



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA
DE NANOPARTÍCULAS COLOIDES DE Pt-Ru**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)

P R E S E N T A :

FIS. ORLANDO HERNÁNDEZ CRISTÓBAL

DIRECTOR DE TESIS

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SANCHEZ

TEMIXCO, MOR., SEPTIEMBRE DE 2006.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Sebastian Pathiyamatton Joseph
Secretario: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez
Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu
1er. Suplente: Dr. Fernando Alvarez Ramírez
2do. Suplente: Dr. Jesús Angel Arenas Alatorre

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGÍA-UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ

FIRMA

DEDICATORIA

A mi familia, con profundo amor y cariño.

En especial a mi padre, Prof. Sebastián Hernández González, por su apoyo,
comprensión y sus valiosos consejos.

A mi madre, Profa. Josefina Cristóbal Cruz, por su gran amor que siempre me
inspira a seguir adelante.

A mis hermanos Liliana y Homero, por estar siempre conmigo.

A Lizbeth, quien me ha dado todo su apoyo y cariño.

...a mis grandes amigos, con quienes he compartido etapas inolvidables.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ingeniería y al Centro de Investigación en Energía.

A cada uno de los sinodales, a los que agradezco mucho la revisión y comentarios hechas a este trabajo, principalmente al Dr. Fernando Alvarez Ramírez por su paciencia y participación en la simulación realizada, a la Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Jesús A. Arenas Alatorre, Dr. Sergio Gamboa Sánchez y al Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, gracias por su apoyo para la elaboración y revisión de esta tesis.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al proyecto 45866-Y, por el cual fue posible la adquisición del equipo y materiales para llevar a cabo este trabajo.

Al Dr. Nair Karunakaran y al Dr. Sergio Cuevas por transmitirme con devoción sus conocimientos.

A Francisco Ginez y a su esposa Adriana García por su apoyo en el laboratorio.

A mis amigos que conocí durante la maestría, gracias por su apoyo y amistad incondicional.

Al Posgrado en Ciencias e Ingeniería en Materiales, que me permite continuar con mis estudios de doctorado.

Orlando Hernández Cristóbal
Septiembre de 2006

ÍNDICE

RESUMEN.....	I
INTRODUCCIÓN.....	III

Capítulo 1 GENERALIDADES

1.1 Nanotecnología.....	1
1.2 Propiedades físicas de las nanopartículas.....	2
1.2.1 Estructura electrónica.....	2
1.2.2 Estructura atómica y geometría.....	5
1.3 Propiedades químicas de la nanopartículas.....	7
1.3.1 Catálisis.....	8
1.3.2 Área superficial.....	8
1.4 Nanopartículas bimetálicas.....	9
1.4.1 Catalizadores basados en Pt-Ru.....	10

Capítulo 2 CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1 Técnicas de caracterización.....	13
2.2 Microscopia electrónica de transmisión.....	13
2.3 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.....	15
2.4 Electrocatálisis.....	16
2.4.1 Reacciones químicas y electroquímicas.....	16
2.4.2 Procesos que participan en una reacción electroquímica.....	18
2.4.3 Ecuaciones fundamentales de la cinética del electrodo.....	19
2.4.3.1 La ecuación de Tafel.....	19
2.4.3.2 Actividad catalítica: Importancia de i_0 y b	21
2.4.3.3 Transporte de masa.....	22
2.4.3.4 Proceso de difusión.....	23
2.4.3.5 Electrodo de disco rotatorio.....	25

Capítulo 3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1	Proceso de síntesis.....	28
3.2	Caracterización estructural.....	30
3.2.1	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.....	31
3.2.2	Microscopía electrónica de transmisión.....	33
3.2.1.1	Baja magnificación.....	33
3.2.1.2	Microscopía electrónica de alta resolución.....	35
3.2.1.3	Distancias interplanares.....	35
3.3	Caracterización electroquímica.....	40
3.3.1	Evaluación de los parámetros cinéticos del Pt-Ru 1:1 coloide.....	41
3.3.1.1	Voltametría cíclica.....	44
3.3.1.2	Voltametría lineal.....	46

Capítulo 4 CONCLUSIONES

4.1	Conclusiones generales.....	50
------------	------------------------------------	-----------

REFERENCIAS.....	53
-------------------------	-----------

RESUMEN

En este trabajo se caracterizaron nanopartículas bimetálicas coloides de Pt-Ru [1:1] obtenidas por el método de reducción química. La caracterización estructural fue hecha mediante la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM), contraste Z, espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HREM), así como el uso de métodos computacionales para un entendimiento más amplio de la distribución de distancias interplanares obtenidas. La caracterización mediante EDS y contraste Z revelaron la formación de nanopartículas bimetálicas con un tamaño promedio de 2.292 nm. Para ir en mas detalle en la estructura, se realizó HREM y se midieron sistemáticamente las distancias interplanares en un conjunto de 50 nanopartículas; la distribución de las distancias interplanares realizadas con el programa GATAN y la simulación de rayos X sobre celdas periódicas de 32 átomos permitieron dar una explicación sobre los posibles arreglos atómicos de las nanopartículas, encontrando una tendencia por la formación de nanopartículas con altos contenidos de Pt y por consiguiente bajos contenidos en porcentaje atómico de Ru.

Por otro lado, el estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno se realizó con la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR) con la cual se obtuvieron los parámetros cinéticos los cuales dan información sobre la actividad catalítica del material. Los resultados obtenidos mediante la voltametría cíclica permitieron observar cualitativamente una tolerancia al CO en la reacción de oxidación de metanol (CH_3OH). Para el caso de voltametría lineal, se observó una disminución en la corriente para velocidades de revolución mayores de 600 rpm, este efecto se atribuyó a efectos de solvatación en el material. En general, los valores de los parámetros cinéticos obtenidos de

la caracterización electroquímica están dentro del rango de los reportados en sistemas de platino, por lo que se puede considerar que nanopartículas coloides de Pt-Ru pueden ser utilizados para su aplicación en la reacción de oxidación de metanol en celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, las celdas de combustible han recibido enorme atención de instituciones de investigación y compañías como nuevos sistemas de conversión de energía eléctrica. El desarrollo de las celdas de combustible ha estado limitado por factores económicos, la baja eficiencia de operación y el alto costo de los catalizadores que lo componen. A principios del siglo XX, con el incremento del uso de la energía eléctrica, la conversión de energía química en eléctrica adquirió mucha importancia; la primera aplicación exitosa de las celdas de combustible fue en la tecnología espacial.

Uno de los principales factores que ha impulsado el desarrollo de las celdas de combustible son las consecuencias ambientales debido al uso de combustibles fósiles para la generación de electricidad y para la propulsión de automóviles. El uso de combustibles fósiles libera contaminantes que se suspenden en el aire contribuyendo al efecto invernadero y afectando a la salud humana principalmente en zonas urbanas. Las celdas de combustible, gracias a sus altas eficiencias contribuyen a la reducción de emisión de contaminantes. Existen varios tipos de celdas de combustible las cuales se clasifican por su electrolito: ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés), alcalinas (AFC), carbonatos fundidos (MCFC), óxido sólido (SOFC) y de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), metanol directo (DMFC), las de zinc-aire (ZAFC) y las de cerámica protónica (PCFC).

Para aplicaciones de baja temperatura, las celdas de combustible más eficientes son las del tipo PEM; las DMFC poseen la más alta eficiencia en este tipo de celdas. El funcionamiento de las DMFC está basado en el oxígeno tomado del aire que se reduce en el cátodo y el metanol como combustible que se oxida en el ánodo de la celda. Las DMFC ofrecen una atractiva manera de conversión de energía química a energía eléctrica para

aplicaciones de muy pequeña a mediana potencia, tal como teléfonos celulares, computadoras portátiles, automóviles, etc [1].

De los diversos combustibles que pueden ser oxidados en un ánodo, el metanol (CH_3OH) es el que ha despertado mayor interés científico, debido a su alta electroactividad y por ser el combustible líquido más económico generado en el ámbito industrial. En la Figura 1.1 se muestran los componentes de una DMFC en donde el metanol es suministrado en fase líquida.

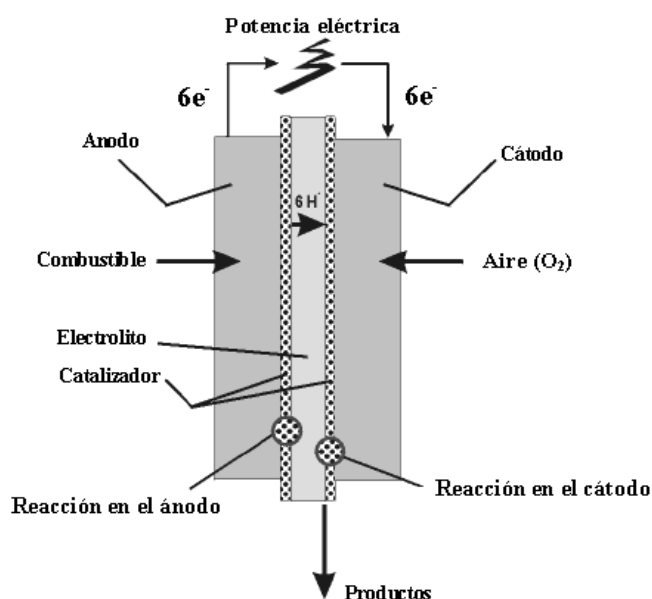
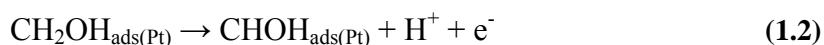
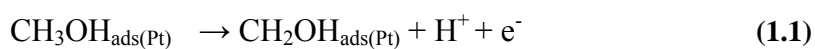
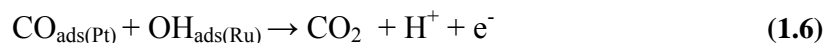
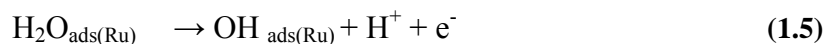
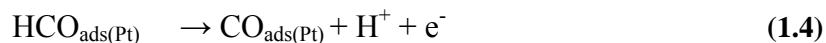
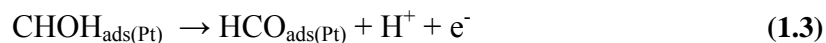


Figura 1.1 Esquema de los componentes de una celda de combustible de metanol directo [3].

Las reacciones químicas [2] que se llevan a cabo en la DMFC se muestran en las ecuaciones 1.1. La ecuación 1.4 describe el proceso de electro-oxidación de metanol, la cual produce la formación de intermediarios como el monóxido de carbono (CO) que se puede adsorber en la superficie del catalizador (platino) bloqueando sus sitios activos.





Por este motivo es necesario utilizar en el ánodo catalizadores que no solamente sean efectivos para la oxidación de CH_3OH , sino también resistentes al envenenamiento de los intermediarios. La generación de CO durante la reacción química es la principal causa de envenenamiento del sistema, ya que se adsorbe en las caras activas [4-6] del Pt principalmente en las caras (111). En estudios posteriores se encontró que la actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol podía aumentar utilizando platino y algún otro metal como rutenio o estaño [7-8]; los catalizadores basados en Pt-Ru mostraron tener una mejor actividad para la reacción de oxidación de metanol y tolerancia al CO [9-10] manteniendo estables sus propiedades catalíticas. La búsqueda de materiales que tuvieran alta actividad catalítica condujo a la investigación en materiales nanoestructurados [11], lo cual trajo consigo una serie de investigaciones sobre la estructura y contenido atómico de los catalizadores nanoestructurados. Las investigaciones indican que la actividad catalítica de Pt-Ru depende de su composición y estructura [12-13] tal como lo muestra el trabajo de Kim y colaboradores; mediante difracción de rayos X (XRD) observaron una transición de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt a la estructura de empacamiento hexagonal compacto (hcp) conforme el porcentaje de Ru aumentaba, mostrando un cambio de fase gradual entre el 32 y 58 % de Ru, observando en este intervalo las dos fases. Los resultados de la caracterización electroquímica para electrodos de Pt-Ru mostraron una máxima actividad catalítica en el intervalo de 40 a 60 % de

contenido Ru; es decir, los electrodos de Pt-Ru mostraron una excelente actividad catalítica cuando se tenían mezcladas las dos fases.

Hasta ahora se han caracterizado nanoparticulas de Pt-Ru soportado en carbón [14-15] mediante la técnica de rayos X, en la que se evidencia la presencia de cúmulos bimetálicos compuestos de Pt-Ru en una concentración 1:1. Sin embargo, la búsqueda del catalizador que cuente con las propiedades óptimas sigue siendo un amplio tema de investigación; se necesita investigar cual es el contenido atómico necesario de Pt y Ru así como la influencia del tamaño, estructura, morfología de las nanoparticulas y soporte sobre el que se va a depositar. Una herramienta indispensable para este tipo de análisis es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HREM), que permite estudiar con más detalle las propiedades estructurales y morfológicas de las nanopartículas.

El presente trabajo está enfocado a la caracterización estructural de nanopartículas coloides de Pt-Ru 1:1 sintetizadas mediante reducción de sus sales correspondientes (ver sección 3.1) así como la respuesta electroquímica de estas partículas para la reacción de oxidación de metanol. Se hace una predicción del contenido atómico de las nanoparticulas mediante la medición de las distancias interplanares en imágenes obtenidas por HREM. La presente tesis fue estructurada de la siguiente manera: En el Capítulo 1, se hace una introducción teórica sobre la física de las nanopartículas así como las propiedades electrónicas, estructurales y morfológicas que estas presentan. En el Capítulo 2, se describen las técnicas de caracterización estructural y conceptos electroquímicos. En el Capítulo 3 se presenta un análisis estructural de las nanoparticulas de Pt-Ru mediante la medición de distancias interplanares de las imágenes obtenidas por HREM. Con este estudio se muestra que es posible formar nanopartículas bimetálicas a partir de la técnica de síntesis utilizada. Así mismo fue posible hacer una aproximación teórica del contenido

atómico en las nanopartículas. Finalmente se llevó a cabo un estudio electroquímico utilizando la técnica de disco rotatorio (EDR) [16] y a partir de los datos obtenidos se calcularon los parámetros cinéticos que describen la actividad catalítica del material. Al final del trabajo se presentan las conclusiones generales de la presente investigación.

Capítulo 1

GENERALIDADES

1.1 Nanotecnología

El estudio y caracterización de catalizadores nanoestructurados es una de las áreas importantes de investigación de la nanotecnología. La nanotecnología es el diseño, construcción y utilización de estructuras en la escala nanométrica. Tales estructuras presentan novedosas propiedades físicas y químicas, que se han atribuido principalmente al tamaño limitado de las partículas, efecto que es denominado efecto cuántico de tamaño [17]. Se ha encontrado que en el rango de 1-100 nm las nanopartículas presentan propiedades catalíticas, electrónicas, magnéticas y ópticas diferentes de cuando estas están en bulto (estado másico volumétrico), esto ha conducido a nuevas aplicaciones tecnológicas así como nuevos retos dentro de la investigación de materiales [18]. Una de las propiedades que ha tenido gran impacto dentro de la industria son las propiedades catalíticas que entre otras aplicaciones han impulsado el desarrollo de las celdas de combustible. Las partículas de platino en estado coloide con tamaños menores de 10 nm ofrecen una mejor eficiencia catalítica [19] que la superficie de platino en bulto, por esta razón las nanopartículas de Platino están siendo investigadas como catalizadores en celdas de combustible tipo PEM y DMFC. Los experimentos indican que los efectos debidos a la reducción del tamaño se agudizan más cuando las partículas tienen diámetros menores de 10 nm [20]. Uno de los efectos más evidentes son las morfologías inusuales que las nanopartículas presentan como

lo son las cuboctaedrales, decaedrales e icosaedrales [21]. A continuación se da una descripción más amplia de las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas.

1.2 Propiedades físicas de las nanopartículas

Muchas de las propiedades físicas son influenciadas por el efecto cuántico de tamaño, tales cambios se observan en las propiedades electrónicas, estructurales, térmicas, mecánicas, magnéticas y ópticas. En el área de catálisis, las propiedades más relevantes son las electrónicas, estructurales y morfológicas, pues estas son principalmente las variables que pueden determinar de manera directa las propiedades catalíticas de las nanopartículas.

1.2.1 Estructura electrónica

Las nanopartículas son un estado de la materia en donde se tienen propiedades diferentes de las moléculas o del material en bulto. Los cambios en los niveles de energía dan como resultado características interesantes como tensión, superficies activas y cambios en la brecha de energía los cuales repercuten directamente en la actividad catalítica del material.

En una red atómica, los niveles de energía de los átomos están separados por bandas de energía; el número de niveles de energía en un intervalo de energía se denomina densidad de estados. Para un metal, la banda de conducción no está totalmente llena; para un semiconductor la banda de valencia está llena con una separación de 0.5 a 3 eV entre ésta y la banda de conducción que está casi llena, ésta es la brecha de energía. Cuando un metal es reducido al nivel que sólo contiene unos cuantos cientos de átomos, la densidad de estados en la banda de conducción cambia considerablemente. La densidad continua de estados en la banda es ahora un conjunto de niveles discretos de energía. Los cambios en la

estructura electrónica del bulto formada por pequeños cúmulos menores de 15 átomos, se muestran en la Figura 1.2. En esta situación, los niveles de energía se pueden modelar

CAMBIO EN LOS NIVELES DE ENERGIA
DE LA BANDA DE VALENCIA CON EL TAMAÑO

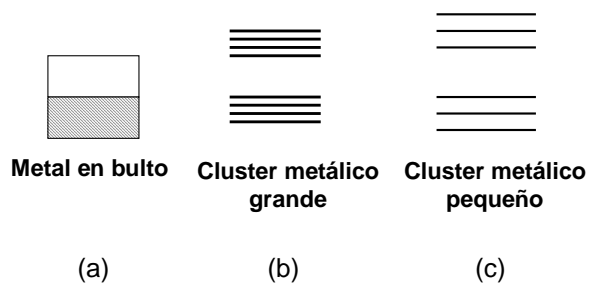


Figura 1.2.- Representación esquemática del cambio en los niveles de energía de un metal cuando el número de átomos es reducido. En (a) se muestra la banda de valencia de un metal, (b) Cúmulo metálico de 100 átomos mostrando un crecimiento en el espaciamiento en la brecha de energía y (c) Cúmulo del metal conteniendo menos de 100 átomos.

mediante el tratamiento cuántico de una partícula en una caja. La brecha de energía entre la banda de conducción y de valencia es de fundamental importancia para las propiedades de los sólidos; todo cambio en la brecha de energía puede alterar significativamente las propiedades fisicoquímicas del material. Por lo tanto, en la escala nanométrica es indispensable tomar en cuenta todas estas características. Para el caso particular del cobre, Sattler [22] demostró que la brecha de energía depende del número de átomos. En la Figura 1.3 se observa la modificación en la brecha de energía cuando un cúmulo contiene menos de 100 átomos de cobre, obsérvese que existe una variación muy pronunciada de la brecha de energía cuando se tienen cúmulos atómicos muy pequeños alcanzando la brecha un valor máximo de 2 eV en cúmulos de 8 átomos.

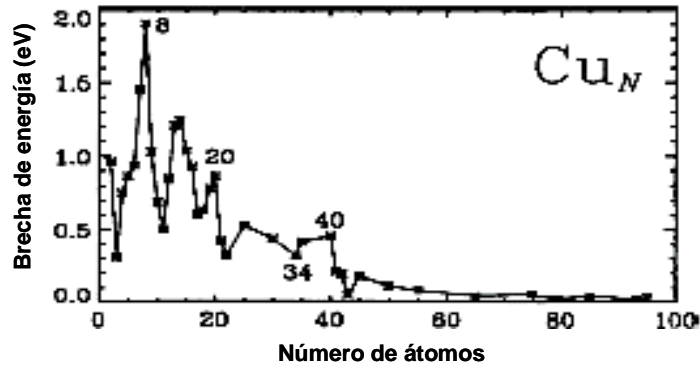


Figura 1.3 Dependencia de la brecha de energía en función del número de átomos en el cúmulo [22].

Uno de los trabajos más sobresalientes que se realizaron mediante un análisis teórico de las propiedades electrónicas de partículas metálicas “*finas*” fue el publicado por Kubo y colaboradores [23], el cual se desarrolló de la siguiente manera. En el modelo del electrón libre, la energía de Fermi E_F (ecuación 1.7) depende solamente de la densidad de electrones n

$$E_F = \hbar^2 \left(\frac{2\pi n}{m} \right)^{2/3} \quad (1.7)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π ($\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Js}$) y m es la masa del electrón ($m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$), es decir, E_F es independiente del tamaño de la partícula. Pero cuando se tienen tamaños de partícula muy pequeños (del orden de nanómetros) existen muy pocos electrones de conducción tal que el número de estados llenos en $T = 0K$ también es pequeño, entonces el espaciamiento δ entre estados de energía se incrementa a medida que volumen V de la partícula disminuye de acuerdo a la ecuación 1.8.

$$\delta \approx \frac{1}{V} \approx \frac{1}{d^3} \quad (1.8)$$

o más precisamente:

$$\delta = \frac{4 E_F}{3 N} \quad (1.9)$$

donde N es el número de átomos en la partícula. De acuerdo al criterio de Kubo, los efectos de tamaño requieren que el espaciamiento entre los niveles de energía sea mayor que la energía térmica a temperatura ambiente, esto es $\delta > K_B T = 0.025 \text{ eV}$ donde K_B es la constante de Boltzmann ($K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). Para partículas metálicas como el oro este criterio se cumple si el número de átomos es menor que 400, lo cual sucede en tamaños de alrededor de 2.5 nm, como se puede observar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Numero de átomos en nanopartículas metálicas con estructura fcc.

Capas de átomos	Diámetro (nm)	Número de átomos en la superficie N_{Sup}	Número total de átomos N_T	Porcentaje de átomos en la superficie
1	0.277	1	1	100
2	0.832	12	13	92.30
3	1.387	42	55	76.36
4	1.942	92	147	62.58
5	2.497	162	309	52.42
6	3.052	252	561	44.91
7	3.607	362	923	39.21
8	4.161	492	1415	34.77
9	4.716	642	2057	31.21

1.2.2 Estructura cristalina y geometría

Otras propiedades interesantes son la estructura cristalina y la forma geométrica que adquieren las nanoestructuras ya que pueden ser de diversos tipos y no corresponden al sólido en bulto.

La nanopartícula teórica más pequeña para una estructura fcc y hcp está constituida por 13 átomos (Figura 1.4), si otra capa de átomos recubre a estos 13 átomos se obtendrá una nanopartícula de 55 y 57 átomos respectivamente. Para un número determinado de capas i , el número total de átomos N_T en una nanopartícula con estructura fcc esta dado por la ecuación 1.10 y el número de átomos en su superficie N_{Surf} está dado por la ecuación 1.11 [24].

$$N_T = \frac{1}{3} [10i^3 - 15i^2 + 11i - 3] \quad (1.10)$$

$$N_{surf} = 10i^2 - 20i + 12 \quad (1.11)$$

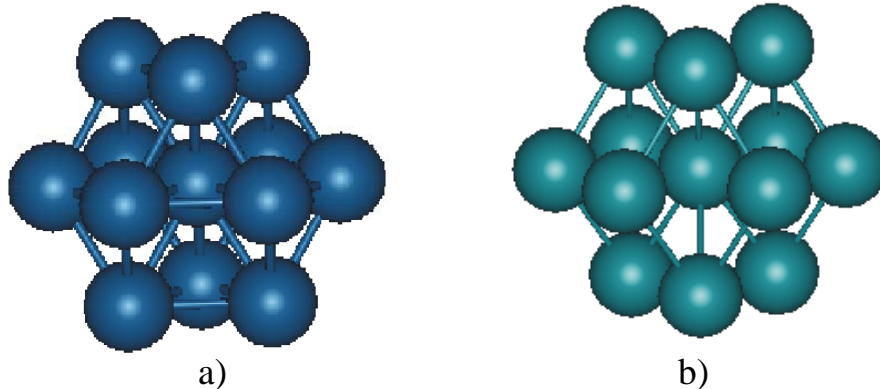


Figura 1.4. Arreglo atómico de nanopartículas de 13 átomos para estructuras a) fcc y b) hcp respectivamente.

Mediante la ecuación 1.11 se obtiene que los números de átomos de las nanopartículas con estructura fcc son: 1, 13, 55, 147, 309, 561, etc. y para la estructura hcp son: 1, 13, 57, 153, 321, 581, etc. (Tabla 1.1); estos números son llamados números mágicos estructurales [25]. Los experimentos demuestran que efectivamente las nanopartículas están totalmente definidas mediante estos números [26]. Asociado a esto, las observaciones indican que existen diferentes configuraciones geométricas bien definidas que respetan estos números: las cuboctaedrales, decaedrales así como icosaedrales [27-28]

como se muestran en la Figura 1.5. Varios trabajos han sido desarrollados en la investigación de nanopartículas que poseen geometrías cuboetaedrales, decaedrales e icosaedrales [29-31]. En su análisis Yacaman y colaboradores [30], mediante imágenes

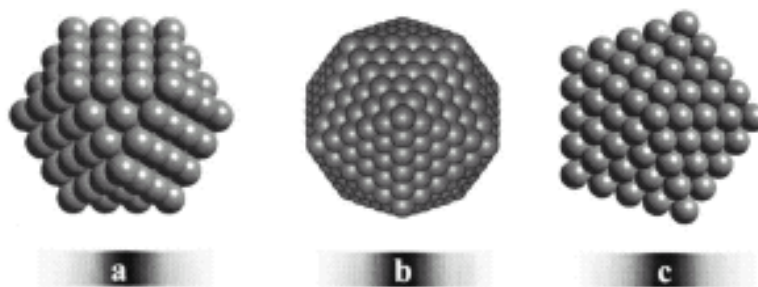


Figura 1.5 Principales tipos de estructuras observadas a nivel nanométrico. a) cuboetaedral, b) icosaedral, c) decaedral.

obtenidas por HREM, observaron que las nanopartículas de paladio en el rango de 1 a 5 nm adquieren geometrías cuboetaedrales, decaedrales e icosaedrales. Ellos observan que estas geometrías tienen la misma probabilidad de ser formadas, este fenómeno lo atribuyen a que estas estructuras corresponden a estados que tienen una energía muy similar, por lo tanto las transiciones entre estos estados son muy probables.

1.3 Propiedades químicas de las nanopartículas

Los efectos de confinamiento cuántico también influyen las propiedades químicas de las nanopartículas. Como las reacciones químicas están gobernadas por electrones, existe un acoplamiento entre reactividad y el carácter electrónico de los reactantes en cualquier reacción química. El desarrollo y diseño de materiales nanoestructurados con buenas propiedades catalíticas para aplicaciones industriales, es un tema actual de amplia investigación.

1.3.1 Catálisis

La catálisis en general, está asociada a las reacciones químicas, los catalizadores aceleran la velocidad de la reacción cualquiera que esta sea, en este caso el agente catalítico se denomina como catalizador. Generalmente el catalizador participa en la reacción combinándose con uno o más de los reactantes, y al final el del proceso éste es regenerado sin tener cambio alguno. Existen dos tipos de catalizadores, los homogéneos los cuales están en la misma fase de los reactantes y los heterogéneos los cuales se encuentran en fase diferente a los reactantes. Las reacciones catalíticas heterogéneas usualmente se llevan a cabo en la superficie de un catalizador sólido [32].

1.3.2 Área superficial

Las nanopartículas tienen una fracción apreciable de sus átomos en la superficie como se puede ver en la Tabla 1.1. La actividad química de un catalizador heterogéneo es proporcional al área superficial específica por unidad de volumen, tal que las área extensas expuestas a una reacción química los convierten en catalizadores eficientes [33]. El área específica de un catalizador normalmente se reporta en unidades de metros cuadrados por gramo (m^2/g), y se denota con S mediante la relación:

$$S = \frac{\text{área}}{\rho(\text{volumen})} = \frac{A}{\rho V} \quad \frac{m^2}{g} \quad (1.12)$$

donde ρ es la densidad, la cual esta expresada en g/cm^3 . De aquí se puede ver que una esfera de diámetro d tiene un área de $A=\pi d^2/6$ de donde se obtiene que $A/V=6/d$ por lo tanto el área específica para una esfera quedará expresada mediante la ecuación 1.13.

$$S = \frac{6 \times 10^3}{\rho d} \left(\frac{m^2}{g} \right) \quad (1.13)$$

donde d está expresada en nanómetros.

1.4 Nanopartículas bimetálicas

El campo de las nanopartículas bimetálicas es de gran interés debido a las propiedades catalíticas que pueden presentar. Los estudios para estos materiales han sido enfocados especialmente en nanopartículas bimetálicas como catalizadores debido a que sus comportamientos catalíticos son modificados por el segundo metal que se adiciona. La adición de un segundo metal puede cambiar drásticamente las propiedades catalíticas de un catalizador, incluso cuando el segundo metal es inactivo para la reacción. La excelente actividad catalítica de las aleaciones basadas en Pt-M (M es un metal) para la oxidación de metanol condujo a una serie de estudios de estos sistemas. Debido a las grandes mejoras en el campo de los procesos catalíticos, el desarrollo de un entendimiento predictivo de efectos del tamaño de las partículas sobre la estructura y la reactividad de las partículas bimetálicas es un tema importante dentro del desarrollo de los catalizadores para celdas de combustible [2]. Esto ha conducido a una serie de análisis de nanopartículas bimetálicas como Pt-Au, Au-Pd etc. Se ha observado que una nanopartícula bimetálica puede tener varias configuraciones en cuanto a estructura, forma geométrica y contenido atómico. Estudios mediante HREM revelan la formación de nanopartículas bimetálicas con estructuras cristalinas bien definidas, presentando arreglos atómicos de núcleo-coraza, de forma aleatoria, así como de fase separada [31] como se muestra en la Figura 1.6.

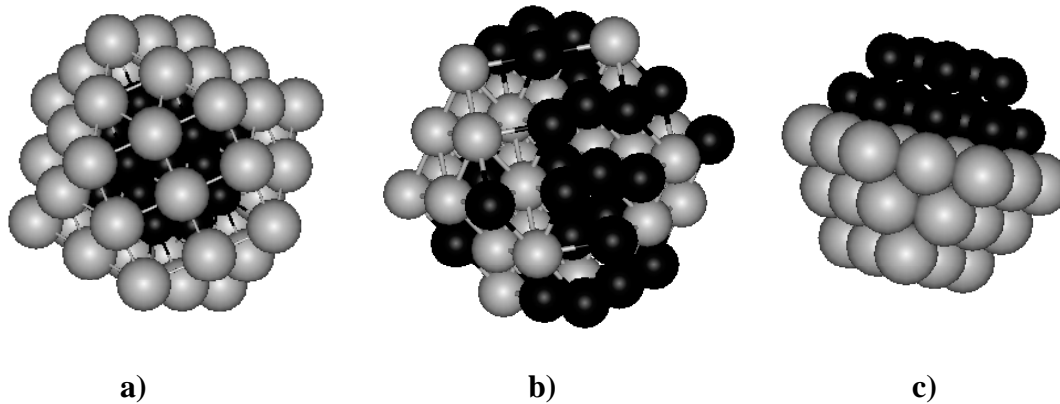


Figura 1.6 Estructuras geométricas de las nanopartículas. a) Estructura núcleo-coraza, b) aleatoria y c) fases separadas.

Una de las los métodos que ha mostrado la formación de aleaciones es la medición de las distancias interplanares en imágenes de HREM; sin embargo la medición de distancias interplanares es difícil ya que la incertidumbre asociada a un píxel para medir distancias en micrografías puede alterar el resultado. La mayoría de los trabajos que se han reportado en esta área de investigación, se han basado en esta técnica y utilizan la ley de Vegard [34-35], la cual relaciona la distancia interplanar con el contenido atómico.

1.4.1 Catalizadores basados en Pt-Ru.

En la década de los 70s, Bockris y colaboradores [36], reportaron el aumento en la eficiencia de oxidación de metanol utilizando como electrocatalizador una aleación de Pt-Ru. Algunos años después, el óxido de Pt-Ru fue propuesto como otro buen catalizador para la oxidación de metanol, este último fue propuesto por Watanabe y colaboradores [37]. Cúmulos de metales soportados han sido objeto de estudio ya que estos son sistemas finitos y tienen una gran diferencia en comparación con propiedades de bulto. Cox [38]

investigó sobre la dependencia de propiedades electrónicas de cúmulos de metales soportados y demostró que los cúmulos tienen variaciones pronunciadas en las propiedades electrónicas y químicas conforme se varía el número de átomos que corresponden al tamaño del cúmulo. Estos estudios indicaron que el tamaño de cúmulos metálicos podría tener mucha más actividad catalítica que en bulto para la oxidación de metanol. Esto condujo a considerar que una forma para llevar a cabo la electro-oxidación de metanol puede ser mediante cúmulos de metales con tamaño determinado o soportados sobre un material adecuado. De los primeros trabajos McBreen [39] observó mediante difracción de rayos X que efectivamente el Pt podía alearse con Ru encontrando que el contenido de Ru era alrededor del 25% atómico y que influía en los enlaces Pt-Pt de distancias de 2.77Å a valores entre 2.71 y 2.73Å. Más adelante Nashner y colaboradores [40] analizaron nanopartículas bimetalicas de Pt-Ru soportadas en carbón obteniendo un tamaño promedio de 1.5 nm, las cuales adoptaron una estructura fcc. Estas nanopartículas mostraron una mayor actividad catalítica como catalizador para la electro-oxidación de metanol y demostraron un evidente mejoramiento en la tolerancia al envenenamiento mediante CO en comparación al Pt sin presencia de Ru. En estudios recientes Kim y colaboradores [13], reportaron que la actividad catalítica de las nanopartículas de Pt-Ru es sensible a la composición y a la estructura; observando que al aumentar el contenido de Ru, la estructura de Pt-Ru cambia de fase de fcc a hcp como se observa en la Figura 1.7. Para porcentajes atómicos arriba del 62%, el Pt y Ru forman una solución sólida con una estructura fcc, en tanto que los parámetros de red decrecen de 3.925 Å (para el Pt puro) a 3.85 Å (para el

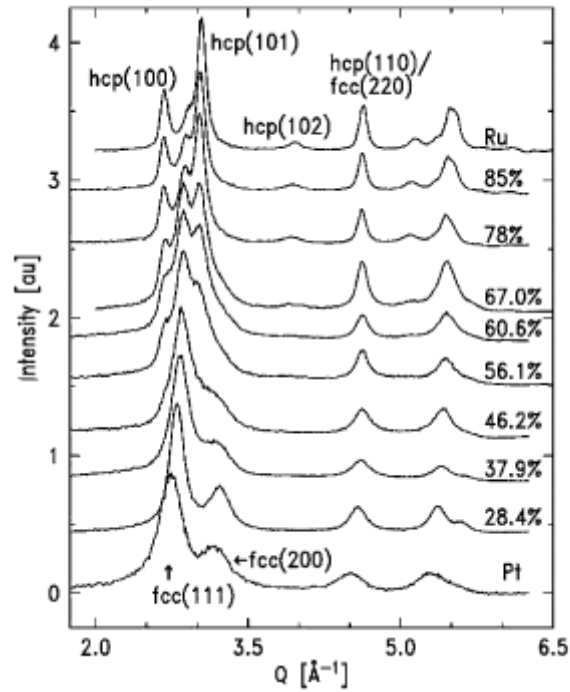


Figura 1.7 Variación en la estructura del Pt incrementado el porcentaje de Ru.

sistema aleado). Para porcentajes mayores del 80%, se establece una solución sólida con una estructura hcp bien definida. Mientras que alrededor de las dos composiciones, se forma una región de fases mezcladas entre fcc y hcp.

Capítulo 2

CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1 Técnicas de caracterización

Por su importancia en el desarrollo de esta tesis, en este capítulo se presentan los conceptos teóricos útiles para un entendimiento de las técnicas utilizadas que permitieron la caracterización del catalizador desarrollado. Para la caracterización estructural se utilizó: TEM, HREM, contraste Z y (EDS) para la caracterización estructural. Por otro lado, para la evaluación de los parámetros cinéticos se utilizó el método electroquímico de EDR.

2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión puede ser entendida a partir de un diagrama de rayos y lentes ópticos. Cuando un cristal de distancia interplanar d es irradiada con haces de electrones de longitud de onda λ , se produce un patrón de ondas difractadas de acuerdo a la ley de Bragg (Fig. 2.1), que está expresada en la ecuación 2.1.

$$2d\text{Sen}\theta = \lambda \quad (2.1)$$

Los electrones difractados forman puntos de difracción en el plano focal, que en otros términos es el espacio recíproco, mientras que el espacio en el plano imagen es el espacio real [41]. En un microscopio electrónico, el uso de lentes permite el arreglo de puntos de difracción proyectado sobre una pantalla obteniendo así el patrón de difracción de

electrones. Un haz de electrones tiene una longitud de onda asociada, mediante la relación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

donde h ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$) es la constante de Planck y p el momento lineal de los electrones. Si se expresa la ecuación 2.2 en términos de la energía o en términos del potencial de aceleración del haz de electrones, se obtiene que la longitud de onda se puede expresar mediante la ecuación 2.3a y 2.3b, donde λ está en nanómetros, la energía E del haz

$$\lambda = \frac{1.226}{\sqrt{E}} \text{ nm} \quad (2.3a)$$

$$\lambda = \frac{0.0388}{V} \text{ nm} \quad (2.3b)$$

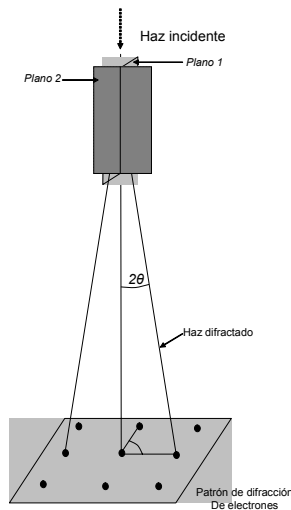


Figura 2.1 Diagrama de la geometría de la difracción de electrones en TEM

está en electrón-volts ($1eV = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$), y el voltaje de aceleración de los electrones V en kilovolts (kV).

En materiales cristalinos, el arreglo periódico de los átomos difracta a los electrones en ángulos bien definidos de acuerdo a la ley de Bragg. Para un haz de electrones con una energía de 100 KeV , la longitud de onda de los electrones es de $\lambda = 0.0037 \text{ nm}$. Sustituyendo este valor en la ecuación 2.1, se obtiene que los ángulos de difracción son del orden de 10^{-3} radianes, por lo tanto la difracción ocurre solo cuando los planos de átomos están casi paralelos al haz incidente como se muestra en la Figura 2.1. Para ángulos muy pequeños se cumple que $\text{Sen}\theta \sim \theta$, bajo esta consideración la ley de Bragg queda expresada en la ecuación 2.5.

$$\theta \approx \lambda/2d \quad (2.5)$$

2.3 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X

Es posible analizar la composición química de los materiales a partir de la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X. En esta técnica de caracterización química, se utiliza un dispositivo acoplado al microscopio de transmisión de electrones, en donde se analizan los rayos X emitidos por la muestra para determinar los elementos presentes, su localización (mapeo elemental) y la cantidad de material (en porcentaje atómico). Los rayos X se producen cuando el electrón incidente colisiona con un electrón de las órbitas internas de los átomos. Cuando el electrón es expulsado de su órbita se produce un hueco que es llenado con un electrón de una órbita superior, emitiendo rayos X con una energía característica del elemento. Detectando estos se pueden usar para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

2.4 Electrocatálisis

La electrocatálisis se puede definir como el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas que involucran reactantes y productos transfiriendo electrones a través de una interfase electrolito/electrodo. Por otro lado, un catalizador químico es una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin que se consuma ni genere durante el proceso y actúa como un punto de los reactivos promoviendo su unión, además también actúa como el lugar de una reacción electródica, y permanece inalterado en el proceso de reacción. Se puede considerar que un electrodo es un catalizador de las reacciones de transferencia de carga o electrocatalizador. El electrodo que interviene en una reacción electrocatalítica suele encontrarse recubierto total o parcialmente con átomos, moléculas o radicales adsorbidos o con una película de un compuesto químico.

2.4.1 Reacciones químicas y electroquímicas

Las reacciones químicas se llaman homogéneas cuando los reactivos y los productos tienen la misma fase [42], en cuyo seno ocurre la reacción. Se denominan heterogéneas cuando la reacción se produce en una interfase, en este caso los reactivos pueden provenir de una fase o de fases distintas. Una reacción electroquímica simple [43], se puede expresar mediante la ecuación 2.6.



donde la sustancia O y ne los electrones del material que constituyen el electrodo son los reactivos y la sustancia R es el producto. O y R pueden ser gases o iones en disolución o estar en estado sólido.

La velocidad v de una reacción química (de primer orden), en sentido directo se puede expresar como el producto de una constante de velocidad de reacción k'_O por la concentración de un reactivo C_O como se puede ver en la ecuación 2.7.

$$v_{dir} = -\frac{dn_o}{dt} = k'_O C_O \quad (2.7)$$

donde dn_o/dt es la velocidad de desaparición de O en el tiempo t . Los subíndices *dir*, *inv* indican que se considera la velocidad en sentido directo e inverso respectivamente, de tal manera que la velocidad en sentido inverso v_{inv} está dada por la ecuación 2.8.

$$v_{inv} = -\frac{dn_R}{dt} = k'_R C_R \quad (2.8)$$

en donde C_R es la concentración de la especie que se reduce y C_O es la concentración de la especie que se oxida. Obsérvese que tanto C_O como C_R dependen del tiempo. Las constantes k_O y k_R se expresan en cm^3/s y las variables n_O y n_R se expresan en moles.

La velocidad neta v (ecuación 2.9) de la reacción se define como la diferencia entre la velocidad de reacción en sentido directo y la de sentido inverso,

$$v = v_{dir} - v_{inv} = k'_O C_O - k'_R C_R \quad (2.9)$$

En una reacción electroquímica se llevan a cabo procesos de oxidación-reducción (redox), en donde la corriente generada debido a una reacción de oxidación se le define como corriente anódica I_a y a la corriente resultante de una reacción de reducción como catódica I_c . El flujo de electrones a través de la interfase electrodo/solución es equivalente a la velocidad de transformación de O en R , que está dado por la ley de Faraday [44]. La corriente catódica I_c se puede expresar en términos de la velocidad de reacción (ecuación 2.7) multiplicada por el número de electrones n intercambiados por cada mol de sustancia

que reacciona, esto es nF , donde F es la constante de Faraday ($F = 96485.309 \text{ C/mol}$). Entonces I_c estará dada por la ecuación 2.10.

$$I_c = nFk'_R C_R = -\frac{d(nFn_R)}{dt} \quad (2.10)$$

y la corriente anódica I_a quedará expresada mediante la ecuación 2.11

$$I_a = nFk'_O C_O = \frac{d(nFn_O)}{dt} \quad (2.11)$$

Por lo tanto la corriente neta queda expresada en la ecuación 2.12.

$$I = I_c - I_a = nF(k_O C_O - k_R C_R) \quad (2.12)$$

Como la cantidad de corriente depende de la velocidad de reacción electroquímica y ésta a su vez depende de la extensión superficial de la interfase en donde se lleva a cabo la reacción, es conveniente expresarla por unidad de área del electrodo A_{elec} , obteniendo así una densidad de corriente i , dada por la ecuación 2.13.

$$i = \frac{I}{A_{elec}} = i_c - i_a = nF(k_O C_O - k_R C_R) \quad (2.13)$$

donde i está dada en Amperes por centímetro cuadrado (A/cm^2), y $k = k'/A_{elec}$ se expresa en cm/s .

2.4.2 Procesos que participan en una reacción electroquímica

Una reacción electroquímica es la suma de varios procesos que pueden ocurrir en forma consecutiva. De esta forma, para una reacción catódica se pueden considerar las siguientes etapas: Procesos de transporte de masa, es decir, de la sustancia que reacciona desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo, donde se forma la doble capa eléctrica [45], en esta zona, se lleva a cabo el proceso de transferencia de carga (un

electrón del metal pasa a la sustancia reaccionante). Si la velocidad del proceso de transferencia de carga es mayor que la de transporte de masa, después de un determinado tiempo, la concentración de la especie reaccionante en la superficie del electrodo será menor que en el seno de la disolución, generando un gradiente de potencial actuando en sentido contrario al aplicado al que se denomina sobrepotencial de concentración η_c . A la fracción de potencial aplicado en el proceso de transferencia de carga es el sobrepotencial de activación η_{ac} . Otro sobrepotencial es el de resistencia η_r , el cual resulta de las caídas de potencial en la solución. En general el sobrepotencial total η se puede expresar como la contribución del sobrepotencial de concentración η_c , el de activación η_{ac} y el de resistencia η_r , mediante la ecuación 2.14.

$$\eta = \eta_c + \eta_{ac} + \eta_r \quad (2.14)$$

2.4.3 Ecuaciones fundamentales de la cinética del electrodo

2.4.3.1 La ecuación de Tafel

La relación de Tafel (ecuación 2.15), fue escrita en 1905 como una ecuación empírica que relacionaba el sobrepotencial observado η a la densidad de corriente durante

$$\eta = a - b \log i \quad (2.15)$$

la evolución del hidrógeno sobre cátodos de Mercurio [46]. Los experimentos mostraron una dependencia lineal entre el sobrepotencial η y el logaritmo de la corriente i con una pendiente b que después se denominó pendiente de Tafel. Algunos años después, en la década de los 30s se propuso una explicación teórica que describiría en detalle los fenómenos asociados a dicha ecuación. Tal descripción fue basada en la teoría de

transferencia de carga, quedando la corriente anódica y catódica expresada mediante las ecuaciones 2.16 y 2.17 respectivamente.

$$i_a = i_o \exp\left[-\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right] \quad (2.16)$$

$$i_c = i_o \exp\left[-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right] \quad (2.17)$$

donde i_o es la densidad de corriente de intercambio, que es la densidad de corriente cuando el sistema esta en equilibrio, esto es $i_o = i_a = i_c$, R es la constante de los gases ($R = 8.3143 \text{ J/(K mol)}$), T la temperatura, y β es la constante de simetría, que se considera como la fracción del potencial total que se emplea para disminuir la energía libre de activación en sentido directo, el resto $(1-\beta)$ actúa sobre la energía de activación electroquímica de la reacción en sentido inverso. Aplicando logaritmo natural a las ecuaciones 2.16 y 2.17 se obtiene que el sobrepotencial se expresa conforme las ecuaciones 2.18 y 2.19, que son el sobrepotencial anódico y catódico respectivamente.

$$\eta_a = \frac{2.3RT}{nF(1-\beta)} \log i_o + \frac{2.3RT}{nF(1-\beta)} \log i_a \quad (2.18)$$

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{nF\beta} \log i_o - \frac{2.3RT}{nF\beta} \log i_c \quad (2.19)$$

si en la ecuación 2.18 se hace:

$$b = \frac{2.3RT}{nF(1-\beta)} \quad (2.20a)$$

$$\text{y} \quad a = b \log i_o \quad (2.20b)$$

se obtiene que la ecuación 2.18 se puede escribir mediante le ecuación 2.21.

$$\eta_a = a + b \log i \quad (2.21)$$

Si se denota con:

$$b' = \frac{2.3RT}{nF\beta} \quad (2.22a)$$

$$y \quad a' = b' \log i \quad (2.22b)$$

la ecuación 2.19 quedará expresada como lo indica la ecuación 2.23.

$$\eta_c = a' - b' \log i \quad (2.23)$$

Las ecuaciones 2.21 y 2.23 son conocidas como ecuaciones de Tafel. Cada una de estas ecuaciones son fundamentales para la caracterización electroquímica de un material en particular.

2.4.3.2 Actividad catalítica: Importancia de i_o y b

Las ecuaciones de Tafel son de gran utilidad cuando se evalúa la actividad catalítica de un material, la cual esta determinada por los parámetros de la cinética de una reacción química, que son la corriente de intercambio i_o , la pendiente de Tafel b y el parámetro de Tafel a que depende de ambos i_o y b . Desde un punto de vista práctico, un bajo sobrepotencial η corresponde a una actividad catalítica alta; en cuanto a la investigación de materiales con alta actividad catalítica, se he observado que las aleaciones binarias tienen una actividad catalítica más alta que sus componentes por separado. En la experimentación, un método muy útil para la evaluación de la actividad catalítica de los materiales es la técnica de electrodo de disco rotatorio. La evaluación de los parámetros cinéticos es principalmente controlada por el transporte de masa, la cual se lleva a cabo en los fenómenos electroquímicos, proceso que se describe a continuación.

2.4.3.3 Transporte de masa

En general, en sistemas electroquímicos, se produce un transporte de masa iónico, que es el movimiento del material de un lugar a otro en la disolución, en específico del seno de la disolución a la superficie del electrodo. Este transporte de materia puede ocurrir por difusión, convección o migración; los tres mecanismos pueden actuar simultáneamente, por los que sus contribuciones son aditivas.

La velocidad de la transferencia de carga es función del potencial aplicado, llevándose a cabo este proceso en distancias muy cortas del orden de 0.3 nm, entonces son necesarios procesos de transporte que lleve la especie reaccionante a la superficie del electrodo y otro para remover las especies formadas en la superficie de electrodo hacia la solución, este proceso es el de transporte de masa.

El transporte de masa de reactantes al electrodo (y de productos desde el electrodo) puede ser controlada por uno o por una combinación de los siguientes procesos: *a)* Migración, es decir, la influencia del campo eléctrico, el cual provoca el transporte de especies cargadas eléctricamente; *b)* Convección, que es el movimiento de las especies debido a fuerzas mecánicas. La convección puede ser natural si es provocada por diferencias de densidad en la solución o forzada si hay agitación y *c)* Difusión que es el transporte debido a gradientes de concentración.

En la práctica es conveniente que los experimentos se realicen bajo condiciones de control de difusión, ya que controlando esta se pueden obtener resultados fácilmente reproducibles. Una de las formas de controlar la difusión es utilizando la técnica de electrodo de disco rotatorio. La teoría relacionada al proceso de difusión que se da en los procesos electroquímicos con el uso de electrodos se expone en la siguiente sección.

2.4.3.4 Proceso de difusión

El modelo más simple para describir condiciones de difusión es el de difusión lineal en un electrodo plano. Suponiendo que el electrodo es completamente plano y de dimensiones infinitas, tal que las diferencias en concentración solo pueden suceder en direcciones perpendiculares a la superficie del electrodo. La difusión está descrita cuantitativamente por la primera ley de Fick [47], que describe la razón de difusión a través de un plano paralelo al electrodo a una distancia x de la superficie del electrodo como se observa en la Figura 2.2, y está expresada en la ecuación 2.23.

$$\text{Flujo} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.23)$$

donde D es el coeficiente de difusión del electrolito (en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y dc/dx es el gradiente de concentración. El equivalente electroquímico de la ley de Fick se expresa mediante la ecuación 2.24.

$$i = nFD \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.19)$$

donde F es la constante de Faraday. La Figura 2.2 muestra una representación esquemática del gradiente de concentración de un reactante en la interfase solución/electrodo. C_O^b y C_R^b son las concentraciones de especies que se oxidan y se reducen en el seno de disolución respectivamente. Del mismo modo C_O^s , C_R^s son las concentraciones de las especies que se oxidan y reducen en la superficie del electrodo.

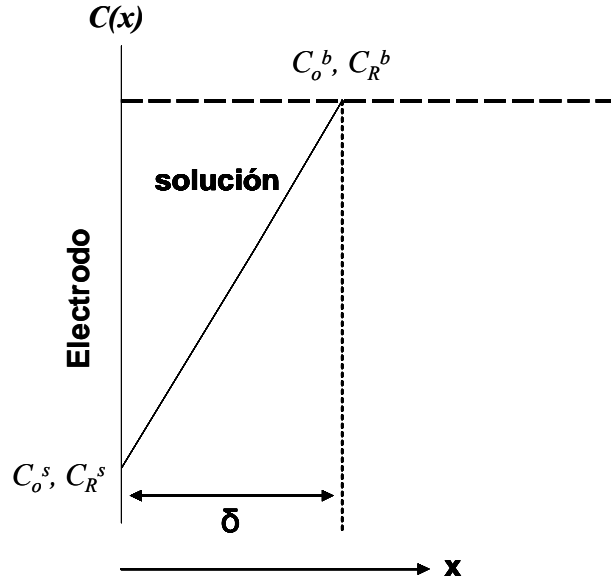


Figura 2.2 Representación esquemática del perfil de concentración de los reactantes en la interfase solución/electrodo. El espesor de la capa de difusión es δ .

En términos de la concentración para las especies que se oxidan y la capa de difusión, la corriente queda expresada mediante la ecuación 2.25.

$$i = nFAD \left(\frac{C_o^b - C_o^s}{\delta} \right) \quad (2.25)$$

Tomando la concentración en la superficie del electrodo, esto es, cuando $C_o^s = C_o(x = 0) = 0$ se tendrá una corriente máxima (o corriente límite I_L), que está dada en la ecuación 2.26.

$$\text{ó} \quad i_L = \frac{nFADC_o^b}{\delta} \quad (2.26)$$

Para un EDR, el espesor de la capa de difusión es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular ω del electrodo [48] como se muestra en la ecuación 2.27.

$$\delta = \left[1.61\nu^{1/6} D^{1/3} \right] \omega^{-1/2} \quad (2.27)$$

en donde ω es la velocidad de la rotación en revoluciones por segundo y ν es la viscosidad cinemática de la solución.

2.4.3.5 Electrodo de disco rotatorio

Uno de los mejores métodos para obtener un perfil de difusión bien definido es el uso del electrodo de disco rotatorio. La rotación genera un flujo laminar de las especies activas hacia la superficie obteniendo así transporte de masa uniforme. Bajo las consideraciones de flujo laminar impuesto por el electrodo de disco rotatorio, la corriente observada se puede dar en términos de una combinación de electrones hacia el electrodo (corriente difusa) y la conversión en el electrodo (corriente cinética) como se describe en la ecuación 2.13, en la que dividiendo la corriente i entre nF se obtiene la ecuación 2.28.

$$\frac{I}{nFA_{elec}} = k_O C_O - k_R C_R \quad (2.28)$$

Considerando que se tienen condiciones estacionarias, es decir, que la razón de pérdida de O en el electrodo es igual al flujo de O en la superficie del electrodo y que la razón de pérdida de R en el electrodo es igual a flujo de R en el electrodo, se obtienen las ecuaciones 2.28 y 2.29.

$$-\frac{I_c}{FA} = k_R C_R^s - k_O C_O^s = D(C_O^b - C_R^s)/\delta \quad (2.28)$$

$$\frac{I_a}{FA} = k_O C_O^s - k_R C_R^s = D(C_R^b - C_O^s)/\delta \quad (2.29)$$

Si se considera que la velocidad de reacción en el ánodo es muy lenta de tal manera que la k_O es muy pequeña, entonces la ecuación 2.28 queda como

$$-\frac{I_c}{FA} = k_R C_R^s = D(C_O^b - C_R^s)/\delta \quad (2.30)$$

y se puede expresar mediante la ecuación 2.31.

$$-\frac{I_c}{FA} = k_R C_R^s = k_{m,R} (C_O^b - C_R^s) \quad (2.31)$$

donde $k_{m,R} = D/\delta$ es la velocidad de transferencia de masa constante para la reacción catódica. Sustituyendo el valor de $k_R C_R^s$. La ecuación 2.31 queda expresada como:

$$-\frac{I_c}{FA} = \frac{k_R k_{m,R} C_R^s}{k_R + k_{m,R}} \quad (2.32)$$

del inverso de la ecuación 2.32, se obtiene que:

$$-\frac{1}{I_c} = \frac{1}{FAk_{m,R} [C_R^s]} + \frac{1}{FAk_c [C_R^s]} \quad (2.33)$$

Por otro lado, la ecuación 2.31 describe la corriente catódica. Sin embargo si se considera que la concentración en el seno de la disolución es mucho mayor que en la superficie del electrodo, esto es en mucho menor $C_O^b \gg C_O^s$ se tendrá una corriente límite I_L , que se expresa en la ecuación 2.34.

$$-I_L = FAk_{m,R} C_R^s \quad (2.34)$$

Sustituyendo 2.34 en la ecuación 2.33, se obtiene:

$$-\frac{1}{I_c} = -\frac{1}{I_L} + \frac{1}{FAk_R [C_R^s]} \quad (2.35)$$

y remplazando la contribución cinética $FAk[C_R^s]$ por I_K , la ecuación 2.35 queda expresada como:

$$-\frac{1}{I_c} = -\frac{1}{I_L} + \frac{1}{i_k} \quad (2.36)$$

Considerando que la corriente límite depende del inverso del espesor de la capa de difusión (ecuación 2.26), y esta a su vez depende de la raíz de la velocidad de rotación $\omega^{1/2}$ (ecuación 2.27), se obtiene que el inverso de la corriente difusional se puede expresar como

$$\frac{1}{i_L} = \frac{B}{\omega^{1/2}} \quad (2.37)$$

Entonces la ecuación 2.36 estará dada por:

$$\frac{1}{I_C} = \frac{B}{\omega^{1/2}} + \frac{1}{i_k} \quad (2.38)$$

que es conocida como la relación de Koutecky-Levich y describe líneas rectas en donde la ordenada al origen es el inverso de la corriente cinética i_k . De la ecuación 2.36 se deduce que la corriente cinética i_k está dada por la ecuación 2.35.

$$i_k = \frac{I_C \times I_L}{I_L - I_C} \quad (2.35)$$

Cuando la corriente cinética i_k se grafica en escala semilogarítmica contra el potencial aplicado, se obtiene la gráfica de Tafel, también conocida como gráfica de transferencia de masa corregida.

En el siguiente capítulo se discuten los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de alta resolución y electrodo de disco rotatorio.

Capítulo 3

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se expone el método de síntesis utilizado para obtener la muestra de nanopartículas coloides de Pt-Ru 1:1, así como la caracterización estructural de la misma. Para la caracterización estructural se utilizó EDS, contraste Z, así como microscopía de transmisión de electrones de baja y alta resolución. Para la caracterización electroquímica se utilizó la técnica de EDR.

Una de las principales motivaciones para desarrollar este trabajo es que se sabe que el Pt-Ru nanoestructurado es un buen catalizador para la reacción de oxidación de metanol en DMFC, sin embargo, en la literatura hay muy pocos trabajos que abordan el estudio del catalizador desde el punto de vista estructural mediante HREM. Esta técnica ha dado muy buenos resultados en la explicación de estructuras, formas y arreglos atómicos de las nanopartículas, pues estos parámetros son los fundamentales para una buena caracterización estructural.

En un primer estudio [48] realizado en el sistema PtRu 1:1 coloide. De una muestra se obtuvo que el 79% de las nanopartículas cristalizan con estructuras bien definidas adquiriendo formas cuboctaedrales, decaedrales e icosaedrales. Esto nos condujo a hacer un análisis desde el punto de vista estructural pues para fines catalíticos es necesario tener más conocimiento sobre la composición atómica en las nanopartículas que se forman. Este análisis podría ser una primera aproximación de las propiedades estructurales así como de los posibles arreglos atómicos de las partículas bimetalicas de Pt-Ru. Cabe mencionar que

para el análisis de la muestra se trató de hacer XRD sobre la muestra, sin embargo debido a que se tiene poco material no se obtuvieron resultados con esta técnica, pues sólo se observó la estructura del cristal sobre la que se soportó para analizarla. Por otro lado en la literatura no existen tablas en las cuales se reporten difractogramas de rayos X con distancias interplanares de Pt-Ru.

3.1 Proceso de síntesis

El proceso de preparación de nanopartículas coloides de Pt-Ru 1:1, estuvo basado en la reducción simultánea de sus sales correspondientes a partir de los precursores, utilizando como estabilizador PVP (polivinilpirrolidona 150 mg) en 25 ml de metanol (que fue usado como disolvente) y como agente reductor el borohidruro de sodio (NaBH_4). El precursor de rutenio se preparó con una solución de 0.1332 mM de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de metanol. El precursor de platino se formó con una solución de 0.1332 mM de PtCl_4 en 100 ml de metanol. El agente reductor estuvo basado en una solución de 0.044 M de NaBH_4 en 25 ml de agua desionizada. Todas las soluciones fueron sintetizadas en atmósfera inerte de nitrógeno.

Se prepararon soluciones coloidales de Pt y Ru (en forma separada). Mezclando 25 ml de solución de Platino con 25 ml de solución de PVP (75 mg de PVP en 50 ml de metanol) bajo agitación magnética. Se estabilizó la solución durante 10 minutos y se adicionaron gota a gota 3.5 ml de una solución 0.044 M de NaBH_4 . Para las nanopartículas de Ru se llevó a cabo el mismo proceso.

El método para obtener las nanopartículas bimetalicas de Pt-Ru 1:1 se llevó a cabo de la siguiente manera, las soluciones monometálicas se mezclaron en la misma proporción de volumen manteniéndolas en agitación constante, se agregó el PVP para controlar el

tamaño de la partícula y obtener una buena dispersión, después de 10 minutos se adicionaron 3.5 ml del agente reductor observándose un cambio en la coloración de la solución de amarillo claro a café lo cual indicó la formación de nanopartículas bimetálicas.

El método de preparación de nanopartículas monometálicas y bimetálicas se realizó bajo las mismas condiciones de síntesis.

3.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las nanopartículas coloides de Pt-Ru 1:1 permitió:

- a) Analizar el contenido atómico de los materiales presentes en la muestra utilizando EDS.
- b) Hacer un análisis de la dispersión, así como una estadística del diámetros y de las distancias interplanares de las nanopartículas.
- c) Entender el comportamiento de la distribución de distancias interplanares mediante simulación.

Como se mencionó en el Capítulo 1, la investigación en torno a las propiedades catalíticas de aleaciones de Pt-Ru es muy extensa, sobre todo para la reacción de oxidación de metanol y su aplicación en celdas de combustible. A pesar de esto no se ha realizado un estudio que describa con mas detalle el comportamiento estructural de nanopartículas de Pt-Ru. Sin embargo han habido trabajos encaminados en este sentido y que han tratado de explicar mediante XRD la influencia del Ru en la estructura cristalina de Pt, éstos sólo han dado evidencia de la formación de aleaciones sin proporcionar información de los arreglos atómicos [39,40]. Es necesario considerar que la incorporación de átomos de Ru en un

cúmulo de Pt o viceversa puede llevar a una variación en los parámetros de red, así como una variación en las distancias interplanares de la celda. Kim y colaboradores [13] observaron que a medida que aumenta la concentración de Ru en cúmulos de Pt, la fase fcc cambia gradualmente hasta que predomina totalmente la fase hcp del Ru. Con el estudio de materiales catalíticos aplicados a celdas de combustible tales como el Co y Ni se ha demostrado que cuando son reducidos al nivel nanopartícula éstas adoptan una estructura fcc, que se ha considerado ser la estructura más estable en nanopartículas pequeñas. Nie y colaboradores [49], observaron que la estructura más estable para nanopartículas de Co con diámetros por debajo de los 20 nm es la fcc, recientemente Eggeman y colaboradores [50] encontraron que el Co adquiere una estructura fcc alrededor de los 20 nm. Por su parte, Tian y colaboradores [51] verificaron la existencia de una fase fcc cuando se tienen tamaños de partícula por debajo de los 2.5 nm, sin embargo, para cúmulos grandes de alrededor de los 10 nm existe una transformación de fase de fcc a hcp. Ellos atribuyen que el punto en donde sucede la transformación de hcp a fcc es cuando las nanopartículas empiezan a tener un relajamiento en su estructura.

3.2.1 Espectroscopía por dispersión de rayos X

Para el análisis químico elemental de las nanopartículas coloides se utilizó una micro-sonda marca Noran, modelo Voyager 4.2.3, la cual se encuentra acoplada al microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010. La técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa para elementos con $Z > 5$. Se tomó una muestra coloidal de 2 ml y se dividió en 5 secciones (Figura 3.1), de esta forma se tomó al azar una región de cada una

de las secciones obteniendo así cinco regiones. Se procedió a analizar el contenido de la

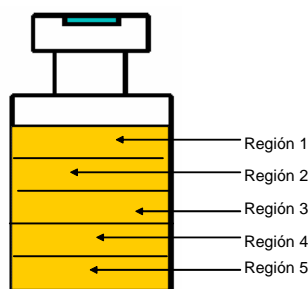


Figura 3.1 Representación esquemática de una muestra coloidal en la que se tomaron muestras de cinco regiones diferentes.

muestra mediante EDS. De la región 1 se obtuvo el 0.86% de Pt y 99.14% de Ru; en la segunda el 27.32% de Pt y el 72.68% de Ru, para la región 3 el 71% de Pt y 29% de Ru, para la región 4 el 58.71% de Pt y 41.29 de Ru y finalmente 23.69% de Pt y 76.31% Ru para la región 5. De estos resultados se observa que el contenido de Ru varía considerablemente, sin embargo en ninguna de las regiones obtuvo el 100% de Pt ni el 100% de Ru y que sólo en una de las regiones se obtuvo una relación cercana al 50% de Pt y 50% de Ru. Los resultados se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Porcentajes de contenido atómico de las cinco regiones tomadas de la muestra coloide de Pt-Ru 1:1

	% de Pt	% de Ru
1ª región	0.86	99.14
2ª región	27.32	72.68
3ª región	71	29
4ª región	58.71	41.29
5ª región	23.69	76.31

Este muestreo se realizó al azar, lo cual indica que en general los cúmulos de partículas que se formen podrán contener aleatoriamente distintas composiciones atómicas de los dos materiales.

3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión

La interacción de radiación con materia provee una amplia variedad de técnicas de espectroscopía, en la actualidad la microscopía de transmisión de electrones es una herramienta fundamental en el análisis de materiales, sobre todo en el ámbito nanométrico. Dependiendo de la magnificación es posible analizar la dispersión, morfología así como arreglos estructurales a escala atómica de las nanopartículas.

3.2.1.1 Baja magnificación

Se realizó TEM en un microscopio JEOL 2010 FasTEM con una resolución de 1.7 Å. Para una muestra de Pt-Ru 1:1 se obtuvo una dispersión de partículas como se observa en la Figura 3.2, aplicando la técnica de contraste Z, en donde la intensidad del contraste de grises indica el número atómico.

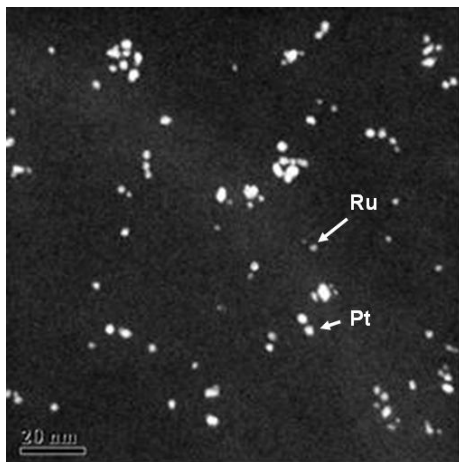


Figura 3.2 Imagen obtenida mediante contraste Z del PtRu 1:1. Las flechas indican el material correspondiente a Pt y Ru.

Una buena dispersión indica que este material puede ser considerado como un buen catalizador, por lo que se procedió a analizar la distribución de diámetros de las nanopartículas en una muestra de 50 partículas. En la Figura 3.3 se muestra la distribución de tamaños en donde la media relacionada al ajuste gaussiano es de 2.292 nm , indicando que existe una clara tendencia de que se formen partículas con este diámetro. De acuerdo a la literatura [52-53], los catalizadores con diámetros de partículas promedio de 2.5 nm son los que presentan mayor actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol. Con

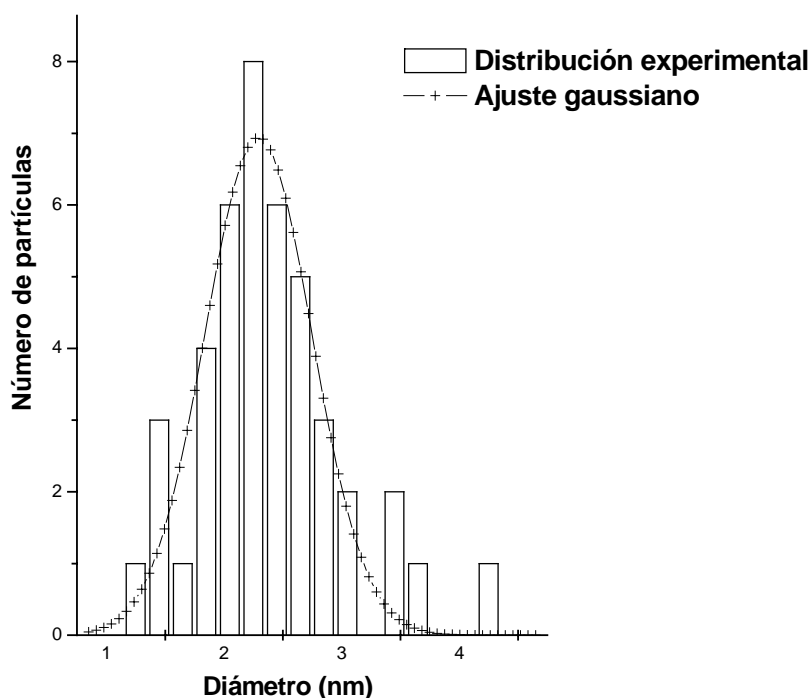


Figura 3.3 Distribución de diámetros de partículas para la muestra de Pt-Ru 1:1.

los resultados obtenidos del estudio de composición se obtuvo un contenido atómico variado de Pt y Ru y por la técnica de contraste Z se pudo observar buena dispersión de partículas con diámetros en el intervalo de 1.3 a 3.6 nm.

3.2.1.2 Microscopía electrónica de alta resolución

La microscopía de transmisión de electrones de alta resolución permite hacer un estudio desde el punto de vista estructural de las nanopartículas. Una de las formas indirectas en que puede estudiar el contenido atómico de las nanopartículas es la medición de las distancias interplanares, método que se desarrolla a continuación.

3.2.1.3 Distancias interplanares

En muchos trabajos la medición de distancias interplanares se ha realizado directamente de micrografías de HREM; sin embargo esto ha sido objeto de discusión ya que obtenerlas directamente de una imagen de alta resolución puede llevar a múltiples confusiones, tal como lo muestra los trabajos de Malm y Tsen [54-55], estas confusiones son debidas a las inclinaciones, a la forma y efectos de borde de las nanopartículas; por otro lado, al realizar las mediciones, la incertidumbre asociada al tamaño del píxel ha contribuido en estas confusiones. Relacionado con el análisis de micrografías, algunos otros trabajos dejan en duda la medición de la distancia interplanar de las nanopartículas [56] o también como se puede ver en el trabajo de Ordóñez [57] en que se confunde la distancia interplanar con la longitud del enlace Pt-Pt. Es por esto que la medición de distancias en imágenes obtenidas por HREM es muy importante sobre todo cuando se tiene la presencia de dos materiales, ya que en caso de que existan cúmulos bimetalicos la presencia de cada uno de los materiales puede causar importantes cambios en los parámetros de red y esto puede causar cambios significativos en las propiedades de materiales nanoestructurados. En sistemas bimetalicos, pequeños cambios en la red pueden estar relacionados a la formación aleaciones. En este trabajo se desarrolla un método basado en la estadística obtenida al medir sistemáticamente las distancias interplanares de una muestra de 50 nanopartículas,

esto podría evidenciar la formación de nanopartículas bimetalicas, así como una aproximación teórica del contenido atómico de estas. Se busca información sobre la estructura atómica de las nanopartículas, y con esto probar si existe o no alguna tendencia sobre la formación de partículas bimetalicas con un contenido específico de átomos de Pt y Ru utilizando este método de síntesis.

La medición de distancias interplanares fue realizada usando el programa Gatan Digital Micrograph en el que un píxel tiene un tamaño de $0.23\text{\AA} \times 0.23\text{\AA}$ para una muestra de 50 nanopartículas. Para reducir el error en la medición de las distancias interplanares se estableció que el área de medición fuera menor que el área total de la partícula, tal y como se puede apreciar en la Figura 3.4a, donde se muestra una imagen obtenida por HREM

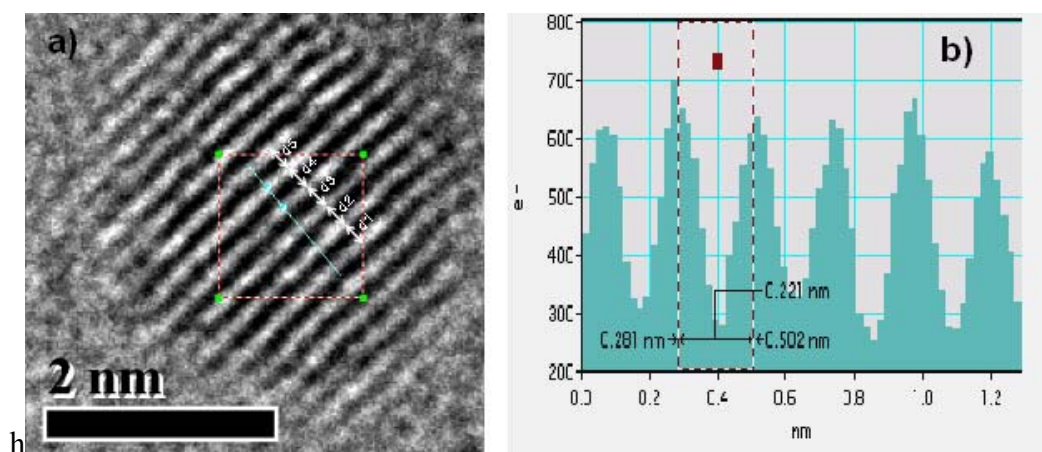


Figura 3.4 Imagen obtenida mediante HREM para la muestra de PtRu 1:1. En a) se indica con un cuadro la región con más resolución y en b) una medición de la distancia entre dos franjas.

tomada de la muestra de Pt-Ru 1:1, las franjas blancas indican los planos atómicos de la nanopartícula y en el centro de ésta se observa un cuadro que encierra la parte mas nítida. La distancia interplanar es la distancia entre dos puntos contiguos sobre la línea azul que es el valor de la distancia entre dos picos máximos de la Figura 3.4b. Las mediciones se

hicieron tomando el promedio de la distancia entre dos las franjas contiguas. Para partículas con un diámetro promedio de 2.29 nm, la parte de mas resolución en promedio contiene cinco franjas por lo que en este caso se tomaron solo 5 mediciones interplanares (ver Figura 3.4a). Este proceso se repitió 5 veces en diferentes partes del área con más nitidez, en partículas más grandes se puede tomar mas franjas, dependiendo también de la nitidez de la imagen. El promedio de las mediciones δ en donde el subíndice i es el número de veces que se mide, se expresa en la ecuación 3.1

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^5 d_i}{5} \quad (3.1)$$

Este proceso se llevó a cabo en cinco líneas diferentes sobre la región más nítida obteniendo así un promedio general d (ecuación 3.2) de todas las mediciones.

$$d = \frac{\sum_{i=1}^5 \delta_j}{5} \quad (3.2)$$

La distribución de distancias interplanares se muestra en la Figura 3.5 (línea continua). En dicha distribución se observa que existe la tendencia de formación de picos alrededor de 1.9, 2, 2.15, 2.2, 2.24, 2.26, y 2.3 Å. Para entender la naturaleza de estos picos se realizó simulación de rayos X utilizando celdas periódicas de 32 átomos de Pt [58] a los que se les varió la concentración de Ru (en intervalos del 5% y de manera aleatoria) hasta obtener 50% de Pt y 50% de Ru. A cada una de las celdas se les realizó relajación de estructura mediante optimización de geometría con el programa de simulación MS Modeling módulo-*Castep*, obteniendo estructuras energéticamente estables como se muestra en Figura 3.6. Habiendo relajado las estructuras se procedió a realizar simulación

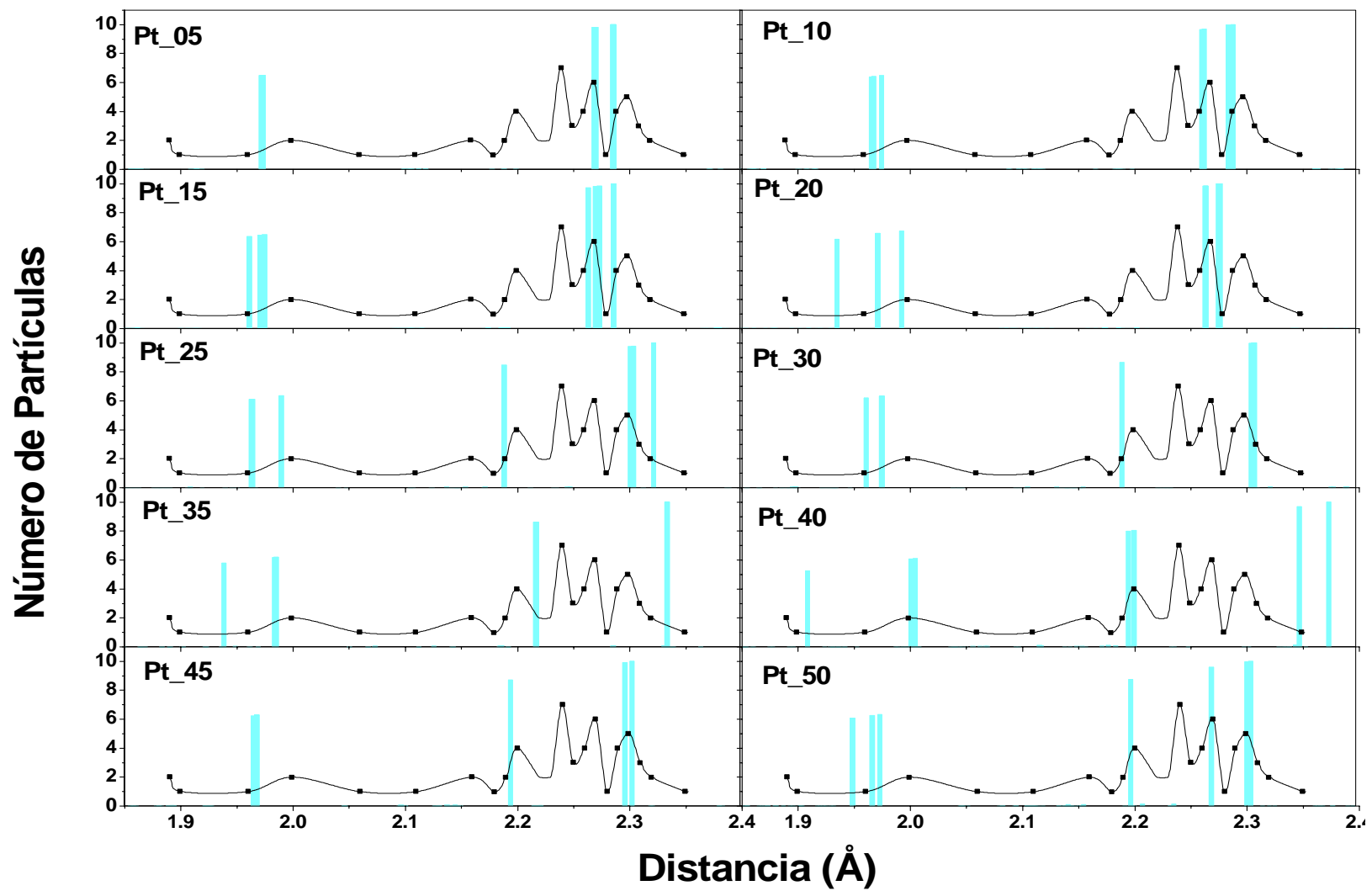


Figura 3.5 Distribución de distancias interplanares en la muestra de Pt-Ru. La línea continua representa los datos experimentales y las líneas azules son resultados obtenidos mediante la simulación [58].

de rayos X sobre los cúmulos de átomos [58], esto se hizo con el programa de simulación CERIUS 2.3 módulo *Difraction-Cristal* bajo las siguientes condiciones: fuente de rayos X de *Cu* con una longitud de onda de 1.54178 Å. Obteniendo para cada caso de concentración de Ru picos de difracción de rayos X, como se observa en los picos (líneas azules) están sobrepuestos sobre la distribución experimental (Figura 3.5).

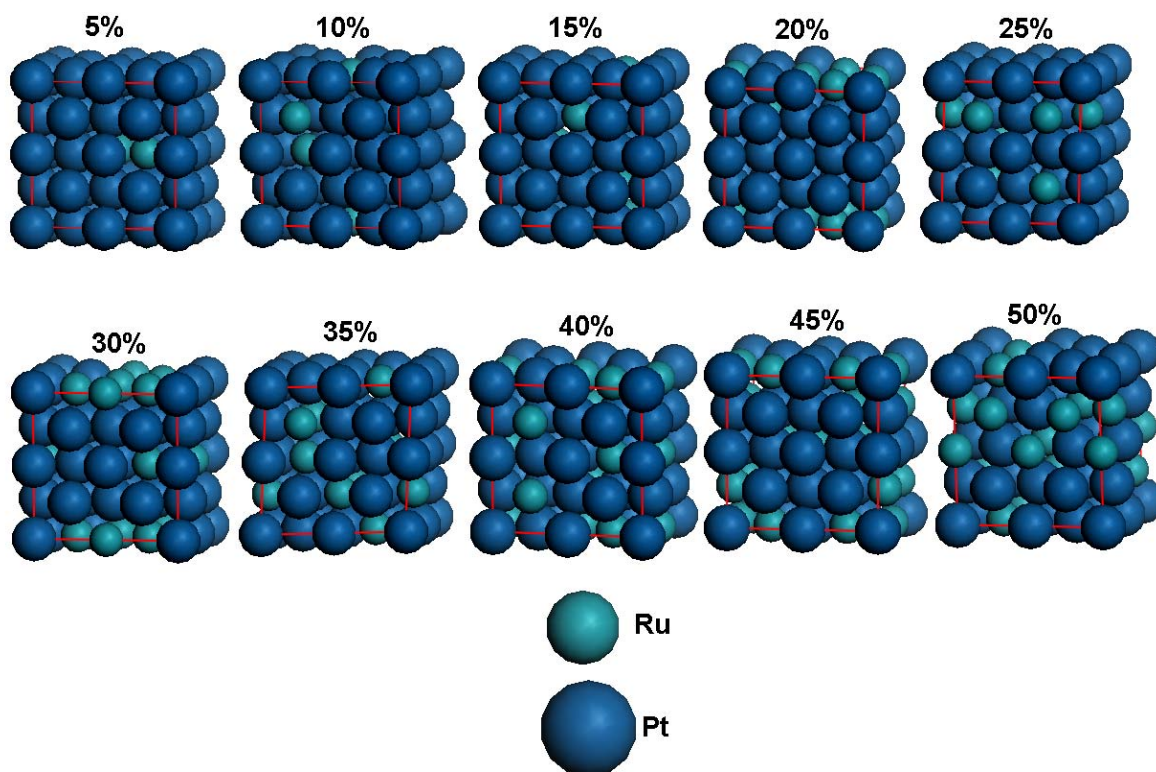


Figura 3.6 Celdas $Pt_{1-x}Ru_x$, en los que se ha variado la concentración de Ru, del 5 al 50%.

De los resultados obtenidos mediante la simulación se observa lo siguiente: para muy bajas concentraciones de Ru (entre el 5 y el 15%) se observa que hay picos que coinciden en 2.27 y 2.3 Å aproximadamente. Al aumentar la concentración en 20% de Ru se observa otro pico alrededor de 2 Å. Para el 25% aparece otro pico de difracción máximo alrededor de 2.2 Å. Para el 40% se observan picos muy bien correlacionados entre la simulación y experimentación en 2 y 2.2 Å así como la formación de otro máximo en un

punto muy cercano a 1.9 Å, para el 45% casi no hay variación y en el 50% de Ru se observa nuevamente picos muy bien correlacionados en 2.2, 2.27 y 2.3 Å.

La correlación entre los máximos obtenidos mediante la experimentación y la simulación indican que se están formando cúmulos bimetálicos los cuales contienen una concentración baja de Ru, sin embargo hay dos picos los cuales no se pueden explicar desde la simulación, la presencia de estos picos alrededor de 2.15 y 2.24 Å se podrían explicar debido a inclinaciones de las nanopartículas, es decir tienen un ángulo de inclinación respecto al haz de electrones, por lo que la medición no corresponde con la simulación.

3.3 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica permitió calcular los parámetros cinéticos fundamentales que definen el comportamiento de un catalizador nanoestructurado como es el caso del Pt-Ru. Los parámetros cinéticos tales como la densidad de corriente de intercambio, la resistencia de transferencia de carga, el coeficiente de transferencia de los mecanismos involucrados, la respuesta de Tafel, definen completamente el funcionamiento de un catalizador. En este caso, el catalizador basado en Pt-Ru es un material adecuado para aplicaciones en reacciones de oxidación de alcoholes tales como el metanol. La reacción de oxidación de metanol ocurre en el ánodo de la celda de combustible (ver Figura 1.1), localizado en el polo eléctrico negativo de la misma. En el cátodo de la misma celda se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno y la consiguiente formación de agua. El cátodo de la celda de combustible está dispuesto como el polo positivo del dispositivo. El mecanismo de reacción electroquímica de oxidación de metanol, es una reacción considerada espontánea (100 veces más rápido que la reacción de reducción de oxígeno en

una DMFC). Una forma adecuada que se ha propuesto para medir la cinética de oxidación de metanol en un catalizador basado en Pt-Ru es mediante los estudios relacionados con la adsorción de CO en el catalizador. El proceso de adsorción de CO es una reacción intermedia que ocurre a lo largo del proceso de oxidación de metanol (ecuación 1.4). El proceso químico de adsorción de CO, es un mecanismo que ocurre a una baja velocidad de reacción, comparable con la velocidad de reducción de oxígeno; sin embargo los estudios mediante la adsorción de CO se realizan cuando se cuenta con electrodos con un alto contenido de Pt, ya que esto permite la desorción química del CO (ecuación 1.6), obteniendo como productos finales de la reacción iones de H^+ , CO_2 y agua. Debido a la complejidad en las velocidades de reacción de las reacciones intermedias de la oxidación de metanol y al bajo contenido de Pt presentes en las muestras de Pt-Ru 1:1 coloides, se realizó el análisis de las características cinéticas del catalizador en la reacción más lenta que ocurre en una DMFC: la reacción de reducción de oxígeno. Los resultados obtenidos fueron utilizados para inferir el funcionamiento de este material en el ánodo de una celda de combustible.

La muestra de Pt-Ru 1:1 fue analizada mediante la técnica electroquímica de EDR para evaluar su actividad catalítica. Se utilizaron métodos voltamperométricos como es la voltamperometría cíclica que es con la que se lleva a cabo la activación de la superficie, y la voltamperometría lineal que con la que se analiza la respuesta corriente potencial para determinar su actividad catalítica.

3.3.1 Evaluación de los parámetros cinéticos del Pt-Ru 1:1 coloide

Se calcularon los parámetros cinéticos los cuales describen el nivel de actividad catalítica de los materiales, estos son la densidad de corriente de intercambio, la pendiente

de Tafel y la resistencia de transferencia de carga. Esto se desarrolló mediante el siguiente procedimiento: (a) Se soportó el material de la muestra de PtRu sobre carbón vulcan, después (b) se elaboró la tinta catalítica para poder (c) preparar los electrodos y finalmente (d) se realizaron las pruebas con el electrodo de disco rotatorio. Proceso que se describe a continuación

(a) Soporte del material: Se procedió a soportar en carbón comercial vulcan XC-72C; esto se llevó a cabo oxidando carbón vulcan con peróxido de hidrógeno, después de adicionó 1 ml de solución coloidal de PtRu, se evaporó completamente el disolvente (metanol) y después se horneó en atmósfera de N₂ de ultra alta pureza 320 °C durante 30 minutos.

(b) Elaboración de la tinta catalítica: A la muestra horneada, se adicionaron 10 µl de solución de Nafion[®] al 5 % en peso, así como también 50 µl de 2-propanol y se aplicó un baño ultrasónico hasta formar una tinta homogénea.

(c) Preparación de electrodos: Se tomaron 5 µl de la tinta catalítica y se depositaron sobre la superficie circular (que tiene un área de sección transversal de 0.19 cm²) del EDR formando una película uniforme (figura 3.7)

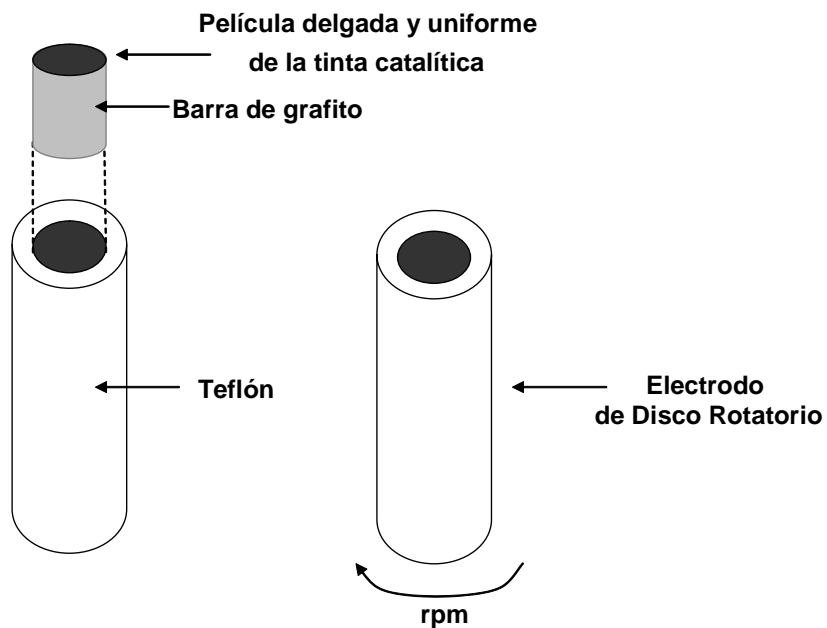


Figura 3.7 Electrodo de disco rotatorio para le evaluación de los parámetros cinéticos.

(d) La muestra de PtRu 1:1 soportada sobre el electrodo circular fue evaluada electroquímicamente mediante la técnica del electrodo de disco rotatorio para determinar su capacidad electroreductora en un medio electrolítico de ácido sulfúrico a 0.5 M. Para realizar las pruebas electroquímicas se utilizó una celda electroquímica que está integrada por tres electrodos (Figura 3.8). Se utilizó un electrodo de sulfato de mercurio (ESM) como referencia el cual tiene un potencial de 0.68 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) ($\text{ESM} = 0.68 \text{ V} / \text{NHE}$). Como contraelectrodo o electrodo auxiliar se utilizo una barra de grafito de alta pureza de 5 cm de longitud con un diámetro de 0.5 cm y como electrodo de trabajo se utilizó el EDR preparado con los materiales de estudio. El electrolito estuvo compuesto de ácido sulfúrico 0.5 M a 25 °C.

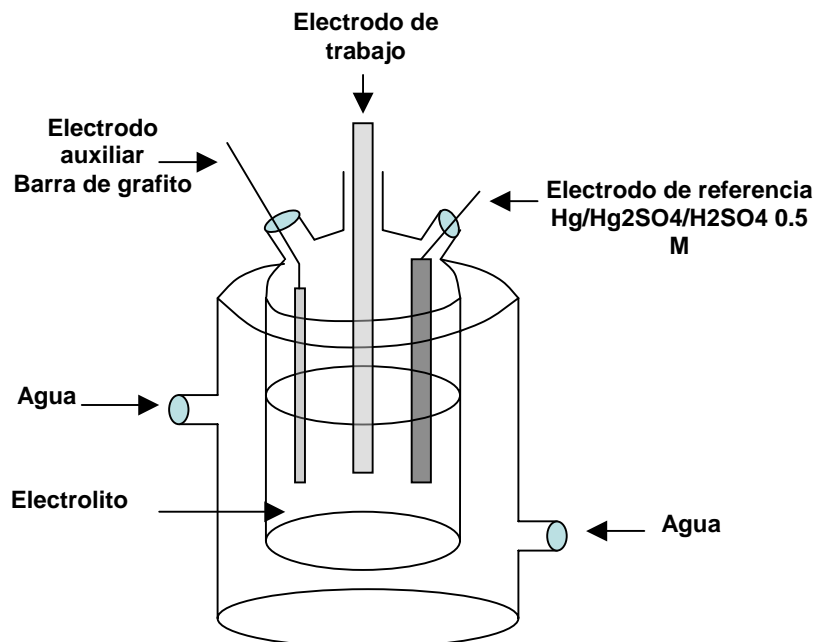


Figura 3.8 Esquema de la celda electroquímica a tres electrodos

Para los experimentos se conectaron cada uno de los electrodos de la celda electroquímica a un potenciostato (Interfase Electroquímica Solartron, Modelo SI 1287) en conexión con una PC utilizando el software Core ware suministrado por el proveedor. Electrodo de trabajo fue conectado a una unidad de control de velocidad angular (CTV101 Radiometer/Copenhagen) para trabajar a diferentes velocidades de rotación.

3.3.1.1 Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroquímica de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada. En estudios electroquímicos, generalmente la primera técnica que se aplica es la VC, ya que con esta se puede determinar el intervalo de electroactividad del disolvente o los potenciales de oxidación-reducción de las especies que reaccionan (ventana electroquímica). La

VC es una técnica potenciostática donde se determina la corriente de la celda en función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Los electrolitos usados en este estudio fueron ácido sulfúrico (97.8% Baker) 0.5 M o ácido sulfúrico 0.5 M + metanol 1 M Aldrich 99.9% preparados con agua desionizada (18.2 MΩ-cm). Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue purgado con nitrógeno durante 30 minutos para desairear el sistema, después se mantuvo sobre el electrolito una atmósfera inerte de Nitrógeno. Este proceso fue para activación del electrodo, haciendo un barrido de potencial en una región comprendida entre 0 a 1.25 V/ENH durante 30 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mV/s y a una temperatura de 25 °C. La curvas de corriente potencial se muestran en la Figura 3.9a y 3.9b. La Figura 3.9a muestra la respuesta corriente voltaje para el sistema de Pt-Ru sin metanol, esta respuesta es característica de un sistema de Pt [60] y la Figura 3.9b la respuesta corriente voltaje para el sistema en presencia de metanol.

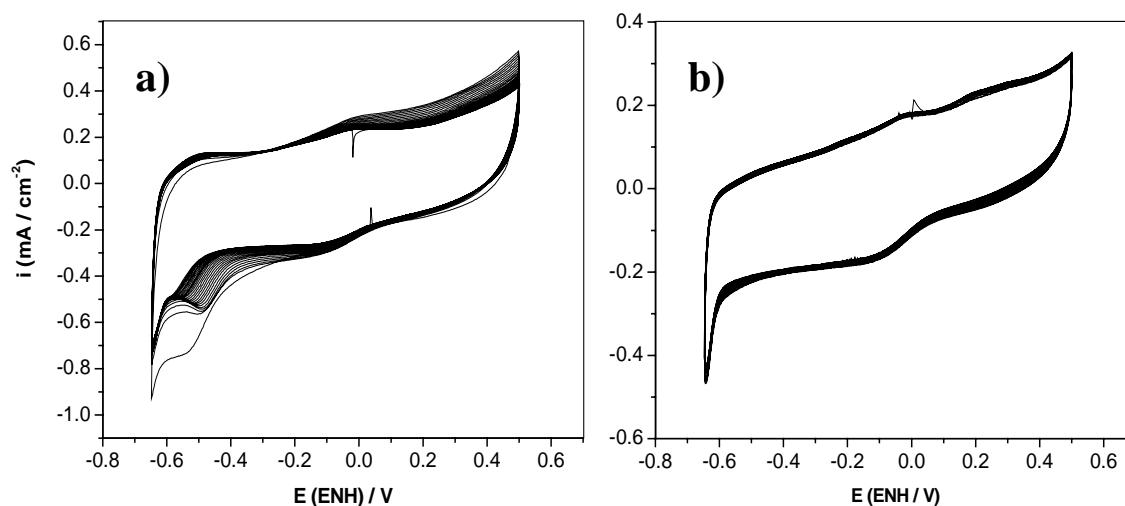


Figura 3.9. Voltamperogramas cíclicos para el catalizador Pt-Ru en (a) ausencia y (b) presencia de metanol) para 30 ciclos.

3.3.1.2 Voltametría lineal

Después de obtener las curvas de voltamperometría cíclica. Se burbujea el electrolito con O_2 durante 15 minutos y se procedió a medir el potencial a circuito abierto (E_{CA}) hasta lograr la estabilidad del sistema. Transcurrido el tiempo se realiza dicha voltametría a diferentes revoluciones por minuto, desde 100 hasta 1800 rpm.

Se utilizó la técnica electroquímica de polarización lineal para determinar la respuesta cinética de la reacción de reducción de oxígeno del sistema Pt-Ru coloidal y soportado sobre carbón Vulcan. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.10.

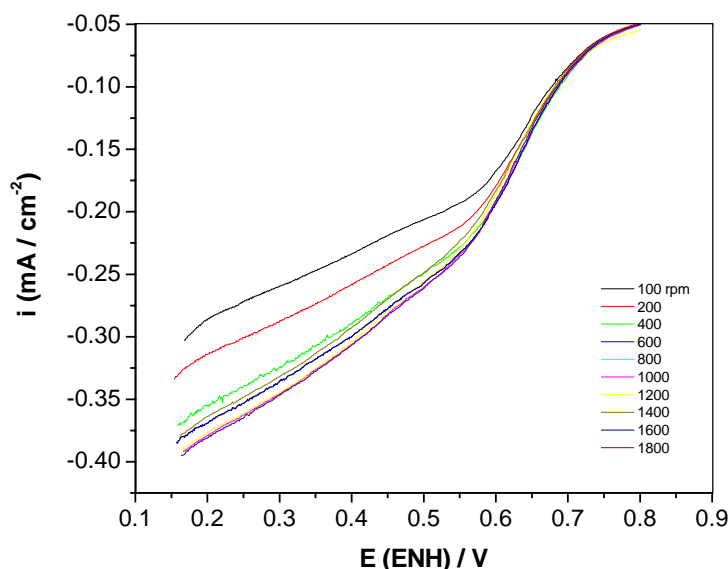


Figura 3.10 Polarización lineal para el Pt-Ru nanoestructurado soportado sobre carbón

Para el estudio de reducción de oxígeno se consideró la ventana electroquímica de $0.2 \leq E(\text{volts}) \leq 0.8$, a partir de la respuesta obtenida de la voltametría cíclica. En la figura 3.10 se observa la respuesta a la polarización lineal del electrodo rotatorio formado por el catalizador soportado para diversas velocidades de barrido (100-1800 rpm). La respuesta cinética del catalizador puede ser directamente observada al tener un comportamiento proporcional al cambio en la velocidad de barrido del electrodo. Para bajas velocidades de

barrido (100, 200, 400 rpm) se observa un cambio lineal en la densidad de corriente para la reacción de reducción de oxígeno. A velocidades más altas (600-1800 rpm) el cambio en la densidad de corriente debido a la reacción de oxidación se observa en menor relación que en el caso anterior. Esta respuesta es observada en sistemas nanoestructurados en donde el contenido de material depositado es mínimo y los efectos de solvatación por el disolvente son importantes presentándose como una contribución por transporte de masa a altas velocidades de barrido de potencial. La respuesta observada para el catalizador nanoestructurado Pt-Ru es una respuesta característica de la reducción de oxígeno de un sistema de platino [52].

Los cálculos de los parámetros cinéticos tales como la densidad de corriente de intercambio, la resistencia de transferencia de carga, la pendiente de Tafel para la reacción de reducción de oxígeno, se llevaron a cabo a partir del análisis de Tafel, considerando las ecuaciones básicas (ecuaciones 2.21-2.23), así como las curvas de Koutecki-Levich (ecuación 2.38) mostradas en la figura 3.10.

Los resultados observados en la figura 3.10, muestran la respuesta lineal de la densidad de corriente, respecto a la velocidad de barrido de acuerdo a la ecuación (2.34). El intervalo de análisis para este caso fue de 0.3 a 0.5 Volts de acuerdo a la respuesta del sistema electroquímico para la reacción de reducción de oxígeno. Se observa una dependencia lineal en cada una de las líneas de corriente en relación con el cambio de potencial aplicado. Esta respuesta es típica de un sistema con respuesta cinética para la reacción de reducción de oxígeno.

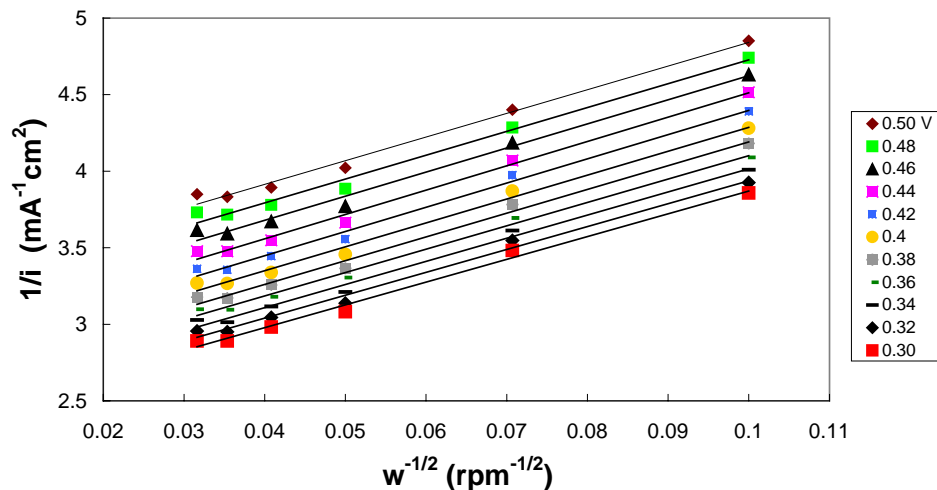


Figura 3.10 Curvas de Koutecki-Levich del sistema nanoestructurado Pt-Ru para la reacción de reducción de oxígeno.

En la figura 3.11 se muestra la curva de Tafel corregida en transporte de masa del sistema Pt-Ru nanoestructurado y soportado sobre carbón Vulcan, a partir de los datos experimentales mostrados en la figura 3.9 se observa una correspondencia lineal en el rango 0.2-0.5 V/ENH. Se calculó un valor de pendiente de Tafel de 134.6 mV/dec. La densidad de corriente de intercambio fue calculada en 8.44×10^{-6} A/cm² y la resistencia de transferencia de carga presentó un valor de 0.442 Ω cm⁻¹. Estos valores sugieren que el mecanismo predominante en la reacción de reducción de oxígeno, es el proceso de transferencia a 4 electrones de acuerdo al modelo de Damjanovic [60-61]. El incremento en la pendiente de Tafel aplicando sobrepotenciales mayores a 1 V/ENH está relacionado con el mecanismo predominante de control por proceso químico que ocurre de forma simultánea con el proceso de transferencia electrónica.

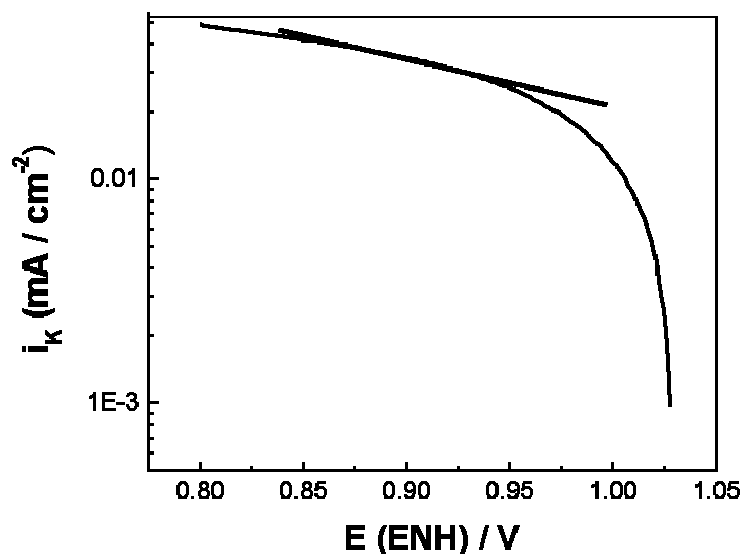


Figura 3.11 Curva de Tafel corregida en transporte de masa del sistema Pt-Ru nanoestructurado soportado sobre carbón para la reacción de reducción de oxígeno.

El valor de coeficiente de transferencia de carga calculado para el sistema Pt-Ru 1:1 coloide fue 0.186 y se obtuvo a partir de los valores de a y b de la ecuación 2.22 y considerando la respuesta cinética del sistema el valor del coeficiente de transferencia de carga se encuentra en el rango para materiales compuestos con platino. Los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga, la pendiente de Tafel y la densidad de corriente de intercambio permitieron caracterizar cinéticamente al Pt-Ru de naturaleza coloide y soportado sobre carbón, utilizando la reacción más lenta que se lleva a cabo en una celda de combustible: el proceso de reducción de oxígeno. Los resultados obtenidos permiten proponer al material desarrollado como un adecuado catalizar para aplicaciones en el ánodo de celdas de combustible de metanol directo.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones generales

En este trabajo se realizó el análisis de una muestra de Pt-Ru 1:1 coloide desde el punto de vista estructural y electroquímico. Las técnicas utilizadas para la caracterización estructural permitieron analizar en detalle una muestra de 50 nanopartículas coloides de Pt-Ru 1:1 observando principalmente lo siguiente:

- a) Una composición atómica variada de Pt y Ru, observando que en ninguno de los casos se obtuvo una composición 1:1 en porcentaje atómico en las muestras analizadas, sin embargo siempre se observó la presencia de los dos materiales.
- b) Una dispersión uniforme, con tamaños de partícula en un rango de 1.3 a 3.6 *nm* con una media asociada de 2.292 *nm*, lo cual indica que existe una tendencia de que se formen nanopartículas con este diámetro.
- c) Mediante el método utilizado para la medición de las distancias interplanares se hizo un análisis estadístico mostrando la tendencia de que se formen nanopartículas con distancias interplanares de 1.9, 2, 2.15, 2.2, 2.24, 2.26, y 2.3 Å.
- d) La correlación entre las mediciones interplanares con el método utilizado y los resultados obtenidos con la simulación de XRD sobre redes cristalinas de 32 átomos de Pt con variaciones en contenido de Ru permitió una aproximación teórica del contenido atómico de las nanopartículas, asegurando así la formación nanopartículas bimetalicas. Esto muestra que la medición sistemática

de distancias interplanares puede dar información sobre la composición atómica de las nanopartículas.

Este análisis estructural es una primera aproximación sobre el contenido atómico de las nanopartículas bimetalicas de Pt-Ru obtenidas mediante el proceso de síntesis utilizado. Por esto se propone realizar estudios que den más información de las nanopartículas, como podría ser el análisis superficial de las nanopartículas así como simulación de las propiedades electrónicas de las nanopartículas, pues como se mencionó en el Capítulo 1 estas son las propiedades que determinan las propiedades catalíticas de los materiales, en específico, nanopartículas partículas de Pt-Ru.

Respecto al análisis electroquímico para la muestra de Pt-Ru 1:1 se obtuvo lo siguiente:

Para bajas velocidades de barrido (100, 200, 400 *rpm*) se observó un cambio lineal en la densidad de corriente para la reacción de reducción de oxígeno. A velocidades más altas (600-1800 *rpm*) el cambio en la densidad de corriente debido a la reacción de oxidación se observa en menor relación que en el caso anterior. Esta respuesta es observada en sistemas nanoestructurados en donde el contenido de material depositado es mínimo y los efectos de solvatación por el disolvente son importantes presentándose como una contribución por transporte de masa a altas velocidades de barrido de potencial. El valor de coeficiente de transferencia de carga calculado para el sistema PtRu nanoestructurado fue 0.186 y considerando la respuesta cinética del sistema el valor del coeficiente de transferencia de carga se encuentra en el rango para sistemas de platino. Los valores de los parámetros cinéticos indican que en general la nanopartículas coloides de Pt-Ru 1:1 dan una buena respuesta catalítica. Sin embargo uno de los inconvenientes que se puede considerar en este

método es el uso de metanol como material disolvente. Como se expuso en el Capítulo 1, la generación de CO cuando reacciona con Pt puede provocar un envenenamiento en las caras activas del Pt. Por esta razón, uno de los objetivos posteriores a esta tesis es la síntesis de nanopartículas bimetálicas en donde no se use el metanol.

REFERENCIAS

- [1] L. Carrete, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Chemphys.* 1 (2000) 162.
- [2] Yasuyuki Ishikawa, Meng-Sheng Liao and Carlos R. Cabrera, *Theor. Comput. Chem.*, 15, (2004) 325.
- [3] D. Chu and S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1770.
- [4] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross and E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 617.
- [5] B. Beden, C. Lamy, N. R. de Tacconi and A. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 71.
- [6] D. Geschke, T. Bastug, T. Jacob, S. Fritzche, W. D. Sepp and B. Fricke, *Physical Review B*, 64 (2001) 235411.
- [7] M. Krausa, and W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 307.
- [8] T. Frelink, W. Visscher, and JAR van Veen, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1871.
- [9] Y.-J. Leng, X. Wang and I.-M. Hsing, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 528 (2002) 145.
- [10] S. Mukerjee and R. Urian, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3219.
- [11] J. Lipkowski, *Eletrocatalys, Frontiers in Electrochemistry*, Vol. 5, Jr. Editors (VCH) New Cork (1997).
- [12] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner and W. Vielstich, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001) 337.
- [13] T.-W. Kim, S.-J. Park, L.E. Jones, M.F. Toney, K.-W. Park, Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 12485.
- [14] C. Bock, M. –A. Blakely and B. MacDougall, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2401.

- [15] W.H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, C.A.P. Leite, F. Galembeck and E. R. Gonzalez, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3869.
- [16] J. M. Costa, *Fundamentos de Electrónica*, Ed. Alhambra, Madrid, 1981.
- [17] R. Kelsall, Ian W. Hamley and Mark Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2005.
- [18] M. C. Roco, *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (1999)1.
- [19] V. I. Klimov, *Los Alamos Science*, 28 (2003) 214.
- [20] J. P. Wilcoxon, G. A. Samara, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 7299.
- [21] M. J. Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. G. Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19 (2001) 1091.
- [22] K. Sattler, *Handbook of Thin Films Materials*,. (Academic Press, Los Angeles, 2001) p. 61.
- [23] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 975.
- [24] C. P. Poole and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, 1st ed. (Wiley-Interscience, USA, 2003) p. 14.
- [25] T. P. Martin, *Phys. Rep.* 273, 19(1996)
- [26] K. Manninen and M. Manninen, *Eur. Phys. J. D*, 20 (2002) 243.
- [27] M. J. Yacamán, M. Marín-Almazo, J. A. Ascencio, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical* 173(2001) 61.
- [28] S. J. Pennycook and D. E. Jesson, *Ultramicroscopy* 34 (1991) 4.
- [29] K. Koga and K. Sugawara, *Surface Science* 529 (2003) 23.
- [30] B. Rellinghaus, O. Dmitrieva and S. Stappert, *Journal of Crystal Growth*, 262 (2004) 612.
- [31] H. B. Liu, U. Pal, A. Medina, C. Maldonado and J. A. Ascencio, *Physical Review* 71 (2005) 075403.

- [32] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, 1st ed. (Bristol and Philadelphia, UK, 1996), p. 305.
- [33] Y. Li, Y. M. Yong, D. M. Collard and M. A. El-Sayed, *Organic letters*, 2 (2000) 2385.
- [34] H. W. King, *Journal of Materials Science* 1 (1966) 79.
- [35] X. Xue, C. Liu, X. Xing and T. Lu, *Journal of Electrochemical Society*, 153 (2006) E79.
- [36] J. O'M. Bockris and H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 7 (1964) 428.
- [37] M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 275.
- [38] D. M. Cox, *NanoStruct. Mater* 1(1992) 161.
- [39] J. McBreen, S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3399.
- [40] M. S. Nashner, A. I. Frenkel, D. L. Adler, J. R. Shapley and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7760.
- [41] D. Shindo and K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, 1st ed. (Springer-Verlag, Tokio, 1998) p. 2.
- [42] P. W. Atkins, *Fisicoquímica.*, 3^a Ed. (Adison-Wesley Iberoamericana, México., 1991) p. 845.
- [43] D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*, 1st ed. (The Electrochemical Consultancy, England, 1991) p. 5.
- [44] I. Rubinstein, *Physical Electrochemistry*, 1st ed. (Dekker, New York, 1995) p. 9.
- [45] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical, Enginners, and Materials Scientists*, 1st ed. (Wiley-VCH, New York, 1993) p. 108.
- [46] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 1st ed. (Wiley, USA, 1980), p. 130.

- [47] D. Posadas, *Introducción a la electroquímica*, 1^a ed. (OEA, Washington D. C. USA, 1980) p. 37.
- [48] Pérez Luna C., *Tesis de Licenciatura*, Instituto de Física, BUAP Agosto de 2005
- [49] X. Nie, J. C. Jiang, E. I. Meletis, L. D. Tung and L SPino., *Journal of Applied Physics* 93, (2003) 4750.
- [50] A.S. Eggeman, A.K. Petford-Long, P.J. Dobson, J. Wiggins, T. Bromwich, R. Dunin-Borkowski and T. Kasama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301 (2006) 336.
- [51] W. Tian, H. P. Sun, X. Q. Pan, J. H. Yu, M. Yeadon, C. B. Boothroyd, Y. P. Feng, R. A. Lukaszew and R. Clarke., *Applied Physics Letter* 86 (2005) 131915.
- [52] J. K. Borchart, *Materials Today* 12 (2005) 19.
- [53] Jong-Sung Yu, *Rev. adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 347.
- [54] S.-CY Tsen, PA Crozier and J. Liu, *Ultramicroscopy* 98 (2003) 63.
- [55] J.-O.Malm and MAO'Keefe, *Ultramicroscopy* 68 (1997) 13.
- [56] A. L. Ocampo, CIE, *Tesis de Doctorado*, Cap. 4, pag 64. 2006.
- [57] L. C. ordoñez, CIE, *tesis de Doctorado*, , Cap. 3, pag. 32, 2006.
- [58] F. Alvarez, en comunicación privada.
- [59] R Jiang, D Chu, *J. Electrochem. Soc.* 147, 4605 (2000).
- [60] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4057.
- [61] O. Solorza-Feria, S. Ramírez-Raya, R. Rivera-Noriega, E. Ordoñez-Regil and S. M. Fernández-Valverde *Thin Solid Films*, 311 (1997) 164.