{5.4}O_{15.8}OH_{1.6} \cdot 17H_2O$ (tarjeta 47-0872), $H_xMoO_3 \cdot H_2O$ (tarjeta 37-0519) y $MoO_3 \cdot H_2O$ (tarjeta 28-0666); y poco protonados: $H_{0.93}MoO_3$ (tarjeta 33-0605), $H_{0.34}MoO_3$ (tarjeta 34-1234) y $H_{0.30}MoO_3$ (tarjeta 35-1410). Esto concuerda con lo obtenido en el electrodo de disco rotatorio, en donde se observa una meseta difusional a potenciales menores de 0.2 V asociado a la adsorción de protones (figura 3.6.18).

En voltamperometría cíclica en el electrolito soporte (0.5M H_2SO_4) (figura 3.6.2). El catalizador Mo/C no presenta corrientes de corrosión como el alambre de molibdeno (figura 3.6.1). Los distintos picos observados, asociados a cambios de oxidación y la formación de bronce de molibdeno no variaron después de varios ciclos, por lo que se presume que los bronce de molibdeno se anclan al soporte formando grupos mono-oxo, grupos di-oxo y dímero, tal y como se ha propuesto para MoO_3 soportado en SiO_2 [6].

En base a estos resultados se puede decir que la fase activa de los catalizadores de PtMo/C se conforma de partículas de platino metálico y bronce de molibdeno con distinto grado de protonación distribuidos homogéneamente a lo largo de la superficie del soporte y de manera adyacente.

4.2 Efecto del Mo en la respuesta electroquímica de los catalizadores A-PtMo/C

En la bibliografía, algunos autores han propuesto varios mecanismos sobre el papel que desempeña el molibdeno en el incremento de la actividad catalítica de la oxidación de metanol y CO. Por ejemplo, Shropshire J.A. [7] propuso que el par redox Mo(VI)/Mo(V) corresponde a la oxidación directa del metanol. Otros autores proponen que la oxidación directa del metanol se lleva a cabo por el Mo(IV) [8,9]. Kinta et. al, [10] concluyen que la oxidación de metanol se da por la presencia del par redox Mo(IV)/Mo(III). En comparación al mecanismo de doble efecto catalítico propuesto para el sistema PtRu, se ha planteado que el incremento en la actividad de la reacción de oxidación de metanol por parte de los catalizadores de platino modificado con molibdeno, se debe a la oxidación de especies intermediarias adsorbidos en sitios de platino por grupos OH localizados en sitios de Mo necesariamente adyacentes [11-14]. Samjeske et. al. [15] mencionan que a lo largo de un barrido de potencial, el molibdeno se encuentra en distintos estados de oxidación. Proponen que el molibdeno (IV) actúa de acuerdo al mecanismo de doble efecto catalítico disminuyendo la barrera de activación por un mecanismo spillover de oxígeno, lo cual disminuye el inicio del pico de oxidación del CO en 159 mV. Estos autores no observaron corrimientos hacia menores potenciales del pico principal de oxidación de CO por lo que consideraron que el molibdeno en estado de oxidación (VI), no es capaz de oxidar el CO fuertemente enlazado al Pt.

En este trabajo de tesis se pudo observar en los experimentos de voltamperometría cíclica en un medio de 0.5M H₂SO₄ y el análisis de DRX después de varios tratamientos a potencial constante que en condiciones de reacción el molibdeno se encuentra principalmente en estado de oxidación (VI) en forma de bronce de molibdeno con distinto grado de protonación (figura 3.6.4). Se observó por voltamperometría cíclica en distintos medios que el catalizador de Mo/C no tiene la habilidad de adsorber ni oxidar metanol, CO, HCOOH y HCHO. Esto se debe a que en los bronce de molibdeno (H_xMoO₃) el Mo tiene su esfera de coordinación saturada, lo que impide la absorción de CO y otros orgánicos [16, 17]. Estos resultados claramente indican que el Mo sólo participa como un promotor de la oxidación de metanol y sus intermediarios.

Los resultados de voltamperometría cíclica de CO adsorbido para toda la serie A-PtMo/C mostraron sólo el pico de oxidación relacionado al CO fuertemente adsorbido a la superficie del platino. Al igual que lo reportado por Samjeske et. al. [15], la presencia del Mo en los materiales A-PtMo/C reduce la energía necesaria para realizar

la oxidación CO con respecto al catalizador Pt/C, siendo menor para la muestra A-Pt7Mo3/C, lo que implica que el máximo efecto promotor fue alcanzado con este material ($R = \text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Pt}) = 0.3$). Como se propone en el presente trabajo de tesis, el efecto promotor del molibdeno se debe a que el H_xMoO_3 intercambia protones con especies Pt-H dando como resultado más sitios de platino disponibles para oxidar otra molécula. Este intercambio es debido a un mecanismo de difusión superficial de protones conocido como “spillover de protones”.

En los experimentos de oxidación de metanol, nuevamente la presencia del molibdeno ayuda a reducir los potenciales en los cuales se llevan a cabo la oxidación del metanol y principalmente los intermediarios adsorbidos en la superficie del Pt. Los materiales que muestran mayores densidades de corriente y menores potenciales de inicio de los picos de oxidación, son aquellos que tienen bajos contenidos de molibdeno, siguiendo la tendencia $\text{A-Pt7Mo3/C} > \text{A-Pt9Mo1/C} > \text{A-Pt4Mo1/C}$ (tabla 3.6.4). Esto fue comprobado por los resultados de voltamperometría de muestreo de corriente, en donde se minimiza la participación de corrientes capacitivas y se detectan principalmente las corrientes faradaicas asociadas a las reacciones electroquímicas (figura 3.6.20). En estos resultados se distingue nuevamente que el máximo efecto promotor se obtiene a contenidos bajos de Mo en el catalizador, con relaciones $R = \text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Pt}) = 0.2$ y 0.3 . En la bibliografía se ha mencionado que esto probablemente esté relacionado con el límite de solubilidad de molibdeno dentro de platino, que es del 27% [4]. Sin embargo, por los resultados de XPS y DRX, no se pudo detectar la formación de alguna aleación. Este incremento en la actividad para la oxidación de metanol y los intermediarios se relaciona a un mecanismo de colaboración a distancia entre el Pt y Mo, debido a una difusión de protones, a través de la superficie del carbón, desde sitios de Pt-H hacia los bronceos de Mo (H_xMoO_3). De esta manera hay una mayor cantidad de Pt disponible para adsorber y oxidar metanol. Para comprobar la presencia de este efecto, conocido como “spillover de protones”, se estudió la electro-oxidación de metanol y CO en mezclas mecánicas de Pt/C más Mo/C, en las cuales se forzó que los sitios de Pt se encuentren separados de los bronceos de molibdeno.

4.3 Mezclas mecánicas y efecto del tamaño de partícula

Los experimentos con mezclas mecánicas de los materiales A-Pt/C y Mo/C, se realizaron con la finalidad de identificar un fenómeno de difusión superficial del tipo “spillover” de protones. En estos materiales los sitios de platino forzosamente se

encuentran separados de los bronce de molibdeno. Los resultados de voltamperometría cíclica y de muestreo de corriente en un medio de metanol 1M y 0.5M de H_2SO_4 , mostraron un mejor desempeño de las mezclas mecánicas hacia la oxidación de metanol con respecto al catalizador de platino solo (figura 3.8.2 y tabla 3.8.2). Al igual que en la serie A-PtMo/C (A-Pt7Mo3/C R=0.3), el máximo efecto promotor se alcanzó con la mezcla mecánica M3 R=0.3, material que presentó el potencial de inicio de la oxidación más bajo, así como mayores densidades de corriente. Estos resultados confirmaron que no es necesario que los sitios de ambos elementos se encuentren cerca. Por lo tanto debe de existir una interacción a través de una especie que pueda moverse en la superficie del carbón como son los protones. En algunos trabajos se ha reportado el fenómeno de difusión superficial de protones a través de la superficie del carbón, utilizando como puente los grupos funcionales que contienen oxígeno [18, 19].

Estos resultados confirmarían en los materiales PtMo/C la existencia de un fenómeno de difusión de protones desde las partículas de Pt (especies Pt-H) hasta los bronce de molibdeno.

De igual forma que los materiales de las series A y M, los resultados de la caracterización electroquímica en la serie B-PtMo/C revelaron un mejor desempeño hacia la oxidación de metanol, en comparación con el catalizador de B-Pt/C. El menor potencial de inicio de la oxidación de metanol, se obtuvo con el catalizador Pt4Mo1/C, lo cual indica la mayor actividad hacia la oxidación de CO.

La serie obtenida de cadenas poliméricas grandes de carbonilos de platino (metodo B), dio como resultado partículas de platino muy grandes, posiblemente decoradas por bronce de molibdeno. El área catalíticamente activa de los materiales sintetizados por el método A es un poco mayor que la registrada por los materiales del método B. Esto podría explicarse por la mejor dispersión de la fase activa en el método A. La disminución en el área activa registrada en la serie de catalizadores B-PtMo/C, puede deberse a que sitios de Pt se encuentren bloqueados por el molibdeno. Lo opuesto es presentado por la serie A-PtMo/C, donde la presencia del molibdeno resulta en un incremento en el área catalíticamente activa. Esto se puede explicarse de acuerdo a lo observado en los experimentos de contraste Z (figuras 3.3.14 y 3.3.16) en donde se pudo detectar partículas pequeñas de Pt decoradas con molibdeno y partículas grandes sólo formadas con Pt. Es posible que en las partículas pequeñas el platino se encuentre decorado por molibdeno de tal manera que durante el tratamiento térmico

que se realizó a estas muestras, el platino no se sinterice. De esta manera se obtiene una mayor cantidad de Pt disponible para adsorber CO en comparación a las partículas de Pt que se llegaron a sinterizar.

Al comparar los materiales más activos de las tres series para la oxidación de metanol (tabla 4.1) se puede observar en el barrido hacia potenciales positivos que el método B presentó menores potenciales de inicio de la oxidación de metanol que los métodos A y M. Esto podría explicarse por una transferencia más fácil de protones en las partículas grandes decoradas con bronce de molibdeno que en partículas pequeñas y bien dispersas. Sin embargo en el barrido de regreso, hacia potenciales negativos, los métodos A y M mostraron un comportamiento similar entre ellos y presentaron una mayor facilidad de oxidar las especies intermediarias formadas por la oxidación de metanol con respecto al método B (partículas de platino grandes), a pesar que el método B presentó menores potenciales de inicio de la oxidación de CO. Esto sugiere que las especies intermediarias que se forman en la oxidación de metanol son distintas al CO adsorbido a potencial constante y que los materiales con partículas pequeñas bien dispersas son más activos (tolerantes) para oxidar estas especies intermediarias.

Tabla 4.1. Resultados de voltamperometría cíclica de la oxidación de CO_{ad} y de metanol para los catalizadores más activos de las distintas series.

| MUESTRA | Barrido hacia potenciales positivos | | | | Barrido hacia potenciales negativos (Intermediarios de la oxidación de MeOH) | |
|---------------------|--|--|----------------------------------|-------------|---|----------------------------------|
| | E _{inicio} (V) | | E _{Máximo del pico} (V) | | E _{inicio} (V) | E _{Máximo del pico} (V) |
| | CO Área Activa (m ² /g) | MeOH Carga (mC/cm ²) | CO | MeOH | Carga (mC/cm ²) | |
| Mo/C | N. D. | N. D. | N. D. | N. D. | N. D. | N. D. |
| B-Pt/C | 0.63 5.55 | 0.52 6.70E-3 | 0.84 | 0.88 | 0.97 7.0E-3 | 0.74 |
| B-Pt4Mo1/C R=0.2 | 0.59 4.25 | 0.46 2.02E-2 | 0.92 | 0.92 | 1.00 1.95E-2 | 0.74 |
| A-Pt/C | 0.75 5.75 | 0.55 1.41E-2 | 0.79 | 0.90 | 1.00 7.56E-3 | 0.72 |
| A-Pt4Mo1/C R=0.2 | 0.69 7.41 | 0.55 1.92E-3 | 0.79 | 0.88 | 0.89 9.32E-4 | 0.68 |
| A-Pt7Mo3/C R=0.3 | 0.64 8.52 | 0.54 7.99E-3 | 0.76 | 0.86 | 0.83 4.74E-3 | 0.66 |
| M2 R=0.2 | 0.75 3.14 | 0.65 9.54E-4 | 0.82 | 0.86 | 0.83 3.88E-4 | 0.75 |
| M3 R=0.3 | 0.63 6.31 | 0.56 2.56E-3 | 0.76 | 0.85 | 0.79 4.75E-4 | 0.60 |

4.4 Propuesta del efecto promotor de los bronce de molibdeno en el mecanismo de oxidación de metanol

La reacción de oxidación de metanol para dar CO₂ más seis protones y seis electrones que ocurre en el ánodo es la siguiente:



De acuerdo a la termodinámica, a un potencial de 0.046 V vs. ERH el metanol se oxidaría, pero en Pt esto ocurre a potenciales mayores de 0.5 V vs ERH. Este comportamiento indica que la oxidación se realiza en varias etapas en las que se forman distintas especies intermediarias relativamente estables. Se han realizado experimentos de espectroscopia infrarroja y se ha determinado la formación de especies como son: CO_{lineal}, CO_{punte}, (CH_xOH)_{ad}, el grupo formil (-COH)_{ad}, carboxil

(-COOH)_{ad}, ó dímeros del ácido fórmico [20-22]. Estos compuestos se adsorben químicamente en la superficie del platino disminuyendo así el área activa del catalizador. Tomando en consideración la formación de estos subproductos, el mecanismo de la oxidación de metanol se podría resumir en las siguientes etapas (tabla 4.2) [23]:

1. Electro-adsorción del metanol en la superficie de platino. Etapa en la que el metanol adsorbido en la superficie del platino va perdiendo protones secuencialmente y se van formando las especies intermediarias que contienen carbón (Pt-CH_xOH), las cuales eventualmente, se convertirán a CO linealmente adsorbido (Pt-CO).
2. Adición de oxígeno a los intermediarios que contienen carbono para producir CO₂. Esta etapa ocurre cuando el platino se encuentra en un potencial mayor a 0.7 E vs ERH y puede electro-disociar agua para formar especies Pt(OH)₂ (Pt(s) + 2H₂O → Pt(OH)₂ + 2H⁺ + 2e⁻). Estas especies oxidan a los intermediarios para formar dióxido de carbono (Pt(OH)₂ + 2Pt-CO → 2Pt + 2CO₂ + 2H + 2e⁻).

Los resultados de voltamperometría cíclica del catalizador Mo/C en distintos medios (1.0M CH₃OH, 1.0M HCOOH, 1.0M HCHO, y electrolito soporte 0.5M H₂SO₄ saturado con CO), indicaron que los bronce de molibdeno no presentan la capacidad de adsorber y oxidar al metanol, CO, formaldehído y ácido fórmico. Esto se debe principalmente a que el MoO₃ y los bronce de molibdeno (H_xMoO₃) presentan una estructura cristalina octaédrica [24] en la cual, cada átomo de Mo tiene su esfera de coordinación saturada, lo que impide la absorción de CO y otros orgánicos [16, 17]. En cambio, en los resultados de las evaluaciones electroquímicas de los catalizadores A-PtMo/C, B-PtMo/C y las mezclas mecánicas de Pt/C más Mo/C, se presenta un incremento en el desempeño hacia la oxidación del metanol y sus intermediarios por la presencia del molibdeno. Este efecto promotor de la actividad solo puede deberse a una interacción entre los bronce de Mo y el Pt, en el cual, se lleve a cabo un proceso de difusión superficial de protones conocido como “spillover”. En catálisis heterogénea, el término “spillover”, es aplicado al transporte de especies activas formadas en una fase hacia otra fase que no las genera en las condiciones en que se lleva a cabo la reacción. La fase que genera las especies activas es llamada el iniciador o activador. Mientras que la fase que recibe las especies activas es conocido como el receptor. Si ambas fases se encuentran en contacto se dice que es un “spillover” primario o bien, si las fases se encuentran separadas por un medio conductor que permita la movilidad de la especie activa, se conoce como “spillover secundario” [25]. En el caso de los

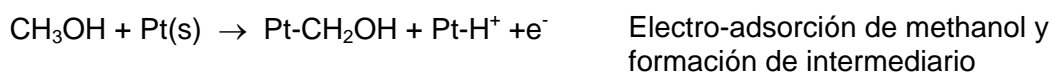
materiales PtMo/C, el iniciador sería el platino, el cual electro-adsorbe metanol y lo va desprotonando por pasos. Estos protones se difunden por la superficie del carbón utilizando como puentes los grupos funcionales que contienen oxígeno [26, 27] y finalmente, serían tomados por el bronce de molibdeno (tabla 4.3).

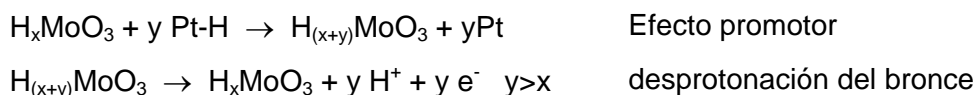
Birtill and Dickens [28] calcularon las entalpías de hidrogenación de MoO₃, las cuales son una medida de la energía de enlace del hidrógeno a la red del MoO₃ (tabla 4.2). La inserción de hidrógeno en el bronce H_{2.0}MoO₃ no es favorable. Inclusive, a temperatura ambiente, este material comienza a desprender hidrógeno, mientras que el material H_{1.68}MoO₃ desprende hidrógeno a 110°C. De manera similar, los autores [29] presentan los resultados de ΔG_f[°] (kJmol⁻¹) calculados en una celda electroquímica Pt, H₂ (1 atm) | H₂SO₄ (0.5M) | MoO₃. Nuevamente, la facilidad de incorporar hidrógeno a la red del bronce H_xMoO₃, se ve reflejada con una menor energía libre de Gibbs de formación para los material con valores de x<2.

Tabla 4.2. Datos termoquímicos reportados por Birtill and Dickens [29].

| Fase | ΔH [°] _{Hidrogenación} (kJmol ⁻¹) | ΔG _f [°] (kJmol ⁻¹) | E [°] / V vs. ERH. |
|------------------------------------|--|---|-----------------------------|
| H _{0.28} MoO ₃ | -65.0 | -45.5 | 0.472 |
| H _{0.34} MoO ₃ | -66.2 | -46.7 | 0.484 |
| H _{0.93} MoO ₃ | -57.6 | -38.1 | 0.395 |
| H _{1.68} MoO ₃ | -36.5 | -17.0 | 0.176 |
| H _{2.0} MoO ₃ | +10.9 | +34.4 | -0.315 |

En los resultados de difracción de rayos X del catalizador Mo/C tratado a distintos potenciales, se pudo observar la presencia de bronce de molibdeno con distintos grados de protonación. Sin embargo a los potenciales en que se inicia la oxidación de metanol y se comienzan a formar las especies Pt-CH_xOH y Pt-H, (en todas las muestras entre 0.54 y 0.77 V vs ERH), los bronce de molibdeno con bajos o intermedios grados de protonación (H_{0.34}MoO₃ y H_{0.93}MoO₃) toman el protón de las especies Pt-H y forman bronce con un grado mayor de protonación (H_{1.68}MoO₃), para posteriormente soltarlo a la solución de la siguiente manera (tabla 4.3):





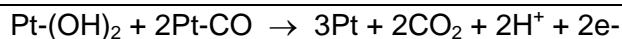
Los intermediarios CH_xOH , después de varios pasos de desprotonación se convertirán en CO linealmente adsorbido a la superficie del soporte y serán oxidados por grupos Pt-OH ($\text{Pt}(\text{OH})_2$) para formar CO_2 [29, 30]:

Tabla 4.3. Pasos intermedios en la electrooxidación de metanol.

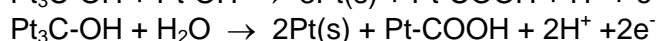
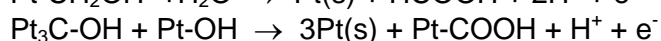
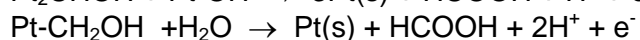
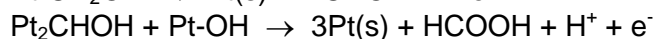
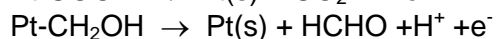
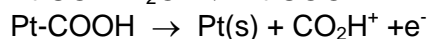
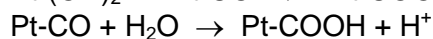
Electro adsorción de metanol

| | |
|---|---|
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{Pt-CH}_2\text{OH} + \text{P-H} + \text{e}^-$ | Electro-adsorción de metanol y formación de intermediario |
| $\text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{ Pt-H} \rightarrow \text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 + y\text{Pt}$ | Efecto promotor |
| $\text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{ H}^+ + y \text{ e}^-$ | desprotonación del bronce |
| $\text{Pt-CH}_2\text{-OH} + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{Pt}_2\text{-CHOH} + \text{Pt-H} + \text{e}^-$ | Formación de intermediario |
| $\text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{ Pt-H} \rightarrow \text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 + y\text{Pt}$ | Efecto promotor |
| $\text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{ H}^+ + y \text{ e}^-$ | desprotonación del bronce |
| $\text{Pt}_2\text{-CHOH} + \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{Pt}_3\text{-COH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ | Formación de intermediario |
| $\text{Pt}_3\text{-COH} \rightarrow \text{Pt-CO} + 2\text{Pt}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$ | Formación de intermediario |
| $\text{Pt}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt-OH} + \text{Pt-H} + \text{e}^-$ | Electro disociación del agua |
| | E > 0.8 V vs ERH |
| $\text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{ Pt-H} \rightarrow \text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 + y\text{Pt}$ | Efecto promotor |
| $\text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{ H}^+ + y \text{ e}^-$ | desprotonación del bronce |

Oxidación de especies intermediarias



Reacciones adicionales propuestas por Hammet [20]



El efecto promotor del molibdeno en los catalizadores PtMo/C, para la oxidación de metanol sería mantener los sitios de Pt libres para adsorber y oxidar alguna otra molécula de metanol por medio de una protonación – desprotonación continua del

bronce de molibdeno. En la tabla 4.3 se presenta el esquema de reacción propuesto para la oxidación de metanol en platino y el efecto de la presencia de los bronce de Molibdeno.

De manera similar al caso de la oxidación de metanol, en la oxidación del ácido fórmico y del formaldehído, compuestos considerados como intermediarios en la oxidación de metanol, en el paso de electro-adsorción se forman especies Pt-COOH, Pt-CHO y Pt-H. En este caso, el bronce de molibdeno también acepta protones, de acuerdo a un proceso spillover, dejando así más sitios de Pt disponibles para adsorber y oxidar alguna otra molécula del orgánico (HCOOH ó HCHO). En la tabla 4.4 se presenta el esquema de reacción de estos compuestos.

Tabla 4.4. Oxidación de HCOOH y HCHO.

Oxidación de HCOOH y HCHO

| | |
|---|---|
| $\text{HCOOH} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{Pt-COOH} + \text{P-H}^+ + \text{e}^-$ | Electro-adsorción de HCOOH y formación de intermediario |
| $\text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{Pt-H} \rightarrow \text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 + y\text{Pt}$ | Efecto promotor |
| $\text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{H}^+ + y \text{e}^-$ | desprotonación del bronce |
| <hr/> | |
| $\text{HCHO} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{Pt-CHO} + \text{P-H}^+ + \text{e}^-$ | Electro-adsorción de HCHO y formación de intermediario |
| $\text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{Pt-H} \rightarrow \text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 + y\text{Pt}$ | Efecto promotor |
| $\text{H}_{(x+y)}\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_x\text{MoO}_3 + y \text{H}^+ + y \text{e}^-$ | desprotonación del bronce |

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Huheey J.E., Keiter E.A, Keiter R.L., "Química inorgánica, principios de estructura y reactividad", Ed. Oxford, México 2001.
2. Hall S.C, Subramanian V., Teeter G., Rambabu B., "Influence of metal–support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions", *Solid State Ionics* 175 (2004) 809–813
3. Mukerjee S., McBreen j., "Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448 (1998) 163–171.
4. Urian R.C., Gulla´ A. F., Mukerjee S., "Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554 -/555 (2003) 307-/324.
5. Ressler T., Wienold J., Jentoft R. E., "Formation of bronzes during temperature-programmed reduction of MoO₃ with hydrogen — an in situ XRD and XAFS study", *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 243–251.
6. Bañares M.A., Hu H. and Wachs I. E, "Molybdena on silica catalysts: Role of preparation methods on the structure-selectivity properties for oxidation of methanol", *Journal of Catalysis* 150, 407-420 (1994).
7. Shropshire J.A. "The catalysis of the electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molybdates." *Journal of the Electrochemical Society*, 112, 5 (1965) 465-469.
8. Massong H., Wang H., Samjeské G., Baltruschat H., "The cocatalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt (111) electrode surfaces on the oxidation of CO", *Electrochimica Acta* (2000) 701-707.
9. Nakajima H., Kita H., "The role of surface molybdenum species in methanol oxidation on the platinum electrode", *Electrochimica Acta*, Vol. 35, No.5, 849-853 (1990).
10. Kita H., Nakajima H., Shimazu K., "Catalysis of the electrochemical oxidación of CH₃OH by molybdenum-modified platinum", *J. Electroanalytica chemistry*, 248 (1998) 181-191.
11. Massong H., Wang H., Samjeské G., Baltruschat H., "The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO", *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 701-707.
12. Mukerjee S. and Urian R.C., "Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3219-3231.
13. Watanabe M. and Motoo S., "Part II. Enhancement of the oxidation of methano, on platinum ruthenium ad-atoms", *Journal of Electroanalítica Chemistry* a 601 (1975) 267-273.
14. Watanabe M. and Motoo S., "Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium

- ad-atoms”, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60 (1975) 275-283.
15. Samjeské G., Wang H., Löffler T., Baltruschat H., “CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo”, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3681-3692.
 16. Davydov A. “Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces”, Ed. John Wiley & Sons, 2003.
 17. Menandru S.P., Anderson A. B., “HxMoO3 Bronzes: Structures, stabilities and electronic properties”, *Journal of American Chemical Society*. 1988,110, 2061-2065.
 18. Lueking A. D., Yang R. T., “Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage-study of the effect of carbon physicochemical properties”, *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 259-268.
 19. Callejas M.A., Ansón A., Benito A.M., Maser W., Fierro J.L.G., Sanjuán M.L., Martínez M.T., “Enhanced hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes by sample reduction”, *Materials Science and Engineering B108* (2004) 120-123.
 20. Hammett A., “mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell”, *Catalysis Today* 38 (1997) 445-457.
 21. Zhu Y., Uchida H., Yajima T., Watanabe M., “Attenuated total reflection- Fourier transform infrared study of methanol oxidation on sputtered Pt film electrode”, *Langmuir* 2001, 17, 146-154.
 22. Chen Y.X., Miki A., Ye S., Sakai H., Osawa O., “Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode”, *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 3680-3681.
 23. Bagotzky V.S., Vassiliev Y.B., Khazova O. A., “Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 81 (1977) 229-238.
 24. Fanth W.E., McCarron E.M., Sleight A. W., Staley R.H., “Comparison of the surface chemistry of two forms of MoO₃”, *Langmuir* 1987, 3, 217-223.
 25. Rozanov V.V., Krylov O.V., “Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis”, *Russian Chemical Reviews*, 66 (2) 107-119 (1997).
 26. Lueking A. D., Yang R. T., “Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage-study of the effect of carbon physicochemical properties”, *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 259-268.
 27. Callejas M.A., Ansón A., Benito A.M., Maser W., Fierro J.L.G., Sanjuán M.L., Martínez M.T., “Enhanced hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes by sample reduction”, *Materials Science and Engineering B108* (2004) 120-123.

28. Birtill J.J., Dickens P.G., "Thermochemistry of hydrogen molybdenum bronze phases H_xMoO_3 ", *Journal of solid state chemistry*, 29, 367-32 (1979).
29. Hammett A., "mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell", *Catalysis Today* 38 (1997) 445-457.
30. Umeda M., Kokubo M., Mohamedi M., Uchida I., "Porous- microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation", *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1367-1374.

CONCLUSIONES

Con el método de síntesis de termólisis de carbonilos se pudo obtener una fase activa homogéneamente dispersa en la superficie del carbón con tamaños promedio de partícula de 2 y 3 nm. En los materiales frescos se determinó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de fotoelectrones X (XPS) la presencia de platino metálico y óxidos de molibdeno en los que molibdeno se encontró en estados de oxidación (IV), (V) y (VI). En condiciones de reacción se determinó por DRX que la fase activa se conformó de platino metálico y se observó la formación de bronce de molibdeno (H_xMoO_3).

El molibdeno en forma de bronce de molibdeno (H_xMoO_3) no tiene la habilidad de electro-oxidar metanol, CO, ácido fórmico y formaldehído. Sin embargo los catalizadores de platino modificados con molibdeno presentaron un incremento en la actividad para la oxidación de estos compuestos con respecto al catalizador Pt/C, indicándose así el carácter de promotor de los bronce de molibdeno.

Se comprueba con los experimentos con mezclas mecánicas Pt/C más Mo/C que no es necesario que los sitios de platino y los bronce de molibdeno se encuentren de manera adyacente para que se obtenga un efecto promotor. La capacidad de aceptar protones por parte de los bronce de molibdeno sugiere la existencia de un mecanismo de difusión superficial de protones, conocido como “spillover de protones” en el cual, el iniciador del proceso es el platino y el receptor el bronce de molibdeno.

Se obtiene una mejor actividad para la oxidación de metanol a bajos contenidos de molibdeno, alcanzándose el máximo efecto promotor de la oxidación de metanol en relaciones de Mo/(Mo+Pt) de 0.3 y 0.2 Esto sucede aún cuando las partículas de Mo y Pt están separadas, lo que comprueba el efecto “spillover”.

En este trabajo se propone que el efecto promotor de la actividad de la electro-oxidación de metanol por parte del molibdeno en los catalizadores PtMo/C, es mantener los sitios de Pt libres para adsorber y oxidar alguna otra molécula de metanol por medio de una protonación – desprotonación continua del bronce de molibdeno. Esto ocurre de acuerdo a un proceso de difusión superficial en el cual los protones producidos por la electro-adsorción del metanol en la superficie de platino migran hacia el bronce de molibdeno de acuerdo a las siguientes reacciones:



Electro-adsorción de metanol y
formación de intermediario
Efecto promotor del bronce



desprotonación del bronce



ANEXO I

ANÁLISIS DE CARBONILOS DE PLATINO POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

En la figura I.1 se muestran los resultados de FTIR de los carbonilos de Pt disueltos en tetrahidrofurano (THF). La banda que se encuentra en 2057 - 2060 cm^{-1} corresponde a los carbonilos terminales enlazados al platino; mientras que la banda en 1869 – 1879 cm^{-1} se asocia a carbonilos puente entre dos átomos de platino. De acuerdo a la posición del máximo del pico, el carbonilo de platino obtenido presenta una mezcla de cadenas poliméricas, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n^{2-}$, con $n = 4, 5$ y 6 donde n representa las unidades de monómero en el polímero.[1,2]. La banda en 1954 cm^{-1} desaparece al tomar nuevamente el espectro a los 2 minutos después del primero debido a la evaporación del THF.

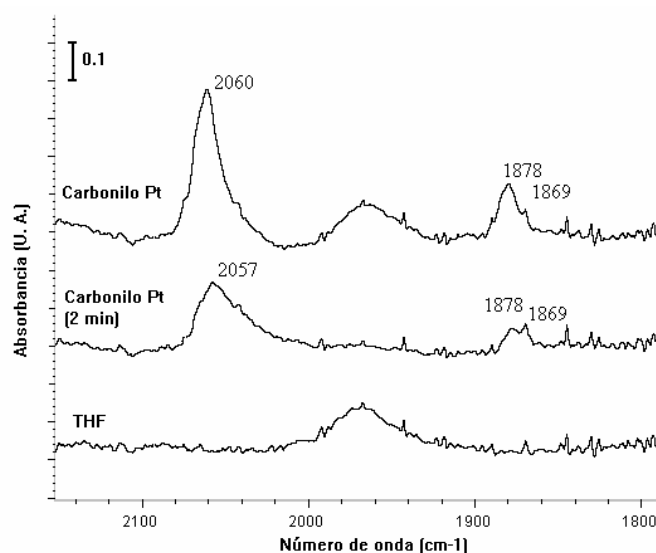


Figura I.1. FTIR de carbonilos de platino

Tabla I.1. Bandas de FTIR de los $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n^{2-}$ disueltos en THF [1,2].

| n | Carbonilos terminales cm^{-1} | Carbonilos puente cm^{-1} |
|---|---|---------------------------------------|
| 6 | 2065 | 1900, 1875, 1855, 1840 |
| 5 | 2055 | 1890, 1870, 1840, 1830 |
| 4 | 2040 | 2030, 1880, 1860, 1825 |
| 3 | 2030 | 1855, 1840, 1830, 1810 |
| 2 | 1995 | 1818, 1795 |
| 1 | 1945 | 1740 |

1.- Longini G. and Chini P. "Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A New Series of Inorganic Oligomers", Journal of American Chemical Society /98:23/ November 10, 1976. 7225-7231.

2.- Rappoport Z., Kaspi J. Apeloig Y., "Synthesis and structural Characterization of Platinum Carbonyl Cluster Dianions, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n^{2-}$ ($n=2, 3, 4, 5$). A New Series of Inorganic Oligomers", Journal of American Chemical Society /96:8/ November 10, 1974. 2614-2616

ANEXO II

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En este anexo se presentan los patrones de difracción de MoO_3 y una laminilla de molibdeno metálico. Ambos materiales se tomaron como referencias.

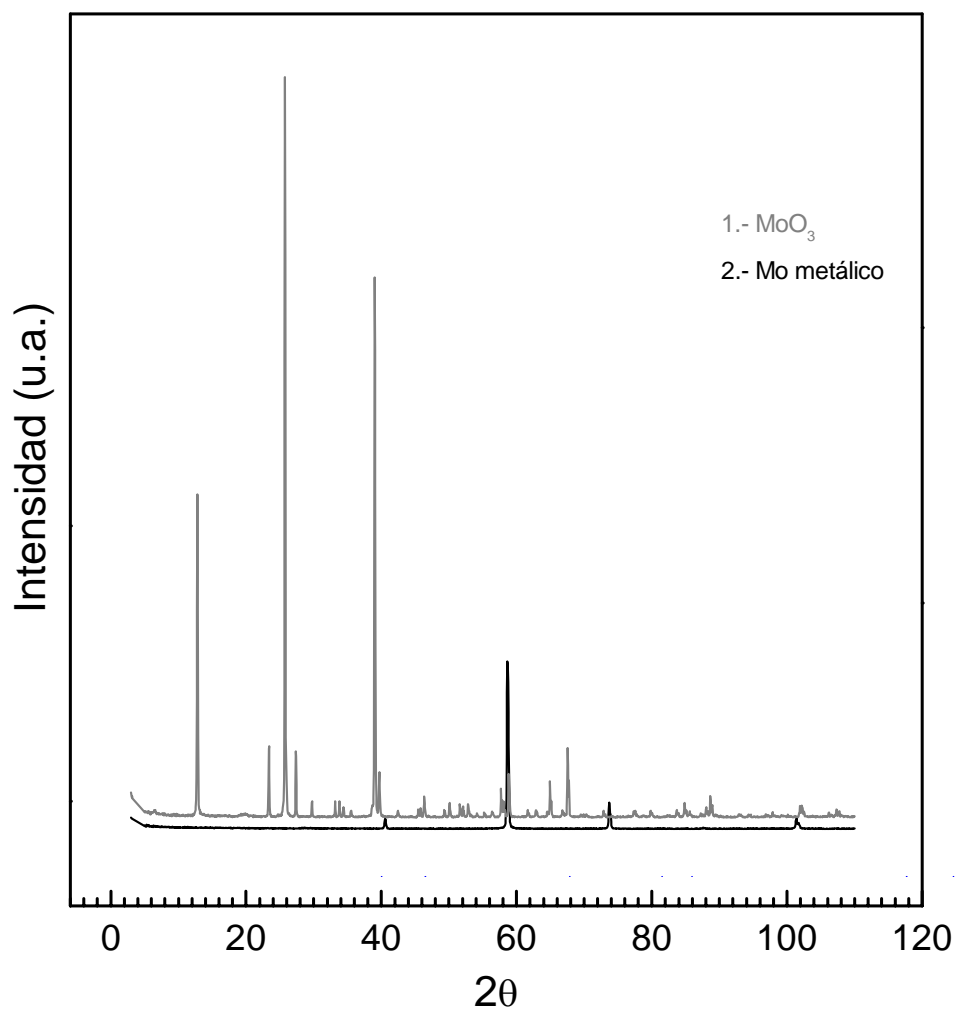


Figura AII1. DRX Mo metálico.

ANEXO III

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

En esta sección se presentan algunas ampliaciones de las distintas muestras de la serie A-PtMo/C. En estas ampliaciones se observan los planos correspondientes a la red cristalina del platino metálico (cúbica centrada en la cara). Para el caso de la muestra Mo/C se observan los planos de la red ortorrómbica del MoO_3 .

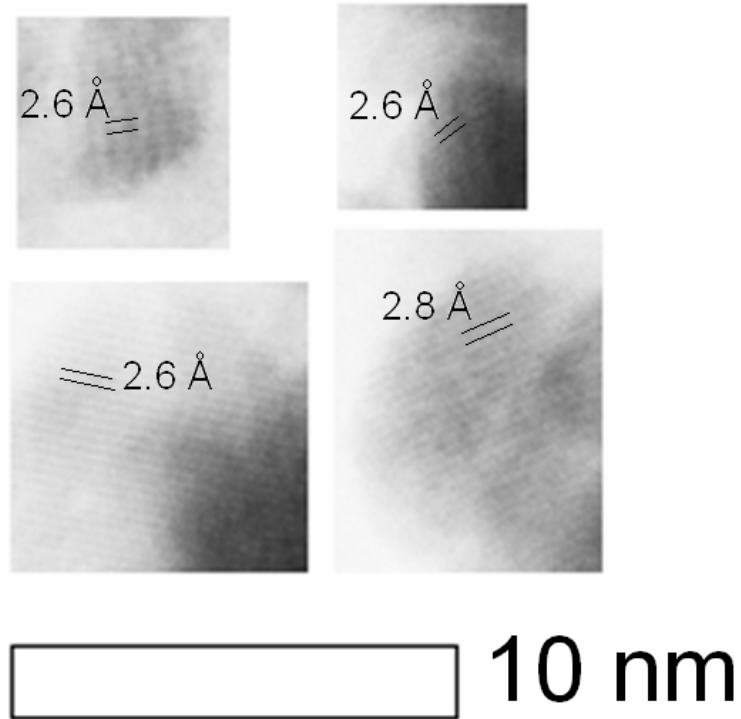


Figura III.1. HRTEM. Planos atómicos de partículas de Pt/C R=0.0.

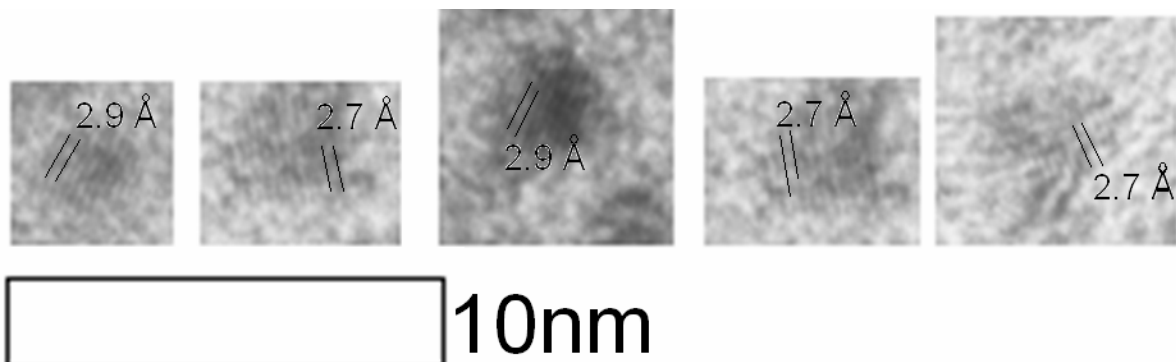


Figura III.2. HRTEM. Planos atómicos de partículas de Pt₄Mo₁/C R=0.2.

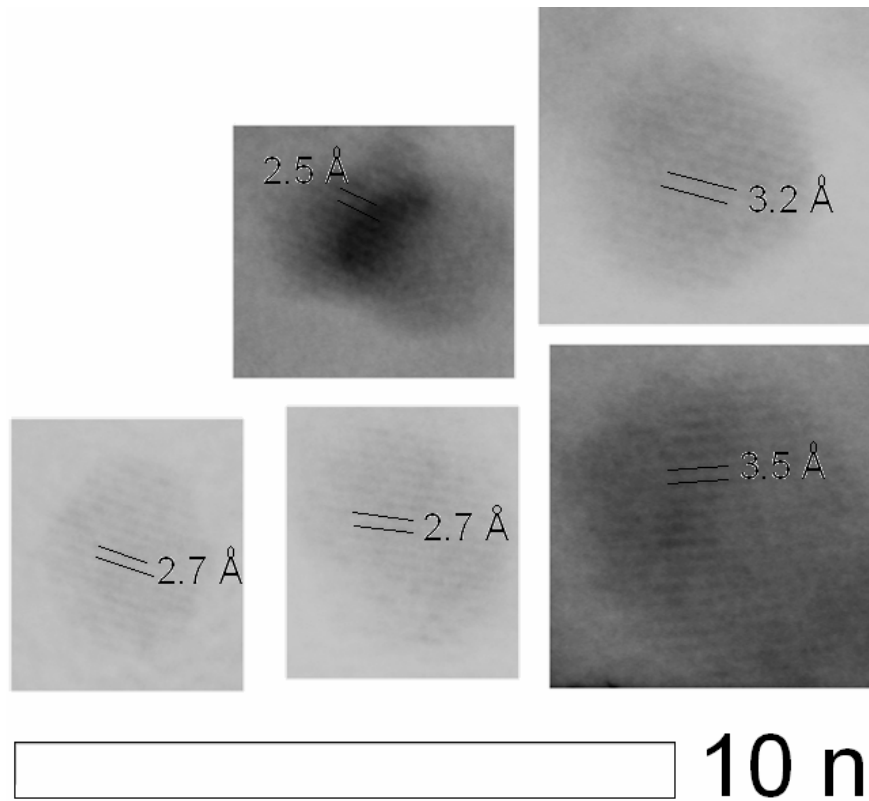


Figura III.3. HRTEM. Planos atómicos de partículas de Pt₇Mo₃/C R=0.3.

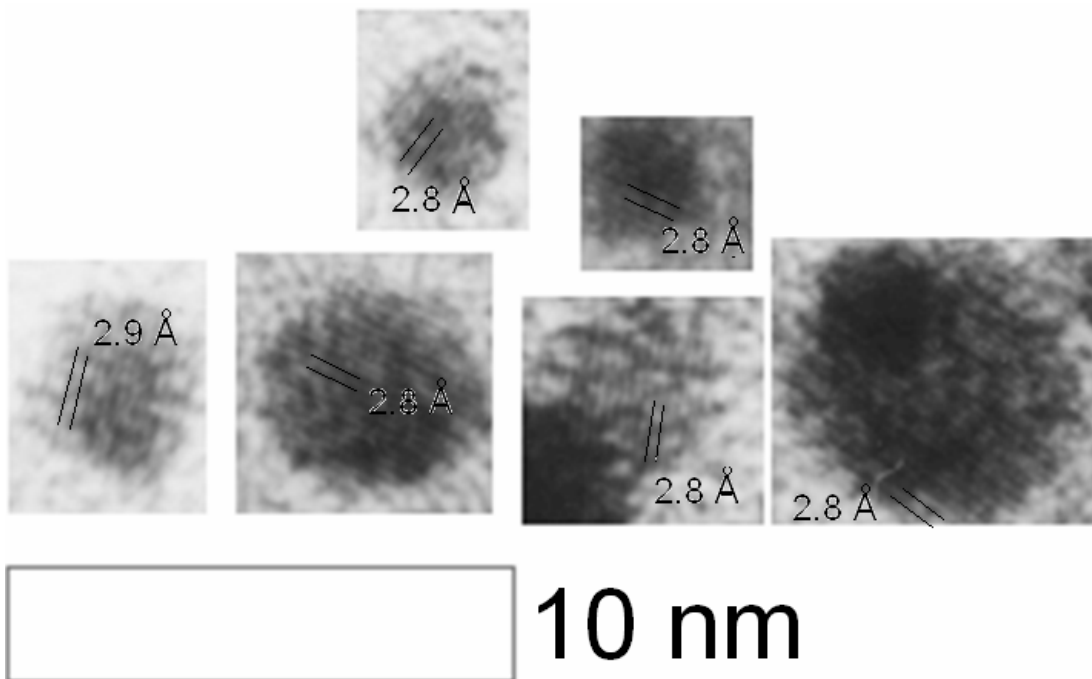


Figura III.4. HRTEM. Planos atómicos de partículas de Pt₁Mo₁/C R=0.5.

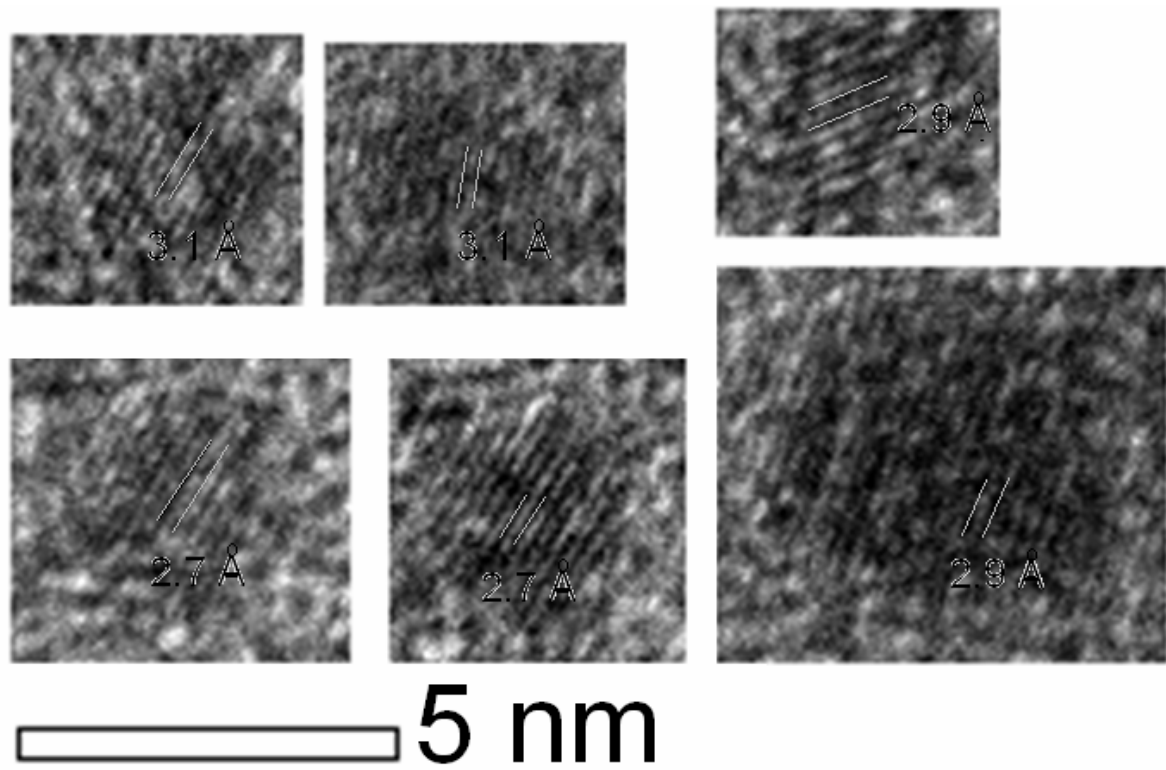


Figura III.5. HRTEM. Planos atómicos de partículas de Pt₁Mo₄/C R=0.2.

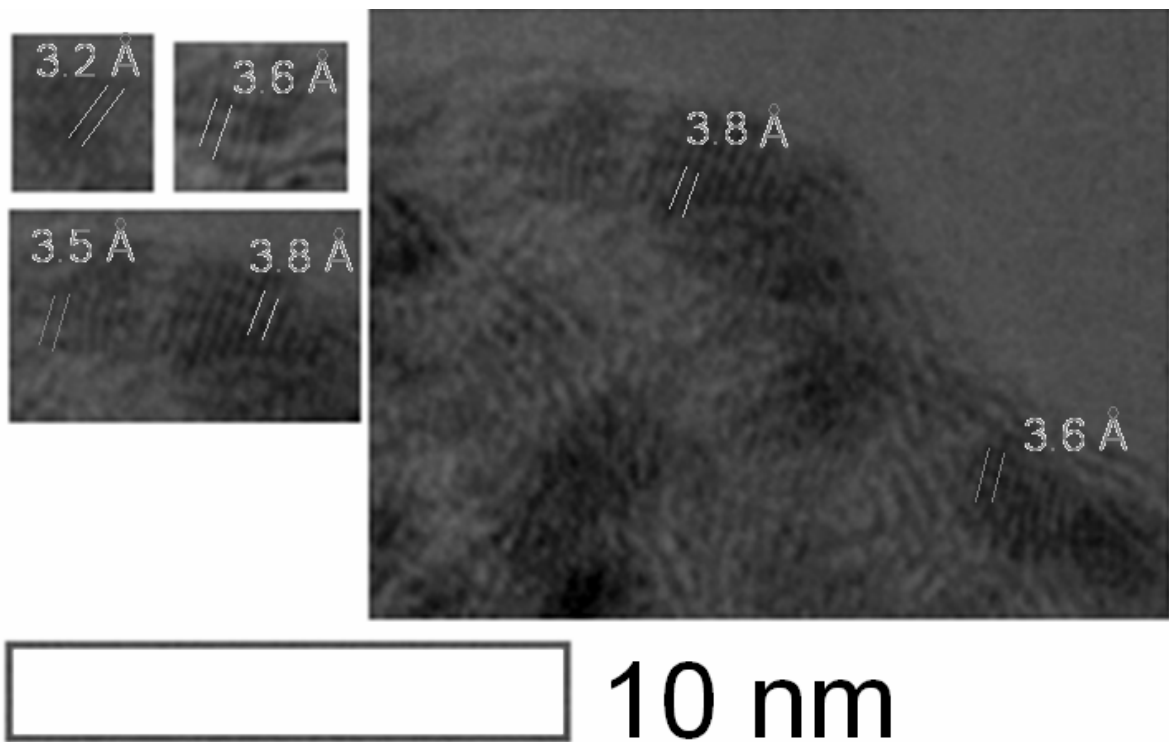


Figura III.6. HRTEM Planos atómicos de partículas de Mo/C R=1.0.

ANEXO IV

RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En el presente anexo, se muestran los resultados de los mapeos y análisis elemental en línea realizados con la técnica de SEM-EDX de la serie A-PtMo/C, B-PtMo/C y las mezclas mecánicas.

AIV.1. Materiales preparados por el método A

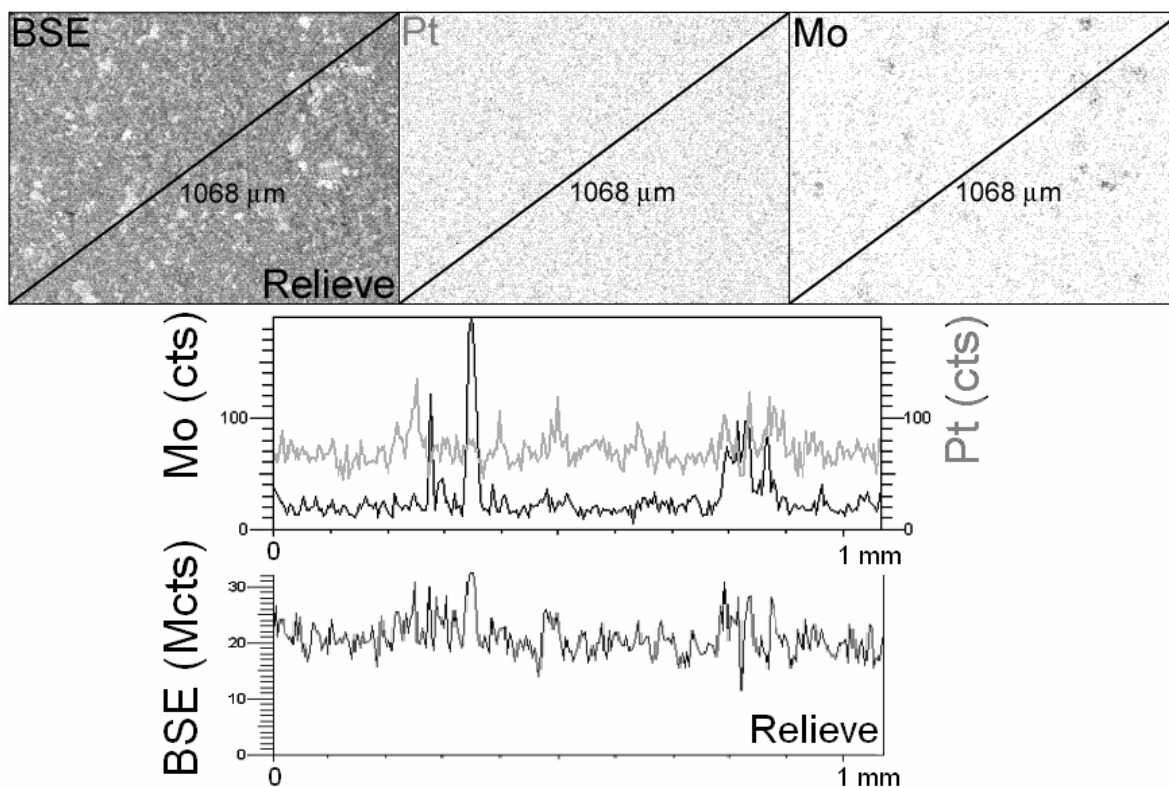


Figura AIV.1. SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para el catalizador A-Pt1Mo1/C R=0.5.

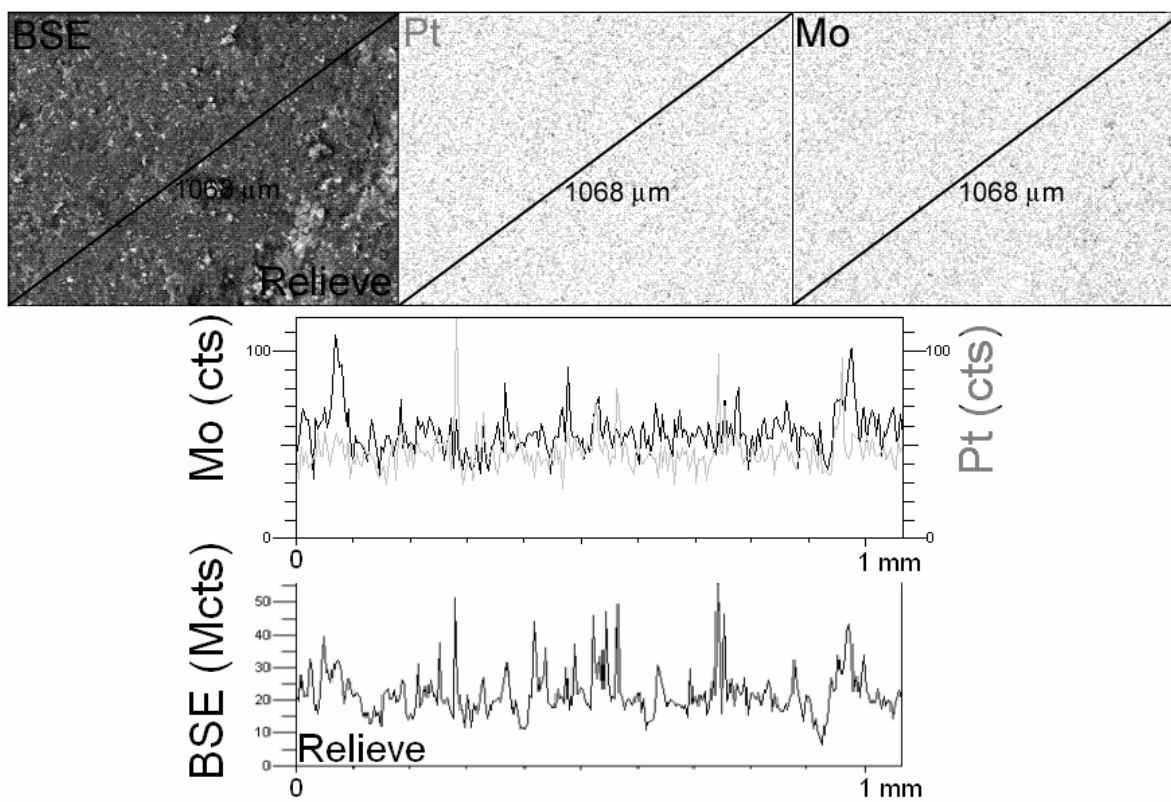


Figura AIV.2. SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para el catalizador A-Pt1Mo4/C R=0.8.

AIV.2. Mezclas mecánicas

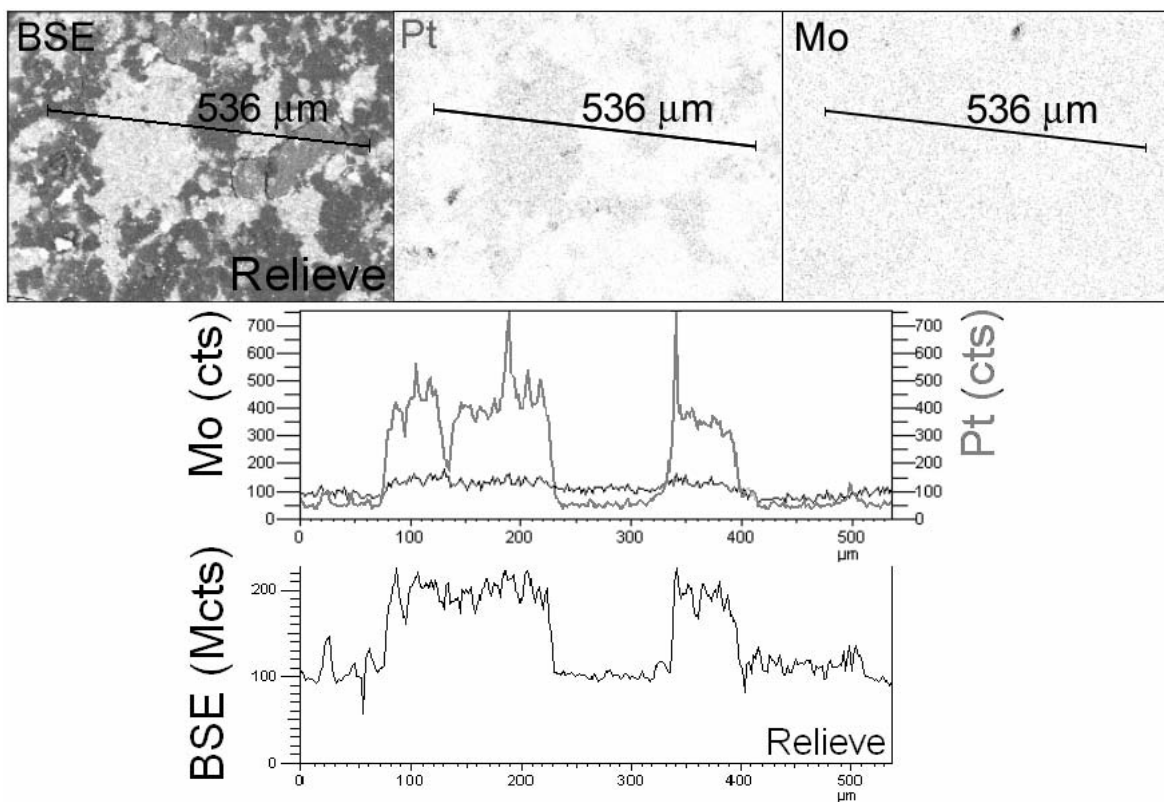


Figura AIV.3. SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para la mezcla mecánica M1 R = 0.1.

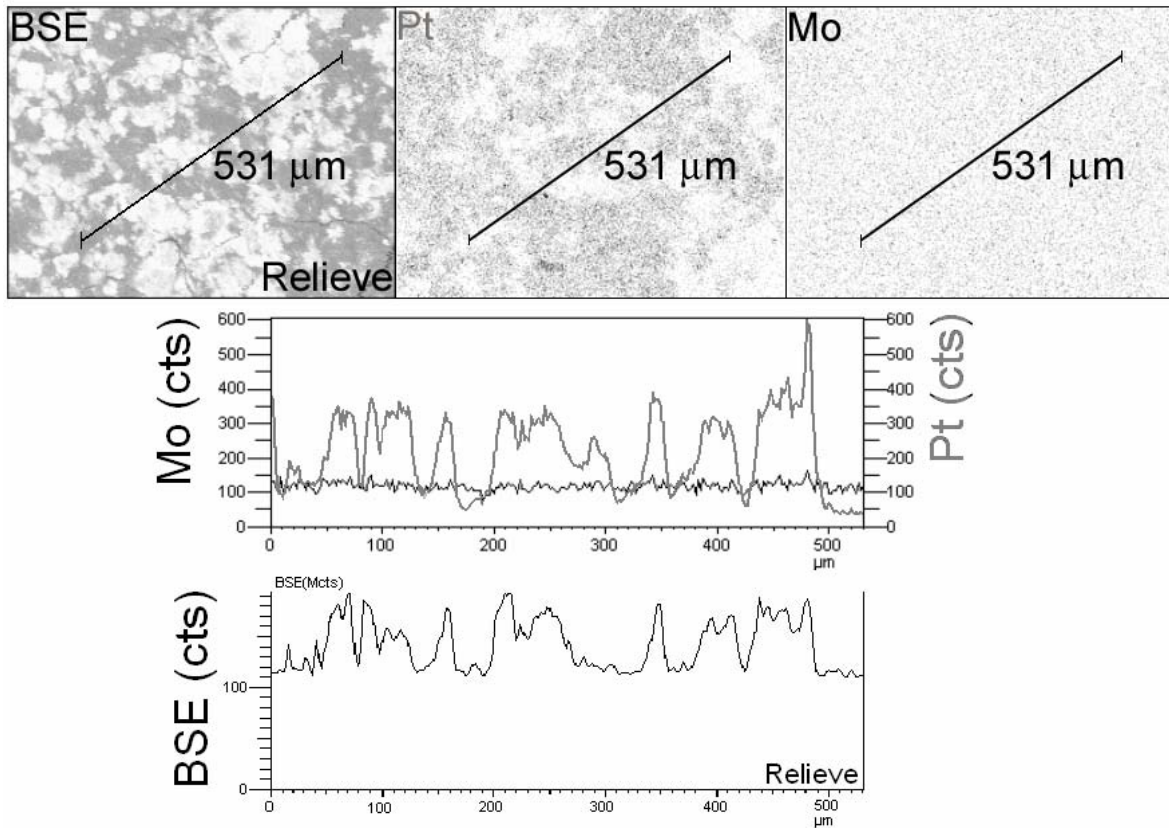


Figura AIV.4. SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para la mezcla mecánica M2 R = 0.2.

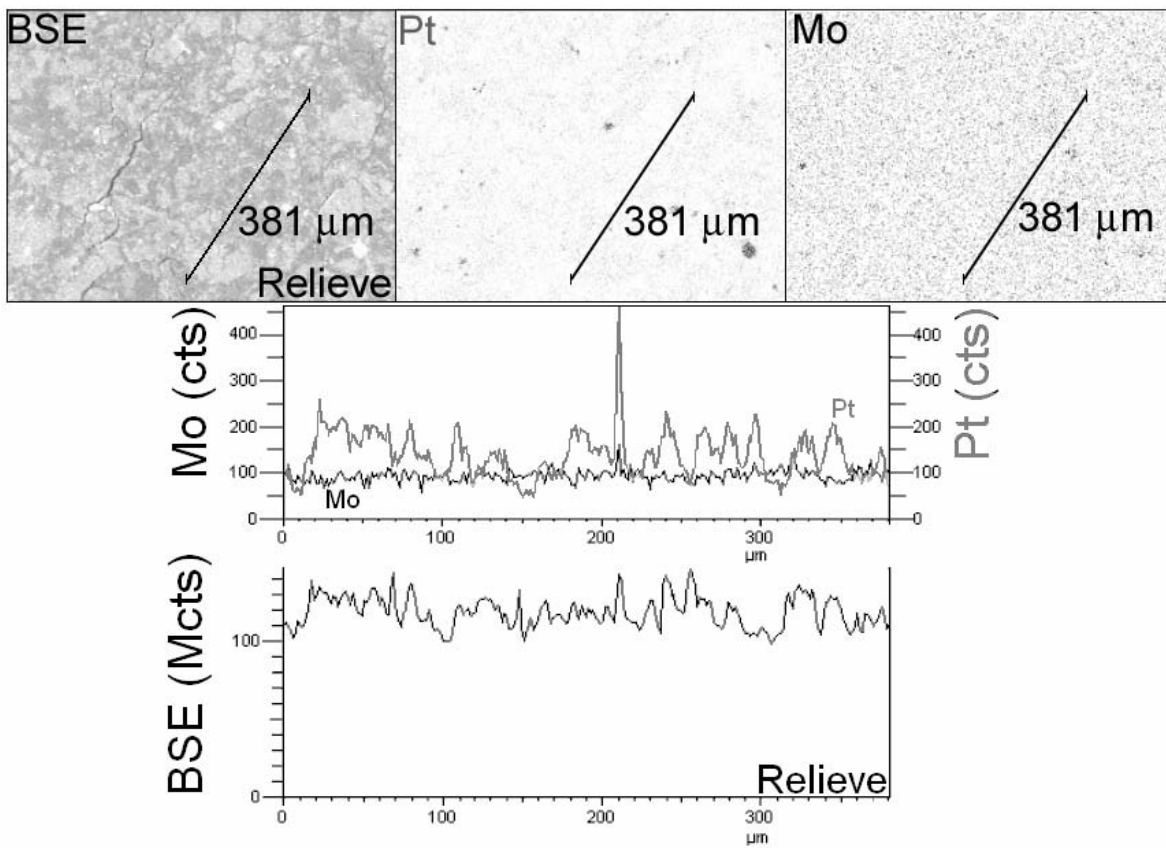


Figura AIV.5. SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para la mezcla mecánica M4 R = 0.5.

AIV.3. Materiales sintetizados por el método B

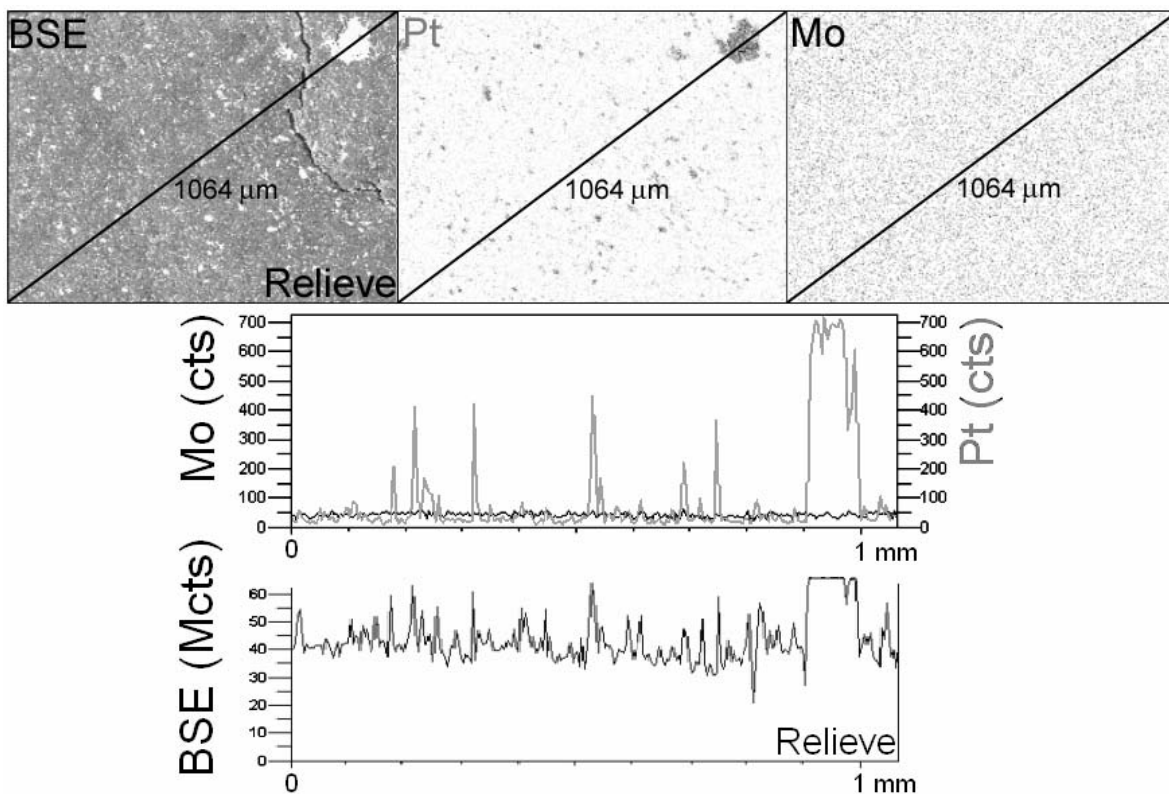
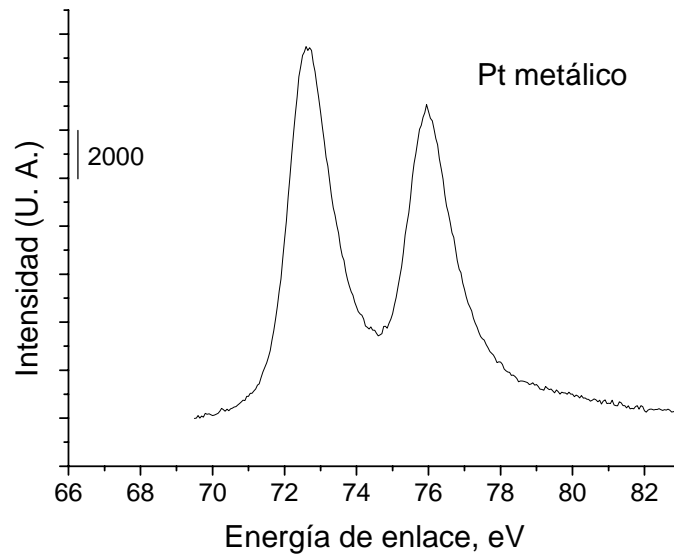


Figura AIV.6. SEM-EDX. Mapeo y análisis elemental en línea de Pt y Mo para el catalizador B-Pt1Mo1 R = 0.5.

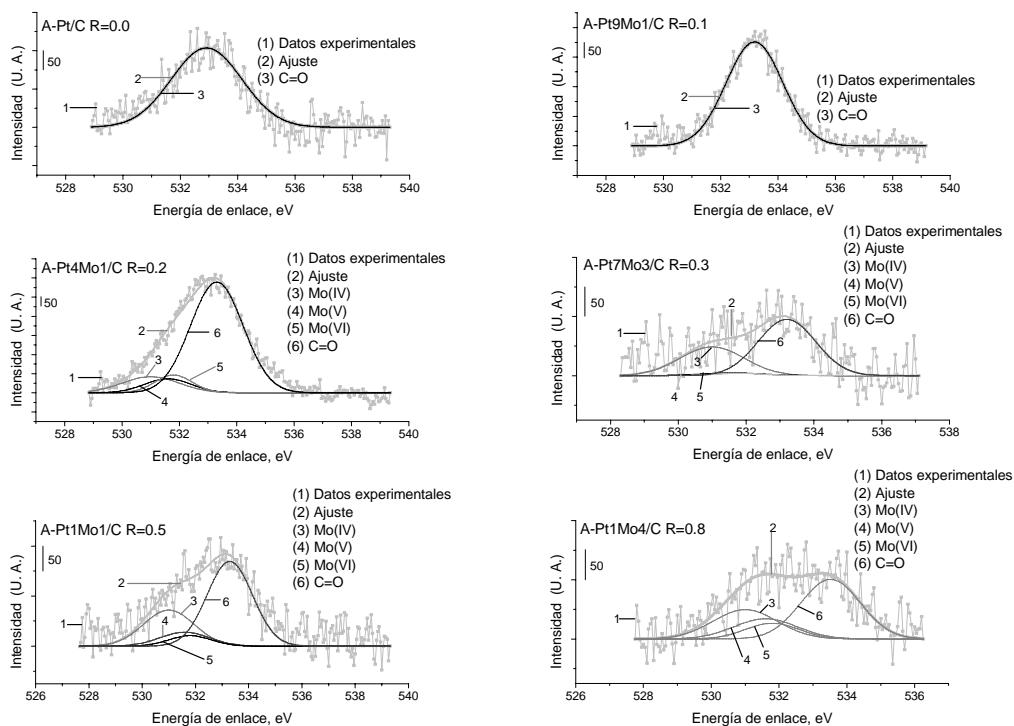
ANEXO V

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

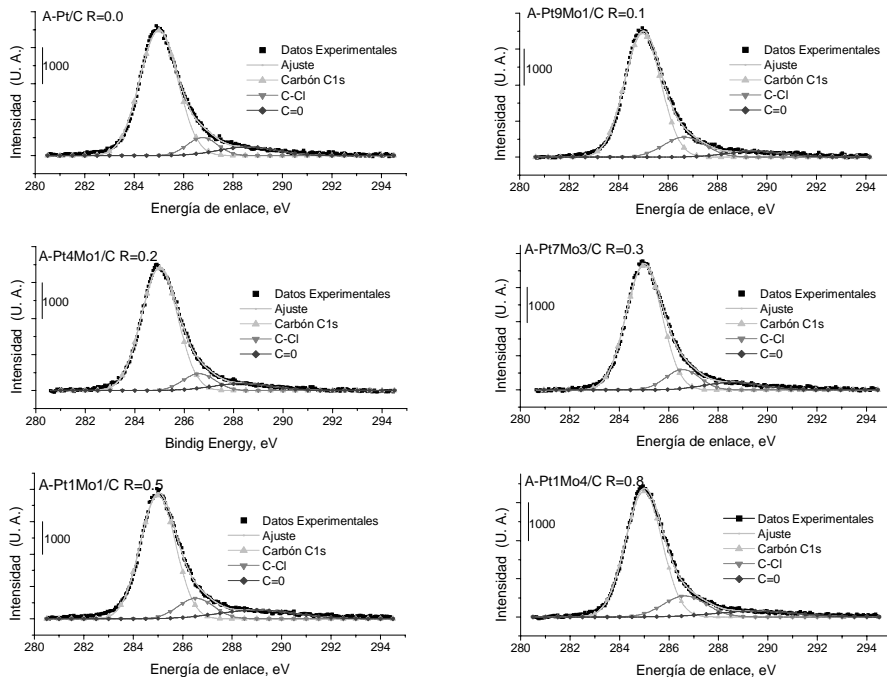
En este anexo se encuentran los resultados de XPS de alta resolución para la región de Carbono 1S, oxígeno 1S. En la tabla AV.1, se encuentran las posiciones de las distintas especies encontradas.



V.1. XPS de alta resolución para el material Pt metálico región Pt_{4f}.



V.2. XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C región O 1S



V.3. XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C región C 1S

Tabla V.1. Resultados de XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C. Especies y energía de enlace.

| Muestra | Región | Orbital | Especies | Energía de enlace, eV | FWHM | Energía de enlace, eV Doblete | FWHM | | |
|----------------|----------------|---------|----------|-----------------------|--------|-------------------------------|--------|--------|------|
| Pt/C R=0.0 | Mo | | *** | | | 75.94 | 2.62 | | |
| | Pt | 4f | Pt | 72.65 | 2.00 | | | | |
| | O | 1s | C=O | 532.92 | 2.90 | | | | |
| | C | 1s | Grafito | 285.00 | 1.81 | | | | |
| | | 1s | C-Cl | 286.76 | 1.44 | | | | |
| | | 1s | C=O | 288.59 | 2.76 | | | | |
| Pt9Mo1/C R=0.1 | Mo | | *** | | | 75.68 | 2.85 | | |
| | Pt | 4f | Pt | 72.36 | 2.00 | | | | |
| | O | 1s | C=O | 533.18 | 2.33 | | | | |
| | C | 1s | Grafito | 285.00 | 1.74 | | | | |
| | | 1s | C-Cl | 286.66 | 1.97 | | | | |
| | | 1s | C=O | 289.51 | 2.72 | | | | |
| Pt4Mo1/C R=0.2 | Mo | 3d | Mo (IV) | 229.06 | 1.20 | 232.26 | 1.30 | | |
| | | 3d | Mo (V) | 230.77 | 1.30 | | | 233.97 | 1.40 |
| | | 3d | Mo (VI) | 232.80 | 1.90 | | | | |
| | Pt | 4f | Pt | 72.54 | 2.00 | 75.95 | 2.68 | | |
| | O | 1s | Mo (IV) | 531.00 | 2.34 | | | | |
| | | 1s | Mo (V) | 531.60 | 1.93 | | | | |
| | | 1s | Mo (VI) | 531.80 | 1.53 | | | | |
| | C | 1s | C=O | 533.30 | 2.16 | | | | |
| | | 1s | Grafito | 285.00 | 1.73 | | | | |
| | | 1s | C-Cl | 286.60 | 1.52 | | | | |
| | 1s | C=O | 288.35 | 2.84 | | | | | |
| | Pt7Mo3/C R=0.3 | Mo | 3d | Mo (IV) | 229.06 | 1.60 | 232.26 | 1.71 | |
| 3d | | | Mo (V) | 230.77 | 1.47 | 233.97 | | | 1.60 |
| 3d | | | Mo (VI) | 232.80 | 1.70 | | | | |
| Pt | | 4f | Pt | 72.52 | 2.00 | 75.80 | 2.55 | | |
| O | | 1s | Mo (IV) | 531.00 | 2.23 | | | | |
| | | 1s | Mo (V) | 531.60 | 2.17 | | | | |
| | | 1s | Mo (VI) | 531.80 | 1.70 | | | | |
| C | | 1s | C=O | 533.20 | 2.00 | | | | |
| | | 1s | Grafito | 285.00 | 1.71 | | | | |
| | | 1s | C-Cl | 286.57 | 1.63 | | | | |
| 1s | | C=O | 288.60 | 2.72 | | | | | |

Tabla V.1. Resultados de XPS de alta resolución para la serie A-PtMo/C. Especies y energía de enlace.

| Muestra | Región | Orbital | Especies | Energía de enlace, eV | FWHM | Energía de enlace, eV Doblete | FWHM |
|----------------|--------|---------|----------|-----------------------|--------|-------------------------------|------|
| Pt1Mo1/C R=0.5 | Mo | 3d | Mo (IV) | 229.06 | 1.50 | 232.26 | 1.52 |
| | | 3d | Mo (V) | 230.77 | 1.69 | | 1.40 |
| | | 3d | Mo (VI) | 232.80 | 1.37 | | 2.03 |
| | Pt | 4f | Pt | 72.32 | 2.00 | 75.65 | 2.77 |
| | | O | 1s | Mo (IV) | 531.00 | | 2.24 |
| | C | O | 1s | Mo (V) | 531.60 | 2.19 | |
| | | | 1s | Mo (VI) | 531.80 | 1.86 | |
| | | | 1s | C=O | 533.29 | 2.00 | |
| | | C | 1s | Grafito | 285.00 | 1.69 | |
| | | | 1s | C-Cl | 286.54 | 1.71 | |
| 1s | | | C=O | 289.00 | 3.68 | | |
| Pt1Mo4/C R=0.8 | Mo | 3d | Mo (IV) | 229.06 | 1.52 | 232.26 | 1.79 |
| | | 3d | Mo (V) | 230.77 | 1.51 | | 1.74 |
| | | 3d | Mo (VI) | 232.80 | 2.45 | | 2.48 |
| | Pt | 4f | Pt | 72.55 | 2.00 | 75.88 | 2.51 |
| | | O | 1s | Mo (IV) | 531.02 | | 2.24 |
| | C | O | 1s | Mo (V) | 531.62 | 2.19 | |
| | | | 1s | Mo (VI) | 531.82 | 1.86 | |
| | | | 1s | C=O | 533.54 | 2.07 | |
| | | C | 1s | Grafito | 285.00 | 1.74 | |
| | | | 1s | C-Cl | 286.66 | 2.03 | |
| 1s | | | C=O | 289.54 | 3.74 | | |

ANEXO VI

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En la figura VI.1, se presenta el análisis de voltamperometría cíclica del carbón vulcan utilizado en este estudio como soporte catalítico. El estudio se realizó en el electrolito soporte (H_2SO_4 0.5M) y en una ventana de potencial que va desde la evolución de hidrógeno hasta la evolución de oxígeno. El hidrógeno puede ser adsorbido y formar enlaces covalentes con los grupos funcionales del carbón que contienen oxígeno. En estos grupos ocurre la disociación homolítica del hidrógeno molecular para formar dos protones. Es a través de estos grupos funcionales que se pueden formar puentes para que los protones puedan moverse de acuerdo a un fenómeno de difusión superficial conocido como “spillover” [1, 2]. En el barrido hacia potenciales positivos se observa un pequeño pico en 0.02 V vs ERH, posiblemente, este se deba a la desorción de hidrógeno débilmente adsorbido en el carbón. A continuación, en 0.41 V vs. ERH, existe una señal electroquímica debida a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno [3, 4]. A potenciales mayores se observa la evolución de oxígeno.

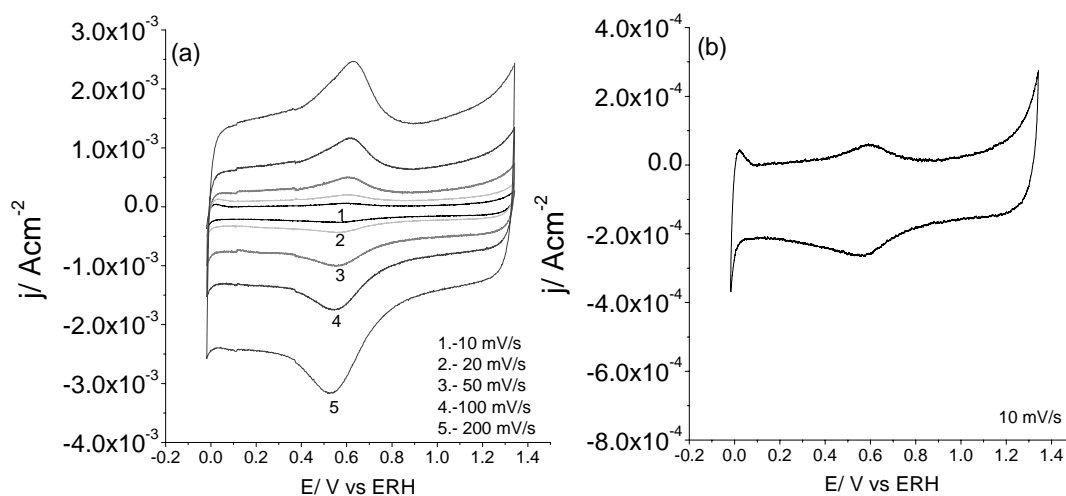


Figura VI.1. Voltamperometría cíclica de Carbón en un medio de H_2SO_4 : (a) distintas rapidezces de barrido, (b) Rapidez de barrido de 10 mV/s.

En el barrido hacia potenciales negativos, en 0.84 V vs. RHE, se puede distinguir la reducción de los grupos funcionales en la superficie del carbón [5]. A potenciales bajos, se

puede apreciar la evolución de hidrógeno. Conforme se incrementa la rapidez de barrido estos procesos se hacen más evidentes lo que demuestra su carácter capacitivo.

-
- 1.- Lueking A. D., Yang R. T., "Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage- study of the effect of carbon physicochemical properties", *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 259-268.
 - 2.- Callejas M.A., Ansón A., Benito A.M., Maser W., Fierro J.L.G., Sanjuán M.L., Martínez M.T., " Enhanced hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes by sample reduction", *Materials Science and Engineering B108* (2004) 120-123.
 - 3.- Dekanski A. , Stevanovic J., Stevanovic R., Nikolic B. Z., Jovanovic V. M, "Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation", *Carbon* 39 (2001) 1195–1205.
 - 4.- Chen J. H., Li W.Z., Wang D.Z., Yang S.X., Wen J.G., Ren Z.F., "Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors" *Carbon* 40 (2002) 1193–1197.
 - 5.- Miranda-Hernández M., Rincón M.E., González I., "Characterization of carbon–fullerene–silicone oil composite paste electrodes", *Carbon* 43 (2005) 1961–1967

APÉNDICE A. DIAGRAMAS TENSIÓN-pH

En este apéndice se muestran los diagramas Tensión-pH para los sistemas Mo-agua y Pt-agua reportados por POURBAIX Marcel, et al. [1]. Los diagramas de Pourbaix 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. En estos diagramas se muestra el área de trabajo utilizada en los experimentos electroquímicos realizados en este estudio.

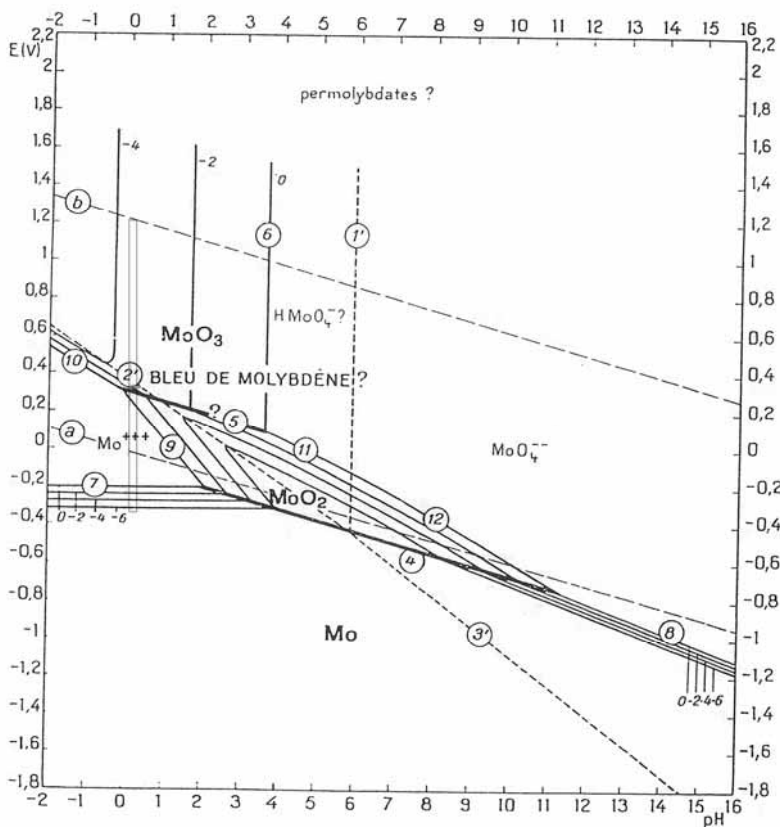


Figura A.1 Diagrama de Tensión-PH para el sistema Mo-agua.

Equilibrios propuestos en el diagrama Tensión-PH, para la región de trabajo:

| Línea | Equilibrio |
|-------|---|
| 7.- | $\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$ |
| 9.- | $\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$ |
| 5.- | $\text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| 10.- | $\text{Mo}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ |
| 2'. | $\text{Mo}^{3+} / \text{HMoO}_4^-$ |
| 3'. | $\text{Mo}^{3+} / \text{MoO}_4^{2-}$ |

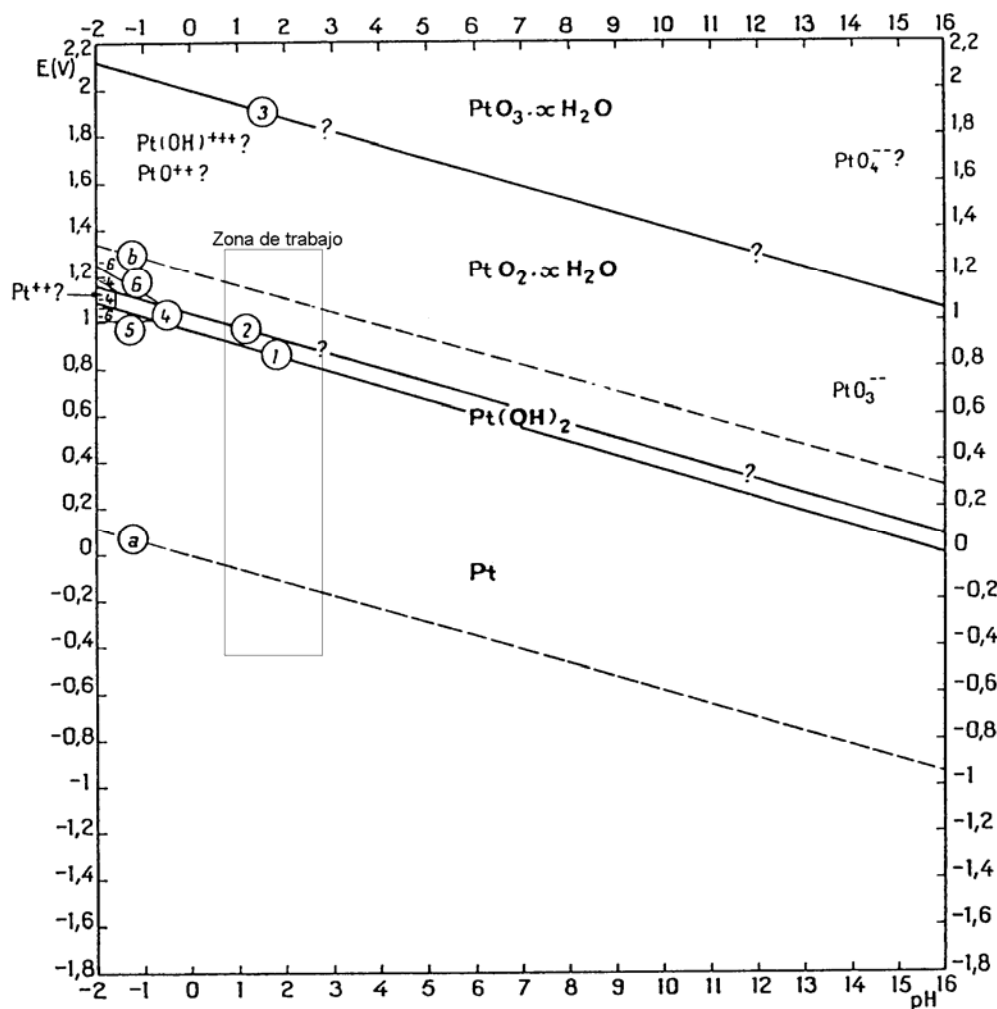


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système platine-eau, à 25°C.

Figura A.2 Diagrama de Tensión-PH para el sistema Pt-agua.

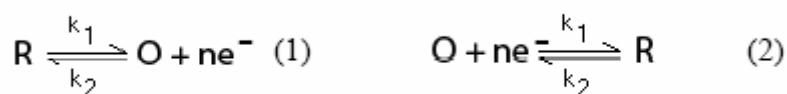
Fuente: 1.-POURBAIX Marcel, et al. Atlas D'Équilibres Electrochimiques. Gauthier-Villars & Cie, Editor París Francia, 1963.

APÉNDICE B

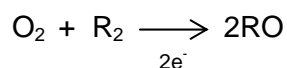
CONCEPTOS BÁSICOS DE ELECTROQUÍMICA

Reacciones electroquímicas

Una reacción electroquímica es una transformación química que involucra la transferencia de electrones desde o hacia la superficie del electrodo. La reacción es anódica, cuando se oxida una especie química por la pérdida de electrones hacia un electrodo (1), ó catódica cuando la especie química se reduce por la ganancia de electrones desde el electrodo (2).



Para que ocurra una reacción electroquímica se requiere un circuito cerrado de oxidación-reducción en donde se mantenga el equilibrio entre cargas. Para ello, se necesitan que el ánodo y el cátodo se oxiden y reduzcan en la misma proporción, exista la transferencia de electrones a través de un circuito externo que conecte ambos electrodos y una solución que permita la transferencia de iones entre los electrodos (electrolito). La reacción que ocurre en una celda electroquímica es la suma de las reacciones que ocurren de manera individual en el ánodo y en el cátodo:



La corriente que fluye a través del circuito externo está dada por:

$$i = Aj$$

j es la densidad de corriente y A es el área del electrodo. La corriente i es una medida de la velocidad de reacción en la celda. La carga q , que pasa durante un período de tiempo t , necesaria para convertir m moles de reactivo inicial a producto en una reacción que involucre la transferencia de n electrones/molécula, se puede calcular utilizando la ley de Faraday:

$$q = \int_0^t i dt = mnF$$

Cuando dos electrodos en una celda están conectados por un circuito externo, la reacción en la celda ocurrirá espontáneamente sólo si el cambio en energía libre asociada con la reacción neta de la celda es negativo, de otra manera será necesario aplicar un potencial entre ambos electrodos. Este potencial debe ser mayor que la

diferencia entre los potenciales reversibles del cátodo y el ánodo en la celda ($E_e^C - E_e^A$), calculado a partir de:

$$\Delta G = -nF(E_e^C - E_e^A)$$

Donde ΔG es el cambio en energía libre asociado con la reacción química que ocurre en la celda durante la electrólisis.

Aún cuando las condiciones de la reacción sean termodinámicamente favorables, la velocidad de la reacción dependerá de la cinética de la reacción en ambos electrodos. Para incrementar dicha velocidad, es necesario aplicar un sobrepotencial η . También es necesario aplicar energía para que los iones se muevan a través del electrolito. Entonces, el voltaje total V requerido para que ocurra un cambio químico en la celda por electrólisis está dado por:

$$V = E_e^C - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR$$

donde R es la resistencia del electrolito que hay entre ambos electrodos. Los sobrepotenciales y el término iR representan ineficiencias energéticas que siempre se deben tratar de minimizar.

En la reacción de reducción $O + n e^- \rightarrow R$, como en cualquier proceso químico, es necesario considerar la termodinámica y la cinética de la transferencia de electrones. Si el potencial de la celda electroquímica en donde se lleva a cabo la reacción es monitoreado constantemente mientras no hay flujo de corriente, el potencial eventualmente llegará al estado estacionario. Indicando que la celda se encuentra en equilibrio. Así el potencial de electrodo de trabajo estará dado por la ecuación de Nernst:

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

Donde E_e , el potencial de equilibrio se relaciona con el potencial estándar del par O/R, E^0 y las concentraciones superficiales de O y R, c_O y c_R .

Mientras no haya un flujo neto de corriente y no hay cambio químico global en la celda, debe entonces existir un equilibrio dinámico en la superficie del electrodo de trabajo que puede representarse como:

$$-\vec{j} = \vec{j} = j_o$$

donde j_o es la densidad de corriente de intercambio, \vec{j} y \overleftarrow{j} son densidades de corriente parciales, el signo negativo representa, por convención, a la corriente catódica.

Si el potencial del electrodo de trabajo se hace más negativo que el potencial en el equilibrio, sólo podrá restablecerse el equilibrio cuando la concentración de O y R hayan tomado los nuevos valores que requiere la ecuación de Nernst para el potencial que se ha aplicado, lo cual requerirá que la corriente fluya a través de la interfase electrodo/solución. Es necesaria la disminución del cociente c_O/c_R , lo cual sólo se logrará por la conversión de O a R por el paso de una corriente catódica. Por el contrario, si el potencial de electrodo de trabajo se hace más positivo que E_e , se debe observar una corriente anódica.

La magnitud de la corriente que fluye en cualquier potencial dependerá también de la cinética de la transferencia de electrones. A cualquier potencial, la densidad de corriente medida está dada por:

$$j = \vec{j} + \overleftarrow{j}$$

Estas densidades de corriente parciales son, cada una, dependientes de la constante de velocidad y de la concentración de especies electroactivas en el sitio de transferencia de electrones, por tanto:

$$\vec{j} = -nF \vec{k} c_O \quad \text{y} \quad \overleftarrow{j} = -nF \overleftarrow{k} c_R$$

Las constantes de velocidad varían con la diferencia de potencial en la superficie del electrodo durante la transferencia de electrones. Experimentalmente se observa que las constantes de velocidad varían con el potencial de acuerdo con las ecuaciones:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(-\frac{\alpha_C nF}{RT} E\right) \quad \text{y} \quad \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 \exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} E\right)$$

Donde α_A y α_C son constantes.

Para una transferencia de electrones simple, $\alpha_A + \alpha_C = 1$, por lo que uno de los coeficientes de transferencia pueden eliminarse de cualquiera de las ecuaciones. Definiendo el sobrepotencial como la desviación del potencial del equilibrio ($\eta = E - E_e$) y utilizando la definición de densidad de corriente de intercambio, $-\vec{j} = \overleftarrow{j} = j_o$ a $\eta = 0$, se llega a la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta\right) \right]$$

la ecuación fundamental de la cinética de una reacción electroquímica que muestra cómo varía la densidad de corriente con la densidad de corriente de intercambio, con el sobrepotencial y los coeficientes de transferencia. Sin embargo, experimentalmente es más común utilizar las curvas de Tafel, un caso particular de la ecuación de Butler-Volmer que permite trazar una gráfica a partir de la cual se pueden obtener las constantes cinéticas de la reacción (α_A y α_C).

A sobrepotenciales altos y positivos $\left| \overleftarrow{j} \right| \gg \left| \overrightarrow{j} \right|$ por lo tanto se puede ignorar el segundo término y obtener la densidad de corriente de la especie anódica:

$$\log I = \log I_0 + \frac{\alpha_A n F}{2.3RT} \eta$$

De manera contraria, a altos sobrepotenciales negativos $\left| \overrightarrow{j} \right| \gg \left| \overleftarrow{j} \right|$ y la densidad de corriente catódica está dada por:

$$\log -j = \log j_0 - \frac{\alpha_C n F}{2.3RT} \eta$$

En la siguiente figura se muestra la determinación experimental de las constantes cinéticas j_0 , α_C y α_A usando las ecuaciones de Tafel.

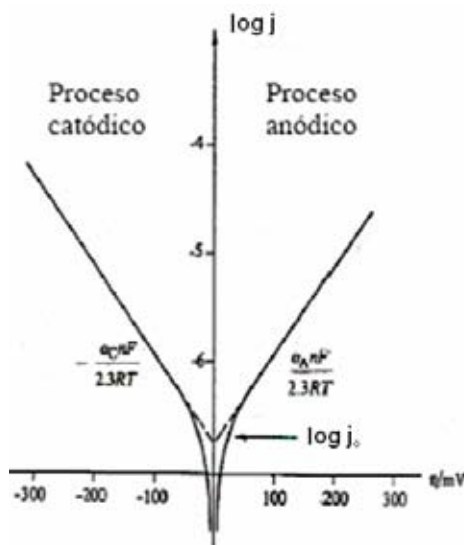


Figura B.1. Determinación experimental de la corriente de intercambio I_0 y los coeficientes de transferencia de electrones usando las ecuaciones de Tafel.

APÉNDICE C

TÉNICAS DE CARACTERIZACIÓN

C.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición de la superficie de un sólido difiere a menudo del interior del mismo. En la técnica de XPS el análisis de la composición se realiza con haces de electrones ya que sólo penetran las capas más externas de un sólido. Por ejemplo un haz de 1 keV penetra solo unos 25 Å, mientras que un haz de fotones de 1 keV puede penetrar hasta una profundidad de 1µm ó más.

En la técnica de XPS el analito es excitado por un haz de electrones y se registra la energía cinética de los electrones emitidos de él. Por tanto el espectro es una gráfica del número de electrones en función de la energía (o de la frecuencia de la longitud de onda) de los electrones emitidos. La figura C.1 muestra la representación esquemática del proceso de XPS, donde las líneas más bajas nombradas Eb, Eb' y Eb'', significan las energías de los electrones de las capas internas K y L, las tres líneas de arriba nombradas Ev representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Entonces, uno de los fotones de rayos X de energía conocida hu desplaza un electron e- de un orbital K EB. La reacción se representa por:

Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ión y A+* es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva más que A. La energía cinética del electrón emitido Ek se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón Eb se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

W es la función de trabajo del espectrómetro, un factor del entorno electrostático en el cual el electrón se mide.

Los espectrómetros de electrones constan de una fuente, una sección que contiene a la muestra, un analizador, un detector y un procesador de la señal. La presión de operación de estos instrumentos es de 10⁻¹⁰ Torr. En el analizador, el haz de electrones emitido es desviado por un campo electrostático de tal manera que los electrones se mueven siguiendo una trayectoria curva. El radio de curvatura depende de la energía cinética de los electrones y de la magnitud del campo. Variando el campo, se puede enfocar en el detector varias energías cinéticas.

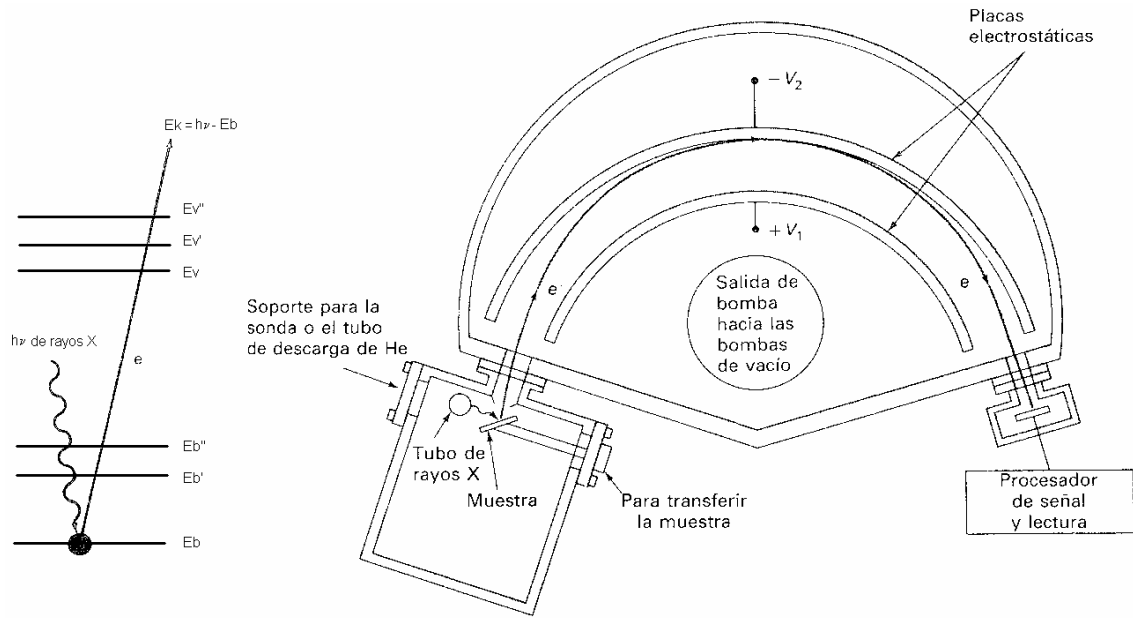


Figura C.1. Esquema de espectroscopía de fotoelectrones X (XPS)

C.2 Microscopía electrónica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido (SEM) y un análisis con microsonda de electrones, la superficie de la muestra es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones (1) barre la superficie en línea recta, (2) vuelve a la posición inicial y (3) es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área de la superficie deseada ha sido barrida. Al barrir la superficie con un haz de electrones de alta energía, se producen diversos tipos de señales incluyendo electrones retrodispersados y fluorescencia de rayos X. Estas dos señales se utilizan para generar imágenes de microscopía electrónica y realizar micro análisis de la muestra respectivamente. Es importante señalar que el haz de electrones retrodispersados tiene un diámetro mucho mayor que el haz incidente; por ejemplo para un haz incidente de 5 nm, el haz retrodispersado puede tener un diámetro de varios micrómetros. El diámetro del haz retrodispersado es uno de los factores que limitan la resolución de los microscopios electrónicos de barrido.

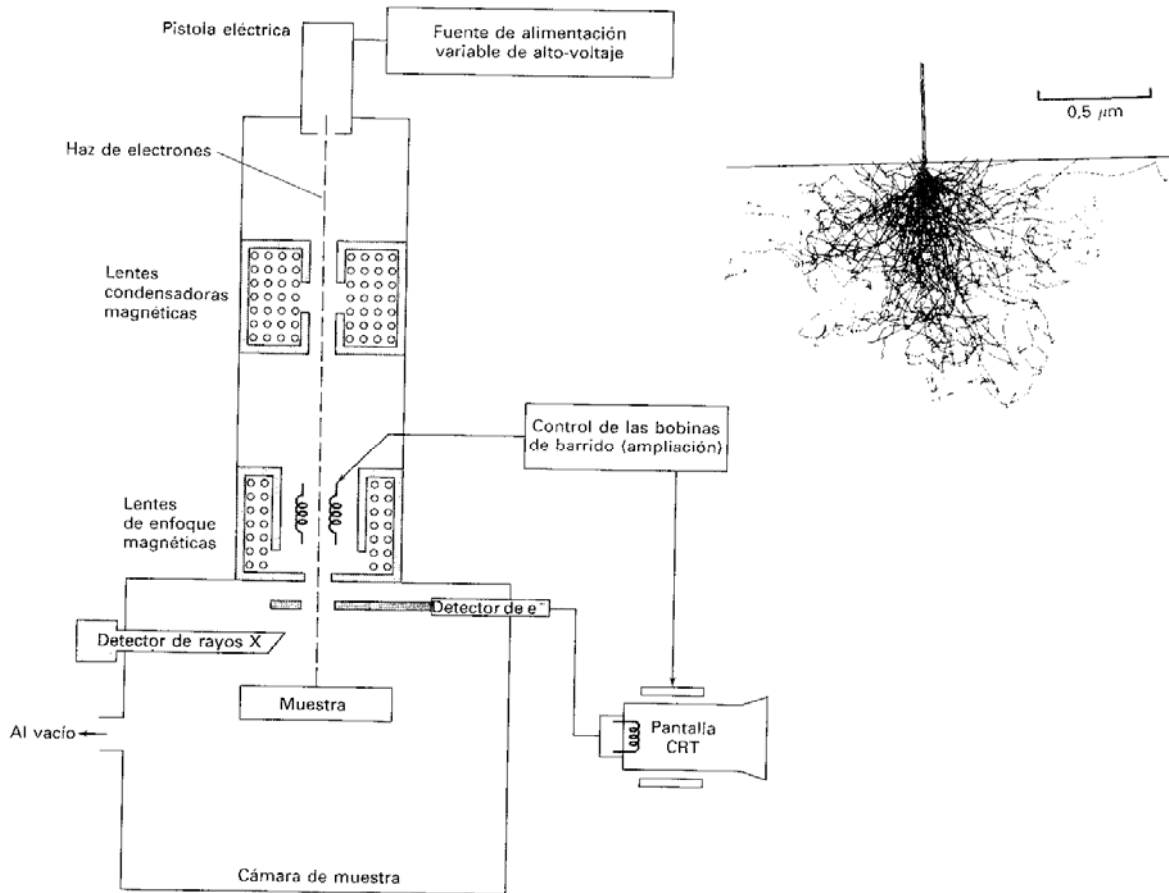


Figura C2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (figura C3) fue el primer microscopio electrónico. El TEM produce imágenes electrónicas transmitidas de una muestra, aumentado de 100 a aproximadamente 500 000 veces, y con una 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 las 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.

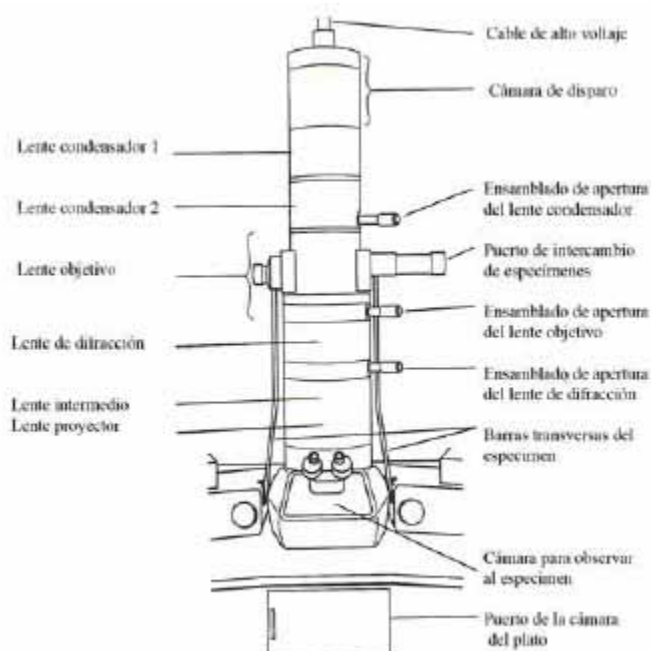


Figura C3. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

C.3 Voltamperometría cíclica

Los experimentos de voltamperometría cíclica consisten en la variación del potencial desde E1 hasta E2 de manera constante en un tiempo determinado, seguido por la inversión del barrido de E2 hacia E1 (figura C.4). En este experimento se obtiene la densidad de corriente ($j = \text{corriente/unidad de área}$) en función del potencial aplicado. Usualmente se utilizan diferentes rapidezces de barrido, desde unos cuantos mV/s hasta cientos de V/s. Esta técnica permite el estudio rápido de los pares redox involucrados en las reacciones electroquímicas, procesos de adsorción y desorción, procesos reversibles e irreversibles. Estas capacidades hacen que la voltamperometría cíclica se utilice frecuentemente cuando se estudia un sistema electroquímica por primera vez.

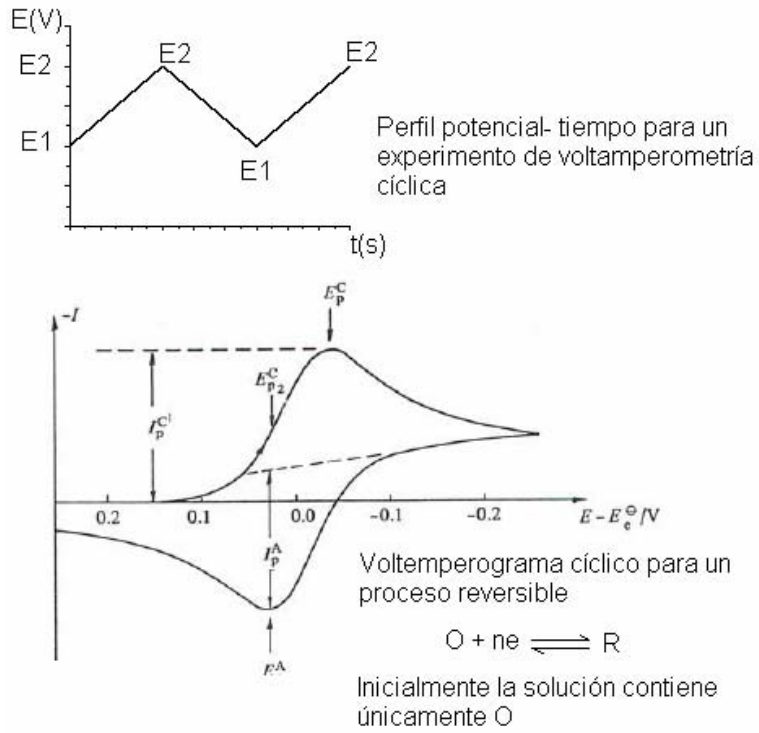


Figura C.4. Esquema de una voltamperometría cíclica.

Referencias bibliográficas

Skoog D. A., Leary J. J. "Análisis instrumental", 4ta edición, Ed. Mc Graw Hill, México, 2000.