



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio de la oxidación anódica de especies
orgánicas C2 en catalizadores bimetálicos para
aplicación en celdas de combustible**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

QUÍMICA – ÁREA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

M. I. ROBERTO CARLOS HERNÁNDEZ MAYA

TUTOR:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA



2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Omar Solorza Feria

Secretario: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

Vocal: Dr. Eliceo Sosa Hernández

1^{er} Suplente: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

2^{do} Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Lugar donde se realizo la tesis:

Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, Facultad de Química, UNAM.

Director de Tesis:

Dr. Pedro Roquero Tejeda

Firma

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química** por permitirme una vez más formar de parte de ella.

Al **CONACyT**, por el apoyo económico brindado para realizar mis estudios de posgrado en la Facultad de Química.

A mi tutor, **Dr. Pedro Roquero Tejeda**, por su confianza, por su apoyo y excelentes consejos brindados para la realización de este trabajo.

Al comité tutorial que asesoro el desarrollo de esta tesis, formado por:

Dr. Pedro Roquero Tejeda Facultad de Química, UNAM

Dr Jesús Gracia Fadrique Facultad de Química, UNAM

Dr. Homero Castañeda López The University of Akron

A los ilustres **Miembros del Jurado**, por el tiempo dedicado para la revisión de esta tesis.

A la **División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química**, por su valiosa ayuda y facilidades otorgadas durante la realización de mis estudios de posgrado.

DEDICATORIA,

A MI FAMILIA

Por la paciencia que han mostrado a lo largo de estos años, por el apoyo y sobre todo por los hermosos momentos familiares que tenemos y tendremos, Cybhel y Roberto, son y serán mis motivadores para continuar creciendo

GRACIAS, LOS AMO

A MIS PADRES

Por su apoyo, por su infinita paciencia y comprensión en tantos procesos, que siempre me ha ayudado para salir adelante en todas las metas que me he fijado. Siempre serán fundamentales en todos mis proyectos.

Los quiero mucho.

A MI FAMILIA

Lorena, Arturo, Marisol, Guillermo, Vanessa, Ignacio, Juan, Angélica por sus consejos y cariño que siempre me han ayudado a mejorar. A mis niños, Carolina, David, Valeria, Cecilia y Sofía que me brindan la oportunidad de sonreír por sobre cualquier problema. Gracias.

A todas y cada una de las personas que me han apoyado a lo largo de tanto tiempo, familiares y amigos, muchas gracias.

ÍNDICE

RESUMEN		i
ABSTRACT		iii
OBJETIVO E HIPOTESIS		v
Capítulo 1. MARCO TEÓRICO		
1.1	Celdas de Combustible	2
1.1.1	Principios básicos de las celdas de combustible	2
1.1.2	Tipos de celdas de combustible	4
1.2	Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)	6
1.2.1	Principios de operación de DMFC	7
1.3	Celdas de combustible de etanol directo (DEFC)	11
1.3.1	Oxidación de etanol	11
1.3.2	Catalizadores para la oxidación de etanol	13
1.3.3	Efecto de los catalizadores en una celda de combustible	14
1.4	Celdas de combustible de etilenglicol directo (DEGFC)	15
1.4.1	Oxidación de etilenglicol	15
1.4.2	Catalizadores para la oxidación de etilenglicol	17
Capítulo 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		
2.1	Síntesis de los catalizadores	20
2.1.1	Síntesis de los catalizadores Pt-W/C	20
2.2	Técnicas de caracterización física	22
2.2.1	Morfología	23
2.2.2	Caracterización de la superficie	23

2.2.3	Desarrollo experimental	24
2.3	Ángulo de contacto	25
2.3.1	Desarrollo experimental	26
2.4	Técnicas de caracterización electroquímica	29
2.4.1	Voltamperometría cíclica	29
2.4.2	Desarrollo experimental	32
2.4.2.1	Preparación de los electrodos	32
2.4.2.2	Determinación del área catalíticamente activa	34
2.4.2.3	Voltamperometría cíclica	35
2.4.3	Voltamperometría de muestreo de corriente	35
2.4.3.1	Desarrollo experimental	36

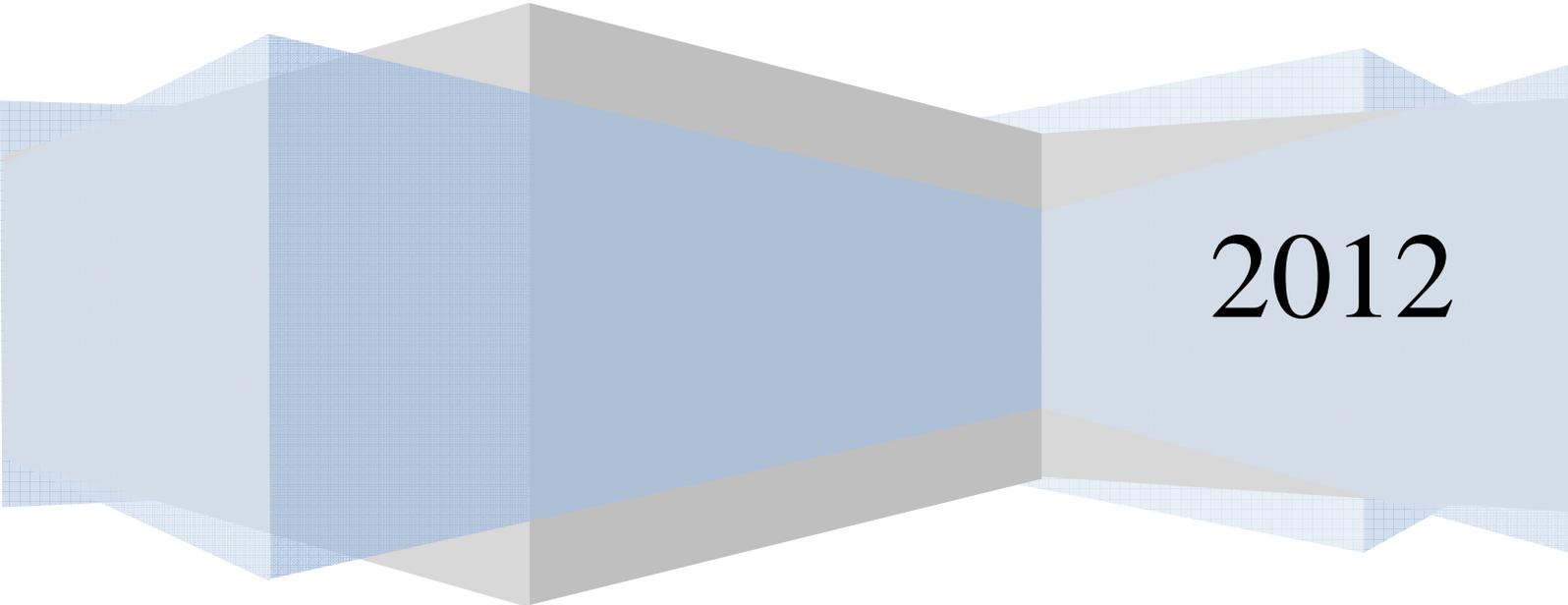
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1	Caracterización física	39
3.1.1	TEM de los catalizadores Pt-W/C	39
3.1.2	Ángulo de contacto	41
3.1.2.1	Ángulo de contacto en carbón-nafion	42
3.1.2.2	Ángulo de contacto en catalizadores Pt-W/C en soluciones de EtOH	46
3.1.2.3	Ángulo de contacto en catalizadores Pt-W/C en soluciones de Etg	52
3.2	Caracterización electroquímica	56
3.2.1	Despojo de CO (<i>stripping</i>)	56
3.2.2	Oxidación de EtOH	58
3.2.3	Voltamperometría cíclica en distinta rapidez de barrido	69
3.2.4	Estabilidad de los catalizadores con VC	74
3.2.5	Voltamperometría de muestreo de corriente en EtOH	80
3.2.6	Oxidación de Etg	81
3.2.7	Voltamperometría cíclica en distinta rapidez de barrido	86
3.2.8	Estabilidad de los catalizadores con VC	90

3.2.9	Voltamperometría de muestreo de corriente en Etg	92
Capítulo 4. DISCUSIÓN GENERAL		
4.1	Discusión general	94
4.1.1	Ángulo de contacto con soluciones de EtOH	94
4.1.2	Ángulo de contacto en soluciones de Etg	99
4.1.3	Oxidación de moléculas orgánicas del tipo C2	101
4.1.4	Estabilidad a tiempos largos por medio de Voltamperometría cíclica	107
4.1.5	Voltamperometría de muestreo de corriente	109
Capítulo 5. CONCLUSIONES		
		110
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		
		114
ANEXOS		
A.1	Cálculos estequiométricos para la síntesis de catalizadores	127
A.2	Imágenes obtenidas de TEM para todos los catalizadores sintetizados	128
A.3	Imágenes del ángulo de contacto en todos los catalizadores	131
A.4	Voltamperometrías cíclicas a distinta rapidez de barrido	136
A.5	Estabilidad de los catalizadores Pt-W/C	151

Facultad de Química, UNAM

Objetivo e Hipótesis



2012

OBJETIVOS

Sintetizar sólidos que catalicen eficientemente la reacción de oxidación anódica de metanol, empleando Pt y W como fases activas, soportadas en carbón tipo Vulcan.

Establecer una formulación óptima para el catalizador bimetálico Pt-W/C y probar su eficiencia en la oxidación directa de moléculas orgánicas de Etanol y Etilenglicol en una celda electroquímica.

Establecer si existe una relación entre la actividad catalítica de los materiales sintetizados y las características del mojado de fases líquidas agua - Etanol o agua - Etilenglicol sobre estos sólidos.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Los catalizadores para ánodos en celdas de combustible de hidrógeno se desarrollaron principalmente durante la década de los 60 del siglo pasado, mientras que la investigación intensiva en celdas de combustible de alcohol directo comenzó en los años 90. Los catalizadores empleados para la oxidación de alcoholes en fase líquida son esencialmente similares a los que se han empleado en la oxidación de hidrógeno molecular en fase gas. Sin embargo, no se ha prestado atención a las diferencias fundamentales relacionadas con que un combustible sea gas y el otro líquido.

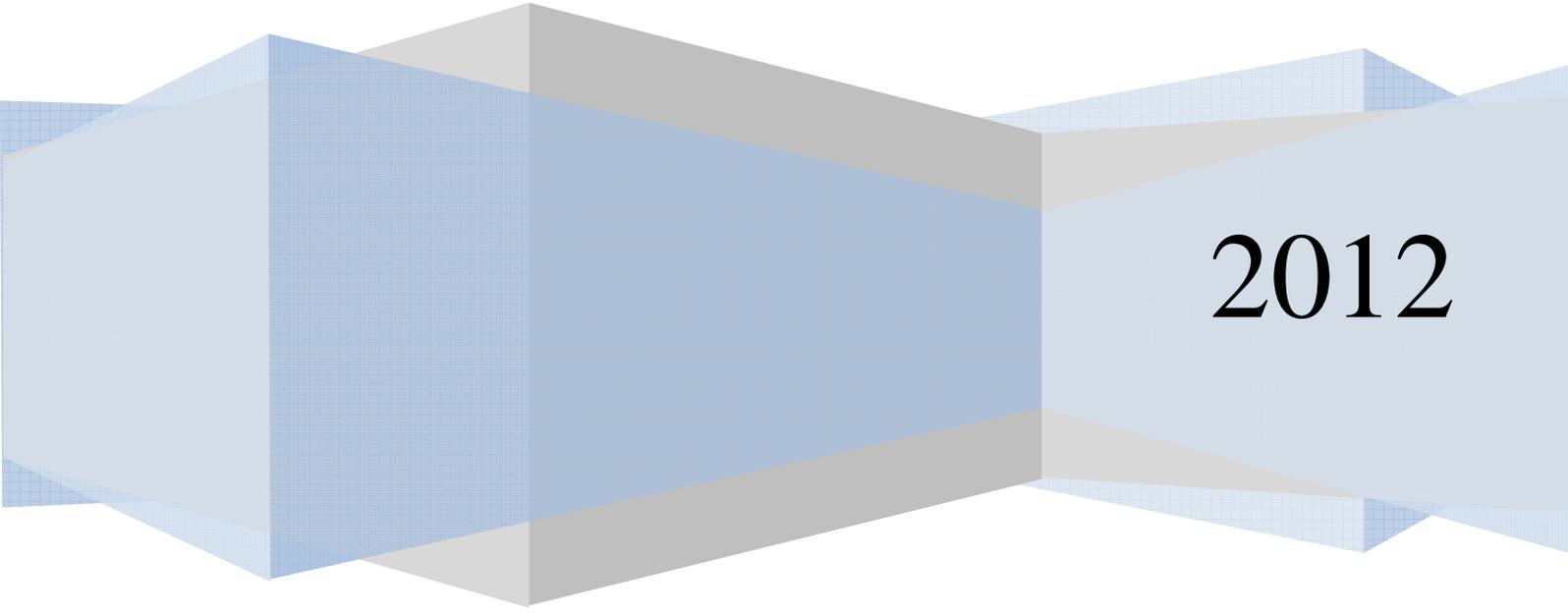
Diferentes mecanismos y efectos catalíticos han sido propuestos para explicar las diferencias en la actividad catalítica de oxidación de alcoholes en distintos materiales, pero ninguna de ellas toma en cuenta los fenómenos de mojado. Con base en estas premisas, se propone la siguiente hipótesis:

La formulación de catalizadores bimetálicos permite modular las propiedades de superficie de los catalizadores. Estas propiedades de superficie pueden ser caracterizadas midiendo el ángulo de contacto formado entre el sólido (catalizador), y el líquido (combustible). Las diferencias en la composición del material deben reflejar variaciones en el ángulo de contacto, y estas diferencias deben estar relacionadas con la actividad electrocatalítica de los distintos sólidos formulados.

Facultad de Química, UNAM

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO



2012

1.1 Celdas de Combustible

En los últimos años, el uso de combustibles fósiles, especialmente de petróleo y gas, ha acelerado la preocupación por una crisis energética global. Los mayores esfuerzos se concentran en encontrar métodos de producción de electricidad, de manera eficiente y con el menor impacto ambiental posible. La nueva electricidad tiene que provenir de fuentes de energía renovables y es mucho más aceptable si ésta no tiene la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera que tienen los combustibles fósiles. Las celdas de combustible son una opción promisoría para la transformación de la energía. ^[1-5]

Una celda de combustible es un diseño electroquímico que convierte continuamente energía química en energía eléctrica (acompañada de calor) para una gran variedad de combustibles y oxidantes. ^[1-3, 5]

1.1.1 Principios Básicos de una Celda de Combustible

Una celda de combustible es una celda galvánica en la cual la energía libre de una reacción química es convertida en energía eléctrica. El cambio de energía libre de Gibbs de una reacción química está relacionado con el voltaje de acuerdo a la Ec. 1 ^[1-3]:

$$\Delta G = -nF \Delta U_0 \quad \text{Ec. 1}$$

donde n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (96,487 coulombs/g-mol-e) y ΔU_0 es el voltaje de la celda en el equilibrio termodinámico, en ausencia de flujo de corriente.

La estructura básica de una celda de combustible consiste en una capa de un electrolito sólido en contacto, por un lado, con un ánodo poroso y por el otro con

un cátodo poroso. La representación esquemática de una celda de combustible con los reactantes y productos y la conducción de los iones con sus direcciones de flujo se muestra en la figura 1 [3].

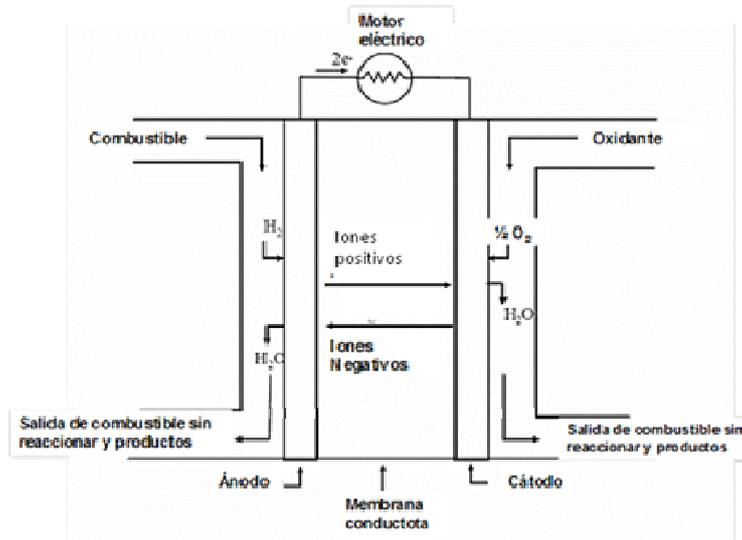


Figura 1. Esquema general de una celda de combustible.

Las reacciones electroquímicas, involucradas en los procesos de oxidación y reducción en una celda de combustible, se pueden ver de manera general como cambios químicos que ocurren en una interfase entre un electrodo y un electrolito [1-3]. Una reacción anódica se esquematiza en la Ec. 2.



donde el reactante, *Red*, se oxida, perdiendo electrones y formando los productos, *Ox*, especies oxidadas y *n*, que es el número de electrones transferidos por molécula transformada. Para la reacción opuesta, en el cátodo, los reactantes *Ox* ganan electrones, de esta forma se reducen para formar el producto *Red*, como se ve en la Ec. 3.



1.1.2 Tipos de Celdas de Combustible

Existen distintos tipos de celdas de combustible, que se han desarrollado de manera diferente. Se clasifican de acuerdo con el uso que tienen y dependiendo de sus componentes ^[1-3, 6].

Celda de combustible de electrolito polimérico (PEFC, por sus siglas en inglés). El electrolito en esta celda de combustible es una membrana intercambiadora de iones (polímero sulfónico ácido fluorado, u otros polímeros similares) que es un excelente conductor de protones. El único líquido en estas celdas de combustible es el agua, por lo que los problemas de corrosión son mínimos. La administración del agua en la membrana es un parámetro crítico para un eficiente funcionamiento de la celda. Este tipo de celda debe operar en condiciones donde el agua producida no se evapore rápido, ya que eso puede promover que la membrana se deshidrate. Debido a la temperatura de operación impuesta por el intervalo de estabilidad del polímero, que usualmente es menor a 120°C en este tipo de celda, se utilizan combustible ricos en H₂. Otro factor limitante en estas celdas son las grandes cantidades de platino que se requieren en la formulación de los catalizadores, tanto en el cátodo como en el ánodo, lo que hace que influya en su comercialización. La adsorción de CO en el catalizador es otro problema que se enfrenta en este tipo de celda.

Celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés). El electrolito en este tipo de celda es una solución concentrada de KOH (85 % en peso) y opera en temperaturas alrededor de 250°C, o en soluciones menos concentradas (35 - 40 % en peso) y una temperatura de operación alrededor de 120°C. El electrolito es retenido en una matriz, usualmente asbesto, y se emplea un amplio rango de catalizadores, por ejemplo Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles. La adsorción de CO también se presenta como un factor limitante en este tipo de celdas y este puede reaccionar con el KOH para formar K₂CO₃, lo que altera la

composición del electrolito disminuyendo su eficiencia. Las emisiones de CO_2 al ambiente son despreciables.

Celda de combustible de ácido Fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés). Ácido fosfórico al 100 % es usado como electrolito en esta celda, que opera a temperaturas de entre 150 y 220 °C. A temperaturas menores, el ácido fosfórico es un pobre conductor iónico y la adsorción de CO en los catalizadores de Pt, utilizados en el ánodo es severa. La relativa estabilidad del ácido fosfórico concentrado es alta, comparada con la de otros ácidos comunes. El uso de ácido al 100 % minimiza la presión de vapor de agua, por lo que la administración de agua en la celda no es difícil. La matriz universalmente utilizada para retener al ácido es carburo de silicio, y el electrocatalizador en ánodo y cátodo es Pt.

Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, por sus siglas en inglés). El electrolito en esta celda es usualmente una combinación de carbonatos alcalinos, que son retenidos en una matriz cerámica de LiAlO_2 . Esta celda de combustible opera a temperaturas de entre 600 y 700 °C. En estas temperaturas los carbonatos forman una sal fundida altamente conductora, con iones de carbonato proporcionando conducción iónica. Con estas altas temperaturas de operación en las MCFC's, níquel en el ánodo y óxido de níquel en el cátodo son adecuados para promover la reacción. Metales nobles no son requeridos.

Celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés). El electrolito en esta celda es un sólido, un óxido metálico no poroso, usualmente ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 . La celda opera a temperaturas entre 600 y 1000 °C donde la conducción iónica por iones de oxígeno tiene lugar. Típicamente, el ánodo es de Co- ZrO_2 o Ni- ZrO_2 y el cátodo es de Sr-dopado con LaMnO_3 .

Celdas de combustible de alcohol directo (DAFC, por sus siglas en inglés). Estas celdas operan en temperaturas de operación bajas y están basadas en tecnología de membranas intercambiadoras de protones (PEM, por sus siglas en inglés). Su

funcionamiento se basa en utilizar el hidrógeno contenido en los alcoholes. Los combustibles más utilizados en estas celdas son el metanol y el etanol. El utilizar el hidrógeno contenido en los alcoholes como combustible tiene dos ventajas: una, que el combustible se encuentra en estado líquido, lo que se traduce en fácil almacenamiento y la otra es que proporcionan altas densidades de energía. Adicionalmente, otra de las ventajas que presenta este tipo de celda es su aplicabilidad en sistemas compactos. ^[1-3,5, 7]

En las celdas de combustible que operan a bajas temperaturas (PEFC, AFC, PAFC y DAFC), los protones o los iones hidroxilo son los que transportan la carga eléctrica en el electrolito, mientras que en las celdas de altas temperaturas (MCFC y SOFC), los iones carbonato y los iones oxígeno, respectivamente, son los que transportan la carga.

1.2 Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)

La celda de combustible de metanol directa (DMFC, por sus siglas en inglés) es una celda que funciona usualmente con combustible líquido, metanol. Este tipo de celda representa una excelente alternativa debido, entre otras cosas, a que ofrece una transferencia de 6 electrones en la electro-oxidación completa del metanol, sumado a las bajas emisiones de CO₂, comparadas con las máquinas térmicas o los motores de combustión interna, y a su baja temperatura de operación, además de ser una alternativa para dispositivos portátiles. ^[1-2, 7-12, 14, 16-18] Para que una celda de combustible pueda ser comercializada existen requerimientos técnicos que se tienen que cumplir. Estos son: que una celda combustible estacionaria debe de tener un tiempo de vida de más de 40,000 h y 8,000 h de servicio ininterrumpido con una eficiencia del 80 %. Para autobuses 20,000 h de operación y para automóviles 6,000 h de operación ^[1-2, 7-9].

1.2.1 Principios de Operación de DMFC

Un esquema general de cómo funciona la DMFC se muestra en la figura 2 [2].

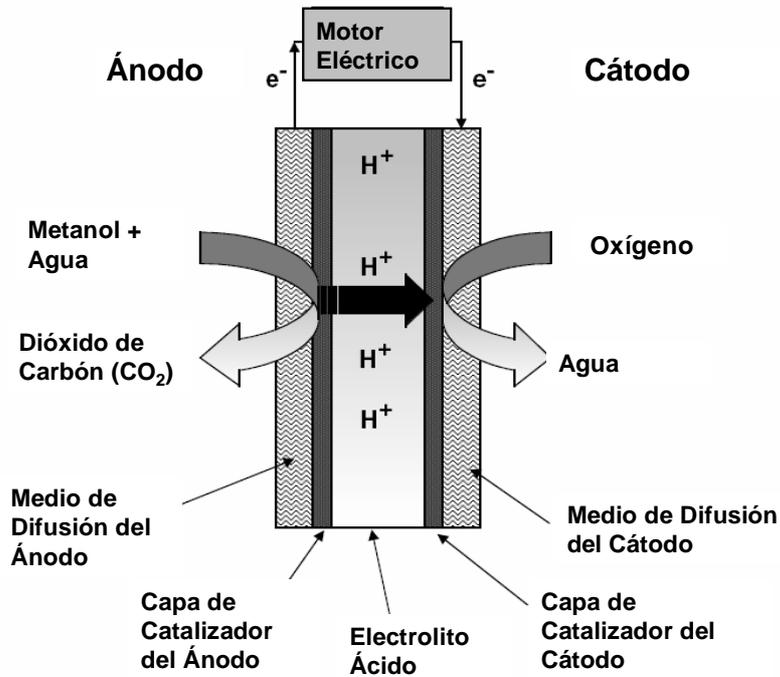
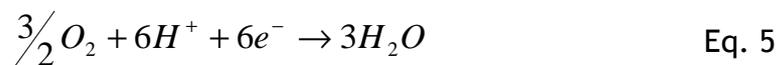
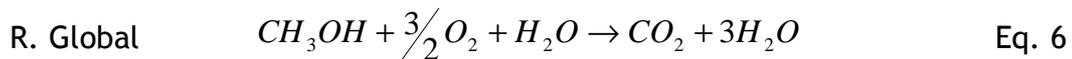


Figura 2. Esquema general de una celda de combustible de metanol directo.

El metanol y el agua reaccionan, el metanol se electro-oxida en el ánodo y se producen CO_2 [2, 13], protones y electrones como se muestra en la Eq. 4. Este tipo de celda utiliza comúnmente un electrolito ácido, debido a que ayuda a que el CO_2 sea rechazado de la solución. Los protones producidos en el ánodo migran a través del polímero electrolítico hacia el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno, usualmente del aire, para formar agua, como se muestra en la Eq. 5. Los electrones liberados en el ánodo atraviesan el circuito externo donde realizan el trabajo eléctrico que sea requerido. La reacción global se muestra en la Ec. 6 [1-2, 7-9].





La electro-oxidación de metanol a CO_2 involucra la transferencia de 6 electrones, pero estos electrones no se transfieren simultáneamente. Existe la transferencia parcial que se debe a la formación de especies intermediarias, adsorbidas en el catalizador o estables en solución [1-2, 7-9]. Este mecanismo ocurre en varias etapas. Primero tiene lugar la electro-adsorción de metanol en la superficie del catalizador para formar productos intermediarios que contienen C, producto de la desprotonación de la molécula. Un esquema de esta adsorción-desprotonación se muestra en la Figura 3 [1-2].

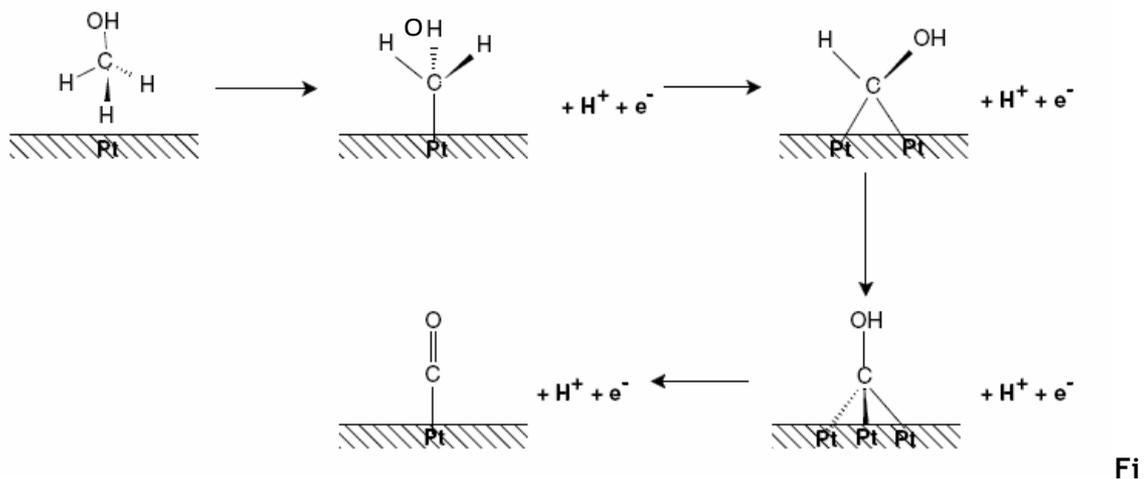


Figura 3. Esquema general de la oxidación de metanol en una superficie de Pt, con el continuo desprendimiento de átomos de H^+ y electrones.

La Figura 4 muestra las posibles reacciones de la oxidación de metanol, así como sus posibles caminos para formar otros productos. [1-2]. En esta figura se utiliza una superficie de Pt, que es uno de los catalizadores más utilizados para este tipo de celda, por su estabilidad química y alta actividad catalítica, aunque muestra una gran afinidad para adsorber CO en su superficie, lo que ocasiona un envenenamiento de la celda, esto aunado al alto costo que representa utilizarlo como catalizador, lo cual representa un impedimento para comercializar este tipo de celdas [12-14, 17-18].

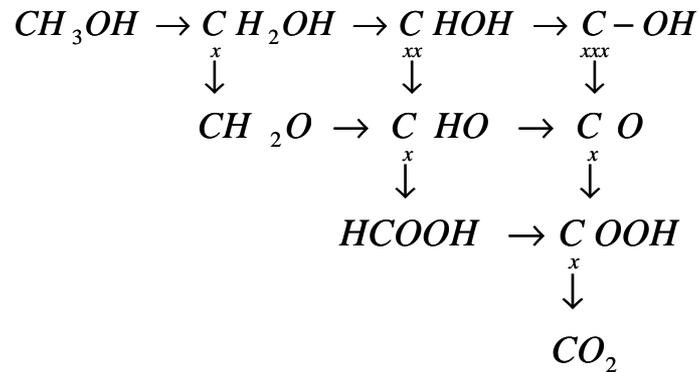
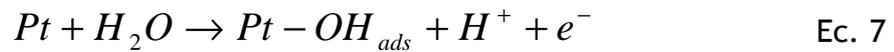


Figura 4. Posibles intermediarios de la electro-oxidación de metanol, en soluciones de H_2SO_4 [1].

De acuerdo con lo presentado en las Figuras 3 y 4, el CO queda adsorbido en la superficie del catalizador, Pt, por lo que se establece una interfase de Pt-CO. Una etapa necesaria para la oxidación completa es la adición del oxígeno, del agua, a los intermediarios absorbidos que contienen C para formar el CO_2 , como se muestra en las Ec. 7 y 8. [1-2]



A potenciales por debajo de 450 mV vs ENH, la superficie de Pt se ve saturada de una capa de moléculas de CO fuertemente adsorbidas. Cuando la oxidación de metanol ya no tiene lugar para llevarse a cabo, el CO_{ads} es oxidado en CO_2 , el cual se desorbe de la superficie de Pt. A estos potenciales, este proceso tiene una cinética lenta, comparada con la cinética de adsorción de CO en la superficie de Pt, lo cual tiene como consecuencia el fenómeno conocido como *crossover*, que es un envenenamiento del cátodo por moléculas de metanol que atraviesan la membrana, al no ser oxidadas en el ánodo, teniendo como consecuencia una disminución de la eficiencia de la celda. [1-2, 7-12, 14, 18-19].

Para oxidar una molécula de alcohol hasta CO_2 , inevitablemente se pasa por la formación de CO, que disminuye el desempeño de la mayor parte de los catalizadores, pues se adsorbe fuertemente sobre superficies de Pt, elemento hasta ahora irremplazable en la formulación de catalizadores para celdas de combustible. Generalmente se emplean catalizadores soportados, constituidos de una o más fases activas depositadas sobre un soporte que debe ser conductor de la electricidad. Para este fin se emplea generalmente carbón de tipo grafito; el más común es el llamado Vulcan XC-72, producido por la empresa Cabot, que tiene un tamaño promedio de partícula de 40 nm.

En este sentido, los esfuerzos en las celdas de combustible de metanol directo se han concentrado en encontrar alternativas de catalizadores que permitan aumentar la rapidez de oxidación de la molécula de metanol, y así minimizar el efecto de la adsorción de CO en la superficie del mismo. Los esfuerzos se han concentrado básicamente en encontrar catalizadores bimetálicos, base Pt, para que, por medio de un mecanismo bifuncional, es decir utilizar un metal principal que tenga una alta actividad catalítica y otro metal que contribuya en mejorar esta actividad catalítica, evite el envenenamiento y por consiguiente, el fenómeno de “crossover” [13, 21]. Entre las aleaciones que han sido probadas y que han mostrado buenos resultados son aleaciones Pt-Ru/C [16], Pt-Os/C [13], Pt-TiO_x/C [19], que son soportadas en carbón Vulcan. También se han probado aleaciones, algunas de eficiencia ya probada, pero en distinto soporte, en nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), entre las que se encuentran Pt-Ru/CNT [9], Pt-Co/CNT [11]. También se han utilizado soportes de nanotubos de carbono multipared (MWCNT, por sus siglas en inglés), de las aleaciones probadas en este tipo de soporte se encuentran Pt-Ni/MWCNT [17], Pt-Ru/MWCNT [20]. También se han investigado aleaciones con distintos metales. Entre estas encontramos aleaciones Pd-Co [14-15, 18], que han mostrado tener buena tolerancia al metanol. Se ha probado también un arreglo tridimensional basado en esferas de poliestireno, polipirrol y Pt, Pt/Ppy/Ps [12].

1.3 Celdas de Combustible de Etanol Directo (DEFC)

La celda de combustible de etanol directo (DEFC, por sus siglas en ingles), es una celda que, al igual que las DMFC, funciona con combustible líquido, en este caso etanol (EtOH). Durante la última década se han hecho grandes esfuerzos en la investigación de la oxidación electroquímica de metanol y el desarrollo de las DMFC, en todas sus áreas, Electroquímica, Catálisis, Nanotecnología [5-21].

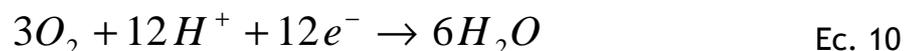
El EtOH ha sido propuesto como un fuerte candidato para reemplazar al metanol, entre las razones para llegar a estas conclusiones se encuentran su gran densidad de energía, que corresponde a 12 electrones por molécula en la oxidación total; otra es que el EtOH presenta una menor permeabilidad en membranas poliméricas, por lo que los problemas de *crossover* se ven ligeramente reducidos. El EtOH presenta otras ventajas respecto del metanol: es un alcohol que no es tóxico para el ser humano (en cantidades moderadas); a diferencia del metanol, se puede producir a partir de la fermentación de la biomasa, además de que puede ser aplicado a dispositivos portátiles [21-24, 27-28, 33].

1.3.1 Oxidación de Etanol

La reacción de oxidación de EtOH se muestra en la ecuación 9. Esta reacción tiene lugar en el ánodo [5, 7, 21, 25, 33].



La reacción catódica en una celda de combustible de etanol directo (DEFC, por sus siglas en inglés) es la reducción del oxígeno, que se muestra en la ecuación 10.

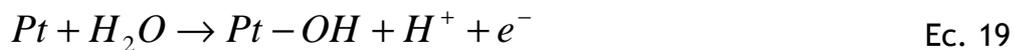
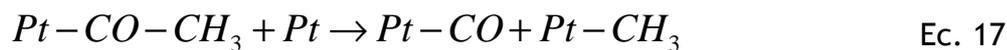
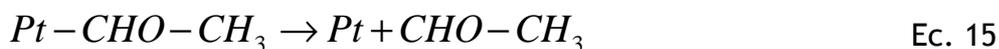
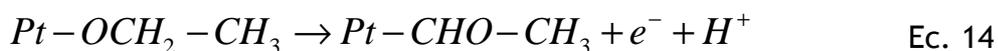
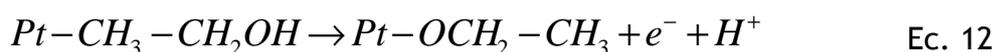


La reacción global es



La reacción mostrada en la Ec. 9, ocurre en medio ácido y de manera simultánea con reacciones paralelas que forman subproductos, los cuales se pueden absorber en la superficie del catalizador [21-29].

Una propuesta de esquema reaccionante de oxidación de etanol en una superficie de Pt, en una celda de combustible de baja temperatura se muestra a continuación [5, 25],



En el esquema mostrado, las ecuaciones 12 a 16 indican la descomposición del EtOH en una superficie de Pt. La ecuación 17 corresponde a la formación del CO adsorbido en la superficie y la ecuación 20 indica la remoción de este por un ion hidroxilo, formado por la activación del agua, ecuación 19.

La disminución de la cantidad de CO adsorbido en la superficie es el punto clave en la investigación en las celdas DEFC, lo cual se logra combinando distintos metales con el Pt por diferentes métodos, para remover el CO. Estos se llaman catalizadores bimetalicos, y en algunos casos se han utilizado catalizadores trimetalicos.

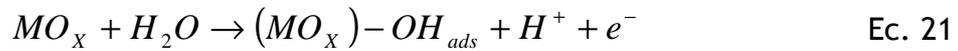
1.3.2 Catalizadores para la Oxidación de Etanol

La conversión total de etanol en CO₂ es el problema central en la electrocatálisis de este alcohol para aplicaciones en celdas de combustible. La completa oxidación de EtOH involucra el rompimiento de un enlace C-C y la formación de dos enlaces C-O del fragmento del grupo metilo del EtOH, mejorando la oxidación de CO de los fragmentos del alcohol. La eficiencia en la activación del enlace C-C en la oxidación de EtOH es la clave para hacer que esta reacción tenga aplicación en las celdas de combustible [21, 24, 27-29].

Las investigaciones se han centrado en formulaciones de catalizadores que sean capaces de romper este enlace y además que no sean susceptibles de sufrir adsorción de CO. Se han utilizado distintos metales para lograr reducir la cantidad de Pt utilizado, evitar el posicionamiento de moléculas intermediarias o de CO, aumentar la eficiencia, mejorar los costos de comercialización [27-29, 31]. Entre los principales catalizadores bimetalicos se encuentran Pt-Ru/C [22, 28, 31-32], Pt-Sn/C [26-27, 29], Pt-Rh/C [21, 27, 31], Pt-Mo/C [32]. También se han probado catalizadores trimetalicos, entre los que están, Pt-Rh-SnO₂/C [27] PtRuMo/C [28], Pt-Ru-Rh [31]. Así mismo, se han utilizado soportes distintos, como Pt-Ru/MWCNT [24]. Se han probado catalizadores que no incluyen al Pt en su formulación y cambiando el tipo de soporte, tal es el caso de Pd/MWCNT [24], Ni/CNT [30].

1.3.3 Efecto de los Catalizadores en una Celda de Combustible

Existen tres enfoques planteados para el funcionamiento de un catalizador bimetalico en una celda de alcohol directo [26, 28]. El primero de ellos está basado en el llamado mecanismo bifuncional, un enfoque ampliamente utilizado, en el que se plantea que, al tener dos metales distintos, Pt y un metal M, este último actúa de la siguiente manera:



Esta propuesta de mecanismo bifuncional establece que el metal M, que se presenta en forma de un óxido, MO_x , adyacente a los sitios de Pt, promueve la disociación del H_2O , lo cual genera especies OH_{ads} en el óxido. Esto provoca la oxidación de las moléculas de CO_{ads} en el Pt para formar el producto CO_2 . Es importante mencionar que la molécula original de combustible es portadora de un átomo de oxígeno, pero para su oxidación total hasta CO_2 se requieren tres átomos más de oxígeno. En el caso del etanol (Ec. 9), el agua es quien debe proporcionar estos átomos, y por lo tanto la función del segundo metal es la descomposición de agua en potenciales eléctricos no muy elevados.

El segundo punto de vista plantea el hecho de que en las nanofases de Pt y el óxido metálico, MO_x , el H^+ que se encuentra sobre el Pt puede sufrir una difusión superficial hacia el óxido, siguiendo el proceso siguiente



Lo cual se ha denominado como una colaboración a distancia y se conoce como “*hydrogen spillover*”. Se ha propuesto que este efecto permite limpiar la superficie de platino y dejarla libre para llevar a cabo la oxidación de EtOH.

Por último, otra forma de explicar el efecto de un segundo metal en el catalizador base Pt, es que el M adicionado, modifica el estado electrónico del Pt, lo cual hace que aumente su actividad catalítica para la oxidación de EtOH. En el caso de materiales formulados con molibdeno, se ha propuesto que este elemento bloquea los sitios en la superficie del Pt donde con más fuerza se adsorbe el CO.

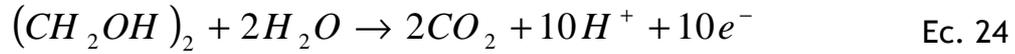
1.4 Celdas de Combustible de Etilenglicol Directo (DEGFC)

Las celdas de combustible de etilenglicol directo, (DEGFC, Direct Ethylene-glycol Fuel Cells), funcionan con alimentación de la molécula orgánica de Etilenglicol (Etg) como combustible. El Etg, presenta algunas ventajas en su uso como combustible respecto del metanol, entre las cuales se tiene que libera 10 electrones en su oxidación total a CO₂, llevándose esta oxidación a cabo a bajas temperaturas y bajos potenciales; presenta una capacidad teórica mayor al 17 % respecto del metanol en términos de Ah mL⁻¹ [ampere-hora por mililitro], con valores de 4.8 y 4 respectivamente; presenta una gran solubilidad en soluciones acuosas; es menos tóxico al ser humano y al ambiente que el metanol y finalmente, presenta la ventaja, al igual que el EtOH, que puede ser producido a partir de la biomasa ^[34-40].

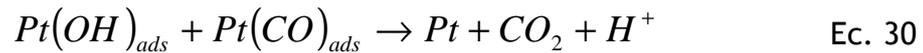
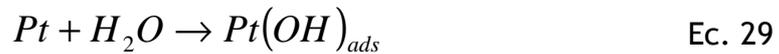
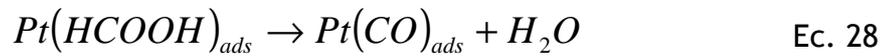
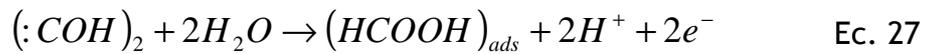
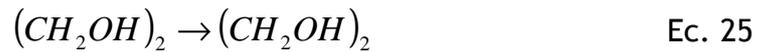
1.4.1 Oxidación de Etilenglicol

La oxidación electroquímica de Etg en electrodos de Pt ha recibido mucha atención durante los últimos años para su aplicación en celdas de combustible de

alcohol directo [34, 37, 40]. La oxidación total de Etg a CO₂ produce 10 electrones por molécula, como se muestra en la Ec. 24,



La reacción de la Ec 24, muestra la oxidación total de una molécula de Etg, pero en las celdas de combustible esto no ocurre fácilmente. La oxidación de Etg a CO₂ se lleva a cabo parcialmente, por lo que hay formación de distintos compuestos intermedios, entre los que se encuentran: ácido fórmico, glicolaldehído, glioxal, ácido glicólico, ácido glioxílico y ácido oxálico, así como formaldehído y ácido fórmico [34, 40-41].



La oxidación de Etg tiene lugar en la superficie de Pt, llevando a la formación de ácido fórmico, lo cual resulta en la formación de CO_{ads} en la superficie del Pt, Ec. 28. La única posibilidad de remover este CO_{ads} y oxidarlo a CO₂, es hacerlo a través de reaccionar con OH_{ads} formados por la disociación de moléculas de agua en la superficie del Pt, Ec. 29 y 30. Pero esta activación de agua en Pt se lleva a cabo a potenciales muy altos, por lo que se hace necesario utilizar catalizadores bimetalicos que permitan disociar el agua a menores potenciales y en llevar a cabo la oxidación completa de la molécula de Etg.

1.4.2 Catalizadores para la Oxidación de Etilenglicol

Las investigaciones en la electrooxidación de Etg en medio ácido se han llevado a cabo utilizando Pt y aleaciones de Pt ^[40]. Entre los catalizadores utilizados se encuentran PtRu ^[34, 37, 40], PtRuW ^[40], PtRuNi, PtRuPd, PtAu ^[42], PtSn ^[37], todos ellos utilizando distintos soportes. También se ha investigado la electrooxidación de etilenglicol en medio alcalino utilizando catalizadores con Pt ^[43], PtRu ^[43], PtAu ^[42].

Al igual que en el caso de metanol y etanol, la explicación de cómo funciona un catalizador bimetalico en la oxidación de Etg es aplicando la teoría del mecanismo bifuncional ^[40], tal como ha sido planteada para metanol y etanol y la cual ha sido explicada en la sección 1.3.3 ^[26, 28].

Las principales investigaciones en el área de las celdas de combustible se enfocan en diversos tópicos, dentro de los que podemos mencionar los siguientes:

- Métodos de síntesis que permitan un mejor control en la forma, tamaño y distribución de las fases activas de los catalizadores en celdas de combustible.
- Catalizadores que minimicen o eliminen el uso de Pt en sus formulación, sustituyéndolo por otro más accesible y que disminuya los costos de comercialización; catalizadores bimetalicos o trimetalicos que maximicen la eficiencia de las celdas.
- Búsqueda de un soporte que permita una mejor distribución de las fases activas y que contribuya a una mejor interacción entre los reactantes y las fases activas.

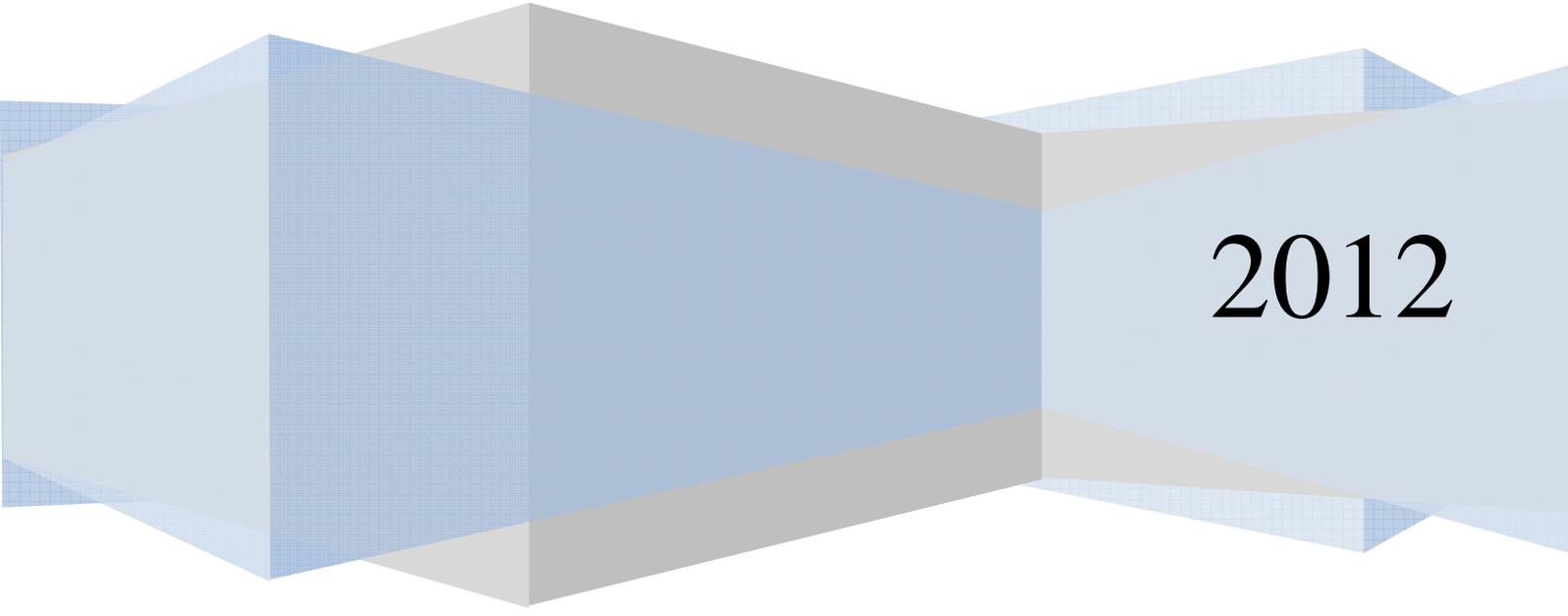
En este trabajo se estudio electroquímicamente el efecto de añadir otra fase activa en catalizadores base Pt soportados en carbón Vulcan, buscando una

formulación que permita tener una mayor eficiencia en la oxidación de moléculas orgánicas del tipo C2. De manera paralela, se buscó observar la influencia de la mojabilidad de la superficie en esta eficiencia, buscando nuevos parámetros que permitan una mejor caracterización y optimización de los catalizadores para celdas de combustible de alcohol directo.

Facultad de Química, UNAM

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



2012

2.1 Síntesis de Catalizadores

En este capítulo se presentarán, como primer punto, la metodología por medio de la cual se sintetizaron los catalizadores Pt_x-W_y/C utilizados en este proyecto. Posteriormente se hará mención de la caracterización física utilizados para los mismos. De igual forma, se mencionarán los parámetros implementados para hacer las mediciones del ángulo de contacto en los catalizadores. Finalmente se mencionarán las técnicas de caracterización electroquímica utilizadas así como los parámetros bajo los cuales se llevaron a cabo.

2.1.1 Síntesis de Catalizadores Pt-W

Existen diferentes métodos para realizar la síntesis de los catalizadores utilizados en las celdas de combustible de alcohol directo, entre estos métodos se encuentran los siguientes ^[7,44]:

- 1) Síntesis por depósito electroquímico,
- 2) Síntesis por el método de reducción-impregnación,
- 3) Síntesis por el método de Bönnehan,
- 4) Síntesis por el método de microemulsiones,
- 5) Síntesis por el método de Sol-Gel.

A estos anteriores se puede sumar el método propuesto por Ordóñez *et al* ^[45-46], el cual se basa en la síntesis de catalizadores metálicos soportados en carbón, partiendo de carbonilos metálicos como precursores.

El precursor de carbonilo de Pt, $[Pt_3(CO)_6]_n^2$ es preparado de acuerdo con el método propuesto por Dickinson *et al* ^[47]. En este método se utiliza una solución de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , pureza 99.9+%, Aldrich) con una concentración de 10 mg/cm^3 , la cual es reducida en una atmósfera de CO (pureza mínima de 99.5 %, Praxair), con un flujo de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 24

horas, con agitación magnética. De acuerdo con esta metodología se observan cambios de color en la solución durante el tiempo de reacción, lo cual es originado por la formación de compuestos de coordinación de Pt con CO, que polimerizan. El número de unidades en estos polímeros es el causante de los cambios de color, hasta finalmente llegar al compuesto mencionado. Este es un precipitado de color oscuro.

Para la preparación del catalizador Pt/C, se utiliza la solución resultante de la formación del complejo de Pt, a ésta se le agrega la parte proporcional de carbón Vulcan, (Vulcan XC72R, Cabot), y 100 ml de 1-2 diclorobenceno (pureza de 99 %, Aldrich) como fase orgánica. La solución resultante es sometida a una reacción de termólisis con un sistema de reflujo a una temperatura de 140°C, durante 24 horas con agitación magnética. Al término de este periodo de reacción, el precipitado es lavado tres veces con 40 ml de dietiléter (pureza de 99 %, Aldrich) y agua des-ionizada. El producto obtenido es sometido a un tratamiento térmico en un reactor tubular de vidrio, en una atmósfera de N₂ con flujo constante de 25 cm³/min. La rampa de temperatura para el tratamiento es de 20°C/min hasta llegar a 400°C, esta temperatura se mantiene durante 4 horas para eliminar residuos orgánicos.

Para los catalizadores Pt-W/C se utiliza el precursor de carbonilo de Pt y el precursor de W, el cual es hexacarbonilo de tungsteno (W(CO)₆, (pureza de 97 %, Aldrich), que se agrega en proporción estequiometría a la solución; así mismo se agrega también carbón Vulcan XC72R en proporción estequiométrica y se agregan también 100 ml de 1-2 diclorobenceno. La mezcla resultante se somete a una reacción de termólisis en un sistema de reflujo a una temperatura de 140°C, durante 24 horas, con agitación magnética. La solución final es filtrada y lavada siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente y sometida a tratamiento térmico en las mismas condiciones.

Los catalizadores finales quedan con las proporciones nominales mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores preparados.

Catalizadores preparados	% en peso		
	Pt	W	Carbón
Pt/C	0.20	0	0.80
Pt ₈₀ W ₂₀ /C	0.20	0.05	0.75
Pt ₆₇ W ₃₃ /C	0.20	0.10	0.70
Pt ₅₀ W ₅₀ /C	0.20	0.20	0.60

Los cálculos para las cantidades de precursores agregados se muestran en el Anexo 1.

2.2 Técnicas de Caracterización Física

La caracterización física de los catalizadores utilizados en celdas de combustible es importante ^[44], puesto que es útil de distintas maneras para: a) Preparar nuevos tipos de catalizadores con alta actividad catalítica y alta selectividad, b) Reconocer las estructuras presentes y c) Determinar los posibles mecanismos de reacción. La caracterización física de los catalizadores se hace de acuerdo con la información que se quiere obtener, actualmente existen un gran número de técnicas que arrojan distinto tipo de información, por lo que en este apartado nos centraremos en las más utilizadas.

2.2.1 Morfología

Muchos de los catalizadores son porosos, y esta porosidad es resultado del método de preparación ^[48]. Conocer estas características superficiales es importante para poder comprender la evolución de los catalizadores durante el procedimiento de preparación y de ser necesario, modificar el mismo con el fin de obtener los resultados deseados. Es un hecho que para comprender mejor el comportamiento de los catalizadores se requiere conocer las características superficiales de los mismos, ya que los procesos catalíticos tienen lugar en la superficie ^[1-3, 48].

Las técnicas más utilizadas para determinar estas características son la microscopía, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), las cuales pueden alcanzar resoluciones en algunos Angstroms ^[4, 7, 9, 48], estas son técnicas cualitativas. Su uso es muy frecuente en el estudio de los catalizadores para celdas de combustible y se obtienen datos como forma, tamaño, cristalinidad, homogeneidad, componentes o planos cristalográficos ^[4, 7, 9, 48].

2.2.2 Caracterización de la superficie

La caracterización directa de la superficie en catalizadores soportados es muy importante, para lo cual se tiene diversas técnicas disponibles que ofrecen distinto tipo de información. La técnica de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ofrece información acerca de la composición química y estado de oxidación de los elementos en el catalizador. Se basa en la excitación de electrones por medio de un haz de rayos X sobre la superficie del catalizador ^[44]. La Difracción de rayos X es otra técnica utilizada para este propósito, por medio de esta técnica se puede obtener información como: i) naturaleza de las fases cristalinas, ii) concentración de las mismas en el sólido y iii) tamaño de cristalita ^[4, 7, 9, 18, 49].

Además de las técnicas mencionadas anteriormente, existe un gran número de otros métodos, que ofrecen distinto tipo de información, algunos de las cuales no son siempre utilizados, ya sea por su complejidad en el manejo de los datos obtenidos o por la instrumentación requerida para utilizarlas. En la tabla 2 se resumen las técnicas más empleadas así como el tipo de información que proporcionan.

Tabla 2. Técnicas de caracterización física de catalizadores utilizados en celdas de combustible más utilizadas.

Técnica	Información	Análisis Cuantitativo
Espectroscopía IR	Estructura de los grupos funcionales superficiales Grupos funcionales de adsorbatos	Posible
Espectroscopía Raman	Estructura de los grupos funcionales superficiales Grupos funcionales de adsorbatos	Posible
XPS	Composición atómica superficial Naturaleza y enlaces de los átomos	Si
UV-Vis (Ultraviolet-visible spectroscopy)	Enlaces químicos Coordinación Grado de oxidación	Posible
XRD	Especies cristalinas Grado de cristalinidad Tamaño de cristal	Si
EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	Estructura local Numero de coordinación Distancias interatómicas	Si
TEM	Estructura Forma del cristal Tamaño de partícula	No
SEM	Forma del cristal Tamaño de partícula	

2.2.3 Desarrollo Experimental

En este trabajo, la caracterización física que se realizó fue con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en ingles), en un microscopio de la marca JEOL modelo JEM-2010, empleando un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras de cada catalizador fueron dispersadas en ciclohexano y colocadas

en rejillas de cobre para su análisis. De las imágenes de TEM se determinó el tamaño promedio de partícula.

2.3 Ángulo de contacto

Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés), entre las que se encuentran las celdas de combustible de alcohol directo, son de los prominentes métodos alternos para la conversión de energía [1-3, 50]. En este tipo de celdas, el combustible es una molécula orgánica en estado líquido, y el oxidante es el oxígeno. Agua y CO₂ son productos generados por este proceso electroquímico. Los protones son transportados a través del polímero conductor, cuando la humidificación es la adecuada. Para asegurar el transporte de electrones es necesario un material conductor, el más utilizado es carbón. Como la capa de catalizador es uno de los materiales clave en las PEMFC, la investigación acerca del funcionamiento de los mismos es un campo de gran importancia [1-3, 18, 44,50].

Hoy en día existen dos tipos de capas de catalizadores comerciales para las PEMFC. Estas son: la membrana cubierta de catalizador y la película difusora de gas catalizada. La primera es una membrana compuesta por capas delgadas de catalizador que son depositadas sucesivamente para formar una película delgada; está conformada por resina intercambiadora de protones y un electrocatalizador, Pt/C, PtW/C, etc.; la cual es adherida a una membrana de intercambio protónico (MEB, por sus siglas en inglés). La segunda, es preparada depositando catalizador sobre la capa difusora de gas. En este caso, la capa de catalizador es un electrodo hidrofóbico hecho de fibras de carbón y PTFE (Teflón) [1-2, 4, 50].

Las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción tienen lugar en una zona de tres fases en las celdas de combustible, la cual es la intersección entre el catalizador, el electrolito y el combustible, además de poros a través de donde pasa el gas generado el cual debe ser hidrofóbico [44, 50]. La capa de

catalizador juega un papel fundamental en una celda de combustible, tomando en cuenta que existe un combustible líquido y uno de los subproductos formados es el agua, la distribución de estos dentro de la celda debe ser tomada en cuenta [50-51]. Es por eso que fenómenos como la permeabilidad y ángulo de contacto deben ser parámetros a considerar, y actualmente se conoce muy poco acerca de ello en las celdas de combustible.

El ángulo de contacto es una característica del fenómeno de mojado, que fue originalmente definido hace 200 años para una superficie sólida, no porosa y sin especies absorbidas, para las cuales el ángulo de contacto era medido en equilibrio. El ángulo de contacto es un método elegante de caracterización de una interfase formada por un substrato sólido y un líquido [51]. La mojabilidad de una superficie sólida depende de la energía superficial y de la rugosidad, y es usualmente representada por el ángulo de contacto. El ángulo de contacto es el que se forma en una interfase entre el líquido, el sólido y el gas, como se muestra en la figura 4 [51-52].

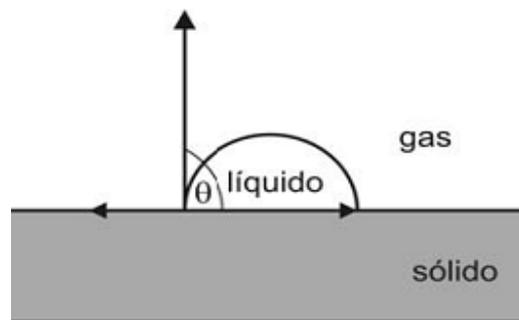


Figura 4. Representación del ángulo de contacto

Como se muestra en la figura 4, θ es el ángulo medido en la interfase formada entre el líquido y el gas, sobre una superficie sólida. Un ángulo de contacto medido menor a 90° , define a la superficie como hidrofílica, y un ángulo mayor a 90° la define como hidrofóbica [51]. Otra clasificación se da en función del tipo de mojado, pues se plantea que pueden existir: a) No mojado, con ángulos mayores

a) 90° , b) Mojado parcial, con ángulos entre 0 y 90° y c) Mojado total, con ángulos iguales a 0° , como se puede observar en la figura 5 [52].

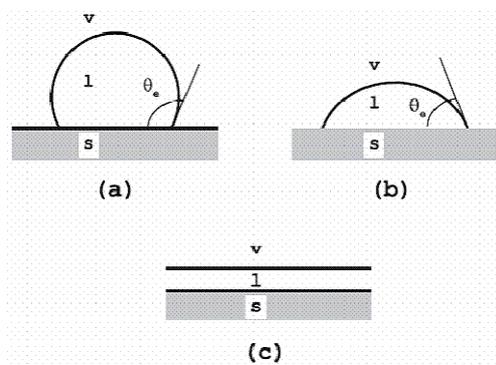


Figura 5. Diferentes tipos de mojado, a) No Mojado b) Mojado Parcial, c) Mojado Total.

En una superficie perfectamente plana, el ángulo de contacto únicamente depende de la energía libre superficial en la interfase, la cual es una propiedad intrínseca del material. El ángulo de contacto es representado por la ecuación de Young [51-52]:

$$\cos(\theta_c) = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} \quad \text{Ec.31}$$

donde θ_c es el ángulo de contacto, y γ_{s-g} , γ_{s-l} y γ_{l-g} (J m^{-2}) son las energías libres por unidad de área de las interfases sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas.

2.3.1 Desarrollo Experimental

La metodología para medir el ángulo de contacto incluye la preparación de la superficie para el depósito del catalizador, así como los tiempos de medición de la gota sobre la superficie del catalizador.

La superficie sobre la que se depositó la tinta del catalizador fue una placa de vidrio de 2.5×1.5 cm. La preparación de esta superficie consistió en hacer una limpieza química, para lo cual se utilizó una mezcla de NaOH+isopropanol+agua

destilada, en donde eran sumergidas las placas durante un tiempo de 20 minutos. Después de esta limpieza, las superficies eran enjuagadas con agua destilada y sumergidas en etanol para posteriormente ser secadas en aire, a temperatura ambiente y almacenadas en un contenedor al vacío para preservar lo más posible el estado en que fueron elaboradas.

La metodología empleada para la medición del ángulo de contacto es una adaptación de distintas metodologías presentadas en la bibliografía [50, 53-54]. En la primera fase de la experimentación se depositó únicamente una tinta formulada con distintas proporciones de carbón Vulcan XC72R, resina de Nafion, e isopropanol. Esta suspensión es sumergida en un baño ultrasónico durante un tiempo de 30 minutos, para tener una mezcla homogénea antes de aplicarla con un aerógrafo sobre el vidrio. Se asume, para fines de este trabajo, que todo el isopropanol se evapora al secar la película. Se probaron cinco concentraciones en peso de Nafion, con la misma cantidad de carbón. Las proporciones mezcladas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Proporciones de Carbón-Nafion para mediciones del ángulo de contacto.

Clasificación	Nafion (ml)	X_{Nafion} (g)	Isopropanol (ml)	Carbón (g)
M1	0.01	0.008	1.8	0.01
M2	0.286	0.25	1.54	0.01
M3	0.572	0.5	1.23	0.01
M4	0.858	0.75	1	0.01
M5	1.14	1	.66	0.01

De igual forma, para tener un control de todas las variables involucradas en la medición del ángulo de contacto, se probó primero con fases líquidas formuladas como disoluciones de cada combustible en agua, en concentraciones de Etanol y Etilenglicol 0.5, 1, 1.5 y 2 M. El ángulo de contacto fue medido utilizando un

Goniómetro Krüss-Hamburg, la metodología adoptada fue la siguiente: con ayuda de una jeringa, se depositaron tres gotas de las soluciones de trabajo, cada gota con un volumen de 20 μL ; cada una en lugares distintos de la muestra y, utilizando el goniómetro, se midió el ángulo de contacto en distintos intervalos de tiempo. Los tiempos escogidos fueron 10, 30, 50, 70, 110, 130 y 150 segundos después de depositada la gota. Posteriormente, una vez caracterizadas estas superficies, se probó utilizando mezclas de combustible en agua con H_2SO_4 0.5 M, el Etanol y Etilenglicol en concentraciones 0.5, 1, 1.5 y 2 M y teniendo como superficie de prueba, a cada uno de los catalizadores sintetizados, midiendo el ángulo de contacto con mezclas de Agua- H_2SO_4 -combustible (EtOH o Etg) en las distintas concentraciones utilizadas.

2.4 Técnicas de Caracterización Electroquímica

Todas las técnicas electroquímicas involucran el uso de electricidad, ya sea como señal de entrada o como señal de salida. La función de un instrumento electroquímico es generar una perturbación de entrada y medir la correspondiente señal eléctrica de salida. Las señales son típicamente potencial eléctrico, corriente y carga. La carga es calculada a partir de la integración de la corriente en función del tiempo. La señal eléctrica de entrada puede causar reacciones electroquímicas en el electrodo de trabajo y contraelectrodo. La rapidez de la reacción es controlada por la amplitud de la señal de entrada y representada por la amplitud de la señal de salida ^[44].

2.4.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es quizás la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad combinada con la facilidad de las mediciones ha resultado en su uso extensivo en los campos de la electroquímica, química orgánica e inorgánica, y la bioquímica. La voltamperometría cíclica es frecuentemente el primer experimento que se lleva

a cabo en el estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o la superficie de un electrodo. La efectividad de esta técnica resulta de su capacidad para observar rápidamente un comportamiento redox sobre un amplio intervalo de potencial [44, 55-57].

La voltamperometría cíclica es una técnica potenciodinámica (consistente en hacer un barrido de potencial del electrodo y registrar la intensidad de corriente correspondiente). El voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional que contiene información relacionada con las energías de activación de reacciones electrónicas (potencial de electrodo) y sobre las rapidezces de dichas reacciones (intensidad de corriente). El potencial es cambiado con una rapidez constante hacia potenciales positivos o negativos, como se muestra en figura 6, y la corriente resultante se sigue como función del tiempo.

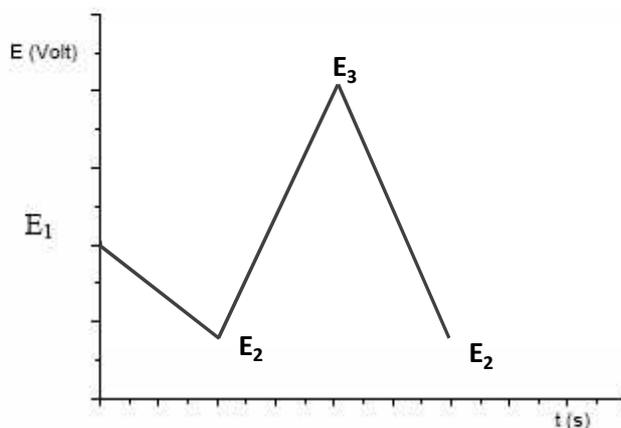


Figura 6. Perfil de E vs t para una voltamperometría cíclica.

El imponer al electrodo una variación lineal de potencial y determinar la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial, como se muestra en la figura 7. Estas curvas aportan una primera información acerca de los fenómenos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en las que se desarrolla. Cuando el potencial es

barrido hacia adelante y hacia atrás entre dos valores fijos, la técnica es llamada voltamperometría cíclica y tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones, pues es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios. El barrido de potencial lineal y la voltamperometría cíclica son técnicas muy útiles para estudios cualitativos de reacciones que ocurren en un cierto rango de potencial. Su campo de aplicación es amplio e incluye el estudio en procesos redox sencillos en química inorgánica u orgánica o en otros procesos [55-57].

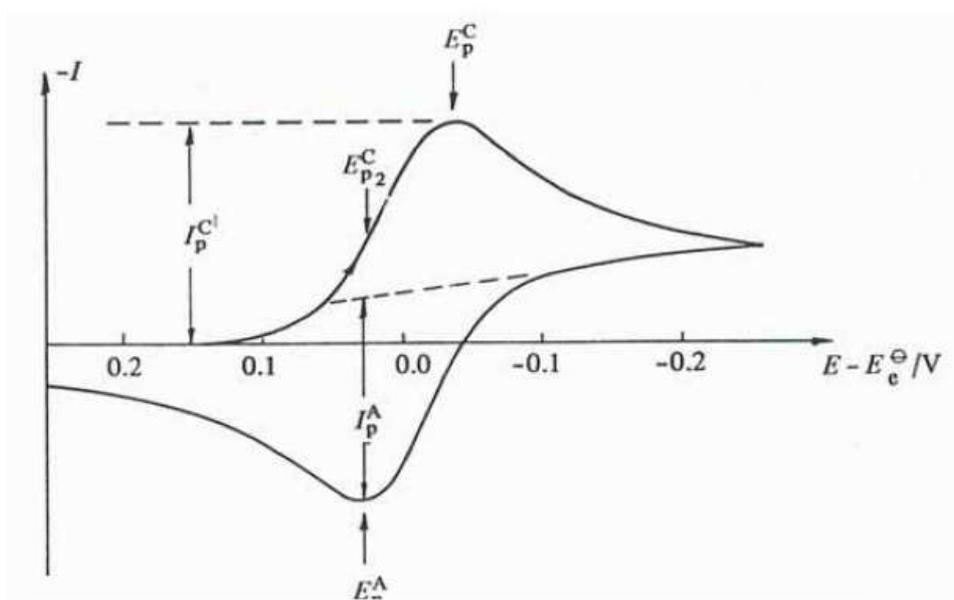


Figura 7. Voltamperograma resultante en una voltamperometría cíclica.

El interés es observar las reacciones y resultados que se obtengan en el electrodo fabricado. Las propiedades electroquímicas del contraelectrodo no deben afectar el comportamiento del electrodo que está siendo analizado. Usualmente se escoge un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que lleguen a la superficie del electrodo de trabajo y provoquen reacciones en ella. Al aplicar un potencial se puede provocar un flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La corriente que circula a través del electrodo de referencia es nula, su potencial permanece constante e igual a su valor en el equilibrio; entonces se puede medir el potencial en el electrodo de interés,

tomando como referencia el potencial conocido del electrodo de referencia [55-57].

La Voltamperometría Cíclica puede ser utilizada para estudiar cualitativamente la actividad de los catalizadores de las celdas de combustible a través de una reacción. El estudio puede evaluar la actividad relativa de una serie de catalizadores para la misma reacción o la actividad de un catalizador para diferentes reacciones. La actividad de un catalizador puede ser medida por el potencial de inicio de reacción (E_{inicio}), por la densidad de corriente pico (i_{pico}), así como el potencial de pico (E_{pico}) [9-11, 14, 20-21, 24-25, 28-29, 31, 33-34, 36-40, 43-44, 55-57]. Ejemplos de las reacciones que pueden ser caracterizadas por medio de Voltamperometría Cíclica son la oxidación de H_2 [1], la oxidación de metanol [1-3, 6-14, 16-20, 24], la oxidación de etanol [5, 7, 21-31, 33], así como para estudiar la reacción catódica en una celda de combustible: la reacción de reducción de oxígeno [1, 14-15, 18-19, 36, 40, 44]. También se utiliza la VC para evaluar el área electroquímicamente activa, ya sea por el método de adsorción y desorción de protones o por medio de la adsorción y oxidación de una monocapa de CO sobre la superficie del catalizador [7, 19, 21, 28, 31-32, 37-39, 43, 44].

2.4.2 Desarrollo Experimental

2.4.2.1 Preparación de los electrodos

Se preparó una tinta dispersando 1 mg de catalizador en 10 μl de NafionTM (Solución de NafionTM al 5 % en peso en mezcla de alcohol/agua, Aldrich) y 10 μl de isopropanol (2-propanol, pureza de 99.5 %, Aldrich). La mezcla es introducida en un baño ultrasónico por un tiempo de 30 minutos, para lograr una solución homogénea. De la tinta resultante se toman 5 μl que son depositados sobre la superficie del electrodo de trabajo, el cual es carbón vítreo con área geométrica

de 0.19 cm^2 . La cantidad de catalizador dispersado en la tinta, asumiendo mezcla homogénea, es de 1.31 mg/cm^2 .

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando un arreglo de tres electrodos, tal como se muestra en la figura 8, a una temperatura de 25°C . El electrodo de trabajo fue el electrodo preparado con la tinta catalítica, un Electrodo de Calomel Saturado (ECS, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat.KCl}$) como electrodo de referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar.

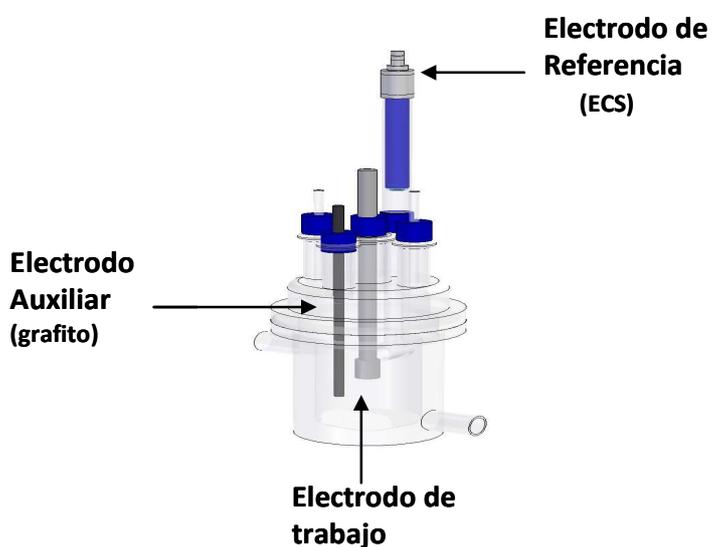


Figura 8. Celda de tres electrodos utilizada para las pruebas electroquímicas.

Las soluciones de trabajo fueron, 0.5 M de H_2SO_4 (pureza de 95-98 %, Sigma-Aldrich); soluciones de 0.5 M de $\text{H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M}$ de Etanol (pureza de 99.8 %, Sigma-Aldrich), con $x = 0.5, 1, 1.5$ y 2 M ; soluciones de 0.5 M de $\text{H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M}$ de Etilenglicol (pureza de 99.8 %, Sigma-Aldrich), con $x = 0.5, 1, 1.5$ y 2 M .

Las distintas técnicas electroquímicas empleadas se llevaron a cabo utilizando un Potenciostato-Galvanostato Radiometer Voltalab 50, acoplado a una computadora y utilizando el software Voltmaster 4 para definir los parámetros

así como para realizar el análisis de los resultados obtenidos. Todos los resultados son referidos al Electrodo de Calomel Saturado (ECS).

2.4.2.2 Determinación del área catalíticamente activa

Para normalizar los resultados, primero se realizó la determinación del área catalíticamente activa mediante la oxidación de CO adsorbido (*CO stripping*) [7, 16, 21, 28, 31, 39, 43, 53]. Para esto se realizó primero la limpieza/activación electroquímica del catalizador, utilizando Voltamperometría Cíclica (VC) [28-29, 38], en una ventana de potencial de -300 a 1400 mV vs ECS, con una velocidad de barrido de 50 mV/s, haciendo 15 ciclos continuos en una solución de 0.5 M de H₂SO₄. Después se cambió la solución por otra solución de 0.5 M de H₂SO₄ donde previamente se burbujeó CO durante 30 minutos para garantizar una saturación de la solución; se realizó la adsorción de CO en el catalizador (Electrodo de Trabajo), por medio de Cronoamperometría, aplicando un potencial de -0.144 mV vs ECS, durante un tiempo de 1 hora [7, 28, 58]. Posteriormente se realizó la oxidación del CO adsorbido en el catalizador utilizando la técnica de VC en una ventana de potencial de -0.144 a 1200 mV vs ECS, durante 3 ciclos continuos y a una velocidad de barrido de 10 mV/s [58].

Para realizar el cálculo del área catalíticamente activa (S_{EAS}) se tomó en cuenta la siguiente ecuación [28, 31, 53],

$$S_{EAS} = \frac{Q_{CO}}{G \times 420} \quad \text{Ec. 32}$$

en donde Q_{CO} es la carga cuantificada para la electrooxidación de desorción del CO adsorbido en la superficie del electrodo en microcoulombs (μC); 420 ($\mu\text{C cm}^{-2}$) corresponde a la carga requerida para oxidar una monocapa de CO de un

catalizador aleado y G representa la carga total de catalizador en la superficie del electrodo (μg).

2.4.2.3 Voltamperometría cíclica

Antes de realizar cada prueba, se realizó la limpieza/activación del electrodo siguiendo el mismo procedimiento planteado en el punto 2.4.2.2. Posteriormente, para realizar la oxidación de las moléculas orgánicas, se utilizaron las concentraciones mencionadas en el punto 2.4.2.1, siguiendo metodologías distintas que se mencionan a continuación: la primera experimentación, con ambas moléculas orgánicas, fue realizar la oxidación de los combustibles con VC, en una ventana de potencial de -300 a 1400 mV vs ECS, con una velocidad de barrido de 50 mV/s, aplicando 100 ciclos continuos en cada concentración de trabajo.

El siguiente experimento fue realizando la oxidación de la molécula en diferentes velocidades de barrido, las velocidades seleccionadas fueron las siguientes: 5, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 250, 500 y 1000 mV/s, en las concentraciones de trabajo ya utilizadas previamente y con una ventana de potencial de -300 a 1400 mV vs ECS.

2.4.3 Voltamperometría de muestreo de corriente

La voltamperometría de muestreo de corriente es un término adoptado por *Bard et al* ^[57], y es una técnica electroquímica en la cual se aplican escalones de potencial al electrodo, donde el potencial cambia gradualmente en cada intervalo. Durante todo el experimento la solución es agitada de tal modo que la condición inicial es siempre la misma. El potencial inicial es usualmente seleccionado en un valor donde no ocurren reacciones electroquímicas. En la figura 9 se muestra la forma en que es aplicada la técnica ^[57].

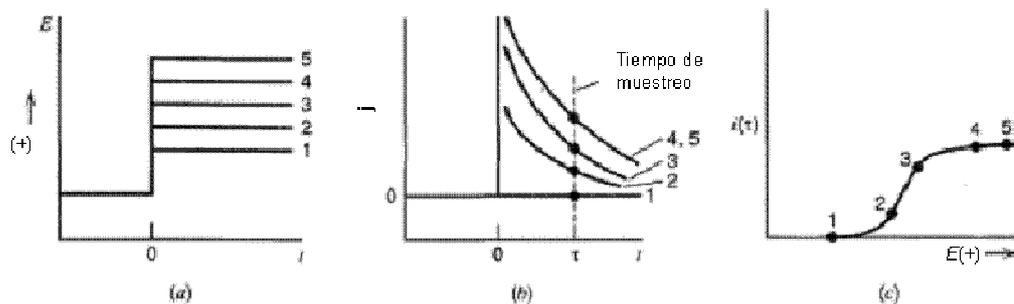


Figura 9. Voltamperometría de muestreo de corriente. a) Forma de los escalones aplicados en serie, b) Respuesta de los escalones aplicados en curvas de corriente vs tiempo, c) Voltamperograma de muestreo de corriente.

En el valor de potencial 1 no hay oxidación. Los intervalos 2 y 3 involucran potenciales en donde los procesos de oxidación se llevan a cabo bajo control cinético o mixto. En los intervalos 4 y 5, se tienen potenciales en los cuales se llega a la región que está limitada por la transferencia de masa. Al hacer un muestreo de la corriente obtenida en cada escalón de potencial, a un tiempo determinado, lo que se obtiene es un gráfico de corriente muestreada vs potencial aplicado, como se puede observar en la figura 9 c ^[57]. Lo que obtenemos es un gráfico que representa la oxidación de la molécula orgánica, donde la participación de corrientes capacitivas no es importante.

2.4.3.1 Desarrollo Experimental

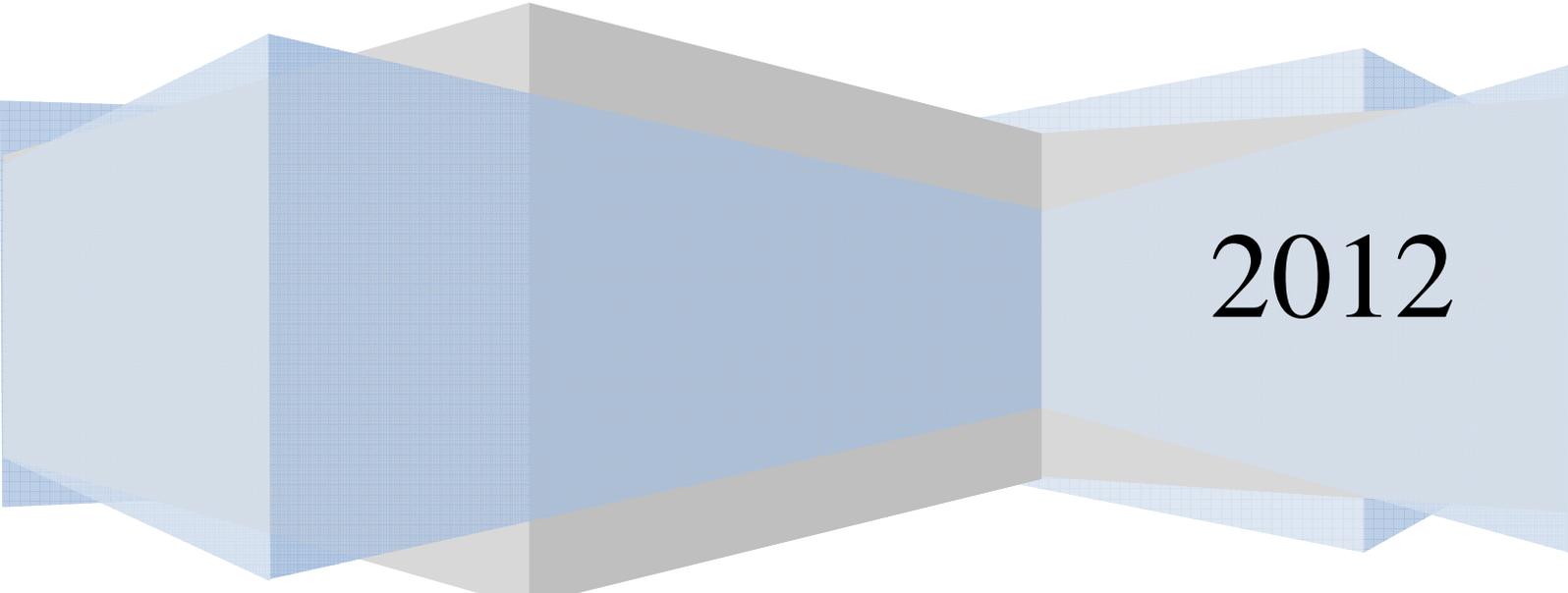
La Voltamperometría de Muestreo de Corriente se realizó utilizando un equipo Voltalab 50, acoplado a una computadora y utilizando el software Voltmaster 4 para definir los parámetros bajo los cuales sería realizado el experimento. También se utilizó un Electrodo de Disco Rotatorio de Radiometer Analytical, acoplado a un controlador de velocidad CTV101 de Radiometer Analytical, para controlar la velocidad de rotación del electrodo a una velocidad fija de 300 rpm.

Primero se realizó una limpieza/activación del electrodo de trabajo tal como se planteó en el punto 2.4.2.2. Después de realizada la activación, se definieron los escalones de potencial, estos fueron partiendo de 0 mV vs ECS, aumentado a razón de 30 mV vs ECS hasta llegar a 1350 mV. El escalón de potencial tuvo una duración de 30 s y el tiempo de muestreo de corriente fue de 30 s, tal como se muestra en la figura 9.

Facultad de Química, UNAM

Capítulo 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS



2012

3.1. Caracterización Física

3.1.1 HRTEM de los Catalizadores Pt.W/C

Como se puede ver en la Tabla 1, los catalizadores contienen distintas proporciones en peso de cada componente, y estos se distribuyen de manera distinta en cada catalizador sintetizado. En los resultados obtenidos de la caracterización por TEM (Transmission Electron Microscopy), se observa la distribución de las fases activas y el soporte. En la figura 10 se muestra una comparación entre los catalizadores sintetizados Pt/C y W/C, en las que se puede observar el soporte de carbón Vulcan, donde se encuentran depositadas las fases activas Pt y W.

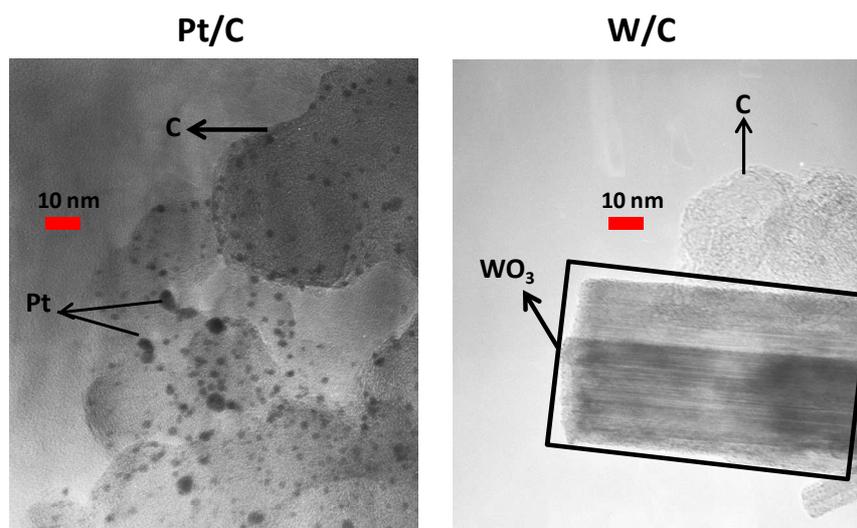


Figura 10. Imágenes de TEM de los catalizadores Pt/C y W/C.

En un estudio previo realizado por nuestro grupo de trabajo ^[59], se demostró por medio de difracción de rayos X que los catalizadores obtenidos mediante este método de síntesis presentan fases activas de Pt metálico y W en forma de WO₃; en otros estudios realizados por Ordoñez *et al* ^[45-46], también fue determinada la presencia de Pt metálico depositado en el soporte, carbón Vulcan.

En la figura 11, se presentan una comparación de las microscopías obtenidas para los catalizadores $Pt_{80}W_{20}/C$, $Pt_{67}W_{33}/C$ y $Pt_{50}W_{50}/C$. En estas imágenes se puede apreciar que la morfología de la superficie cambia conforme cambian las proporciones en peso de las fases activas así como la forma en que se distribuyen.

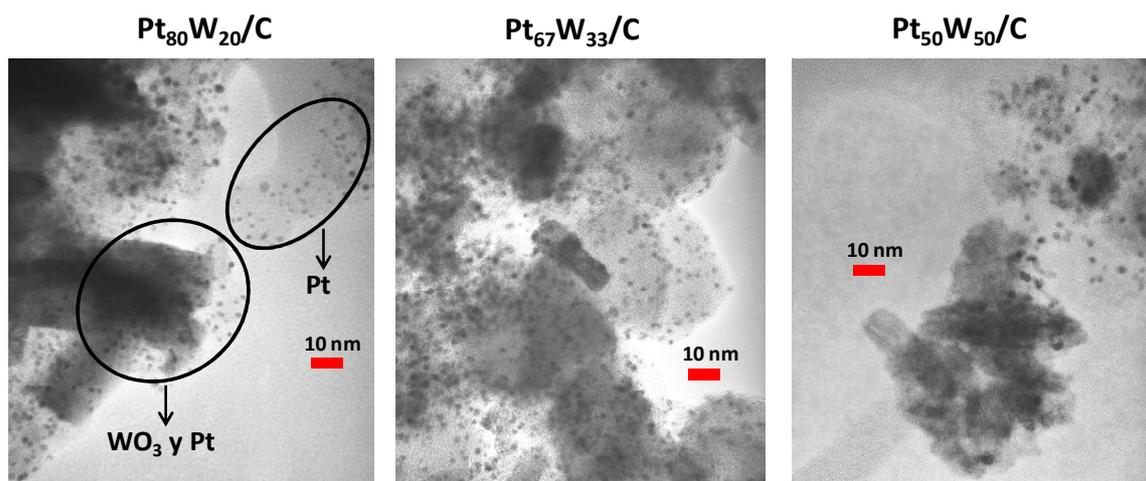


Figura 11. Imágenes de TEM de los catalizadores Pt_xW_y/C .

De las imágenes mostradas en la figura 11, es posible observar que hay zonas en donde se encuentran partículas de Pt depositadas en el soporte y otras zonas donde conviven fases de WO_3 y Pt. De la microscopia por TEM se obtuvo el tamaño de partícula de las fases activas de los catalizadores, los cuales se presentan en la tabla 4. En el Anexo 2 se muestran todas las imágenes tomadas.

Tabla 4. Tamaño promedio de partícula calculada a partir de la caracterización física por TEM.

Catalizador	Tamaño Promedio de Partícula (nm)	Desviación Estándar
Pt/C	2.4	0.26
$Pt_{80}W_{20}/C$	2.6	0.31
$Pt_{67}W_{33}/C$	2.4	0.26
$Pt_{50}W_{50}/C$	2.7	0.43

Los tamaños de partícula mostrados en la tabla 4 corresponden a la fase activa de Pt. Por otro lado, el tamaño promedio de las partículas de los cristales de WO_3 es de 35 x 15 nm; estos están dispersos en el carbón Vulcan que tiene un tamaño promedio de partícula de 40 nm. Finalmente, se puede observar que la adición de W como fase activa, no modifica el tamaño de partícula del Pt.

3.1.2 Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto ha sido medido en estudios previos de celdas de combustible. Entre estos estudios previos se encuentra el realizado por H. M. Yu y colaboradores ^[50], los cuales investigaron las propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas de catalizadores en una celda de combustible con membrana de intercambio protónico, sus resultados mostraron que catalizadores Pt/C, colocados en la membrana de intercambio protónico muestran valores de ángulo de contacto entre 150 y 144°, la sustancia utilizada para medir el ángulo de contacto fue agua desionizada; de igual modo, definen un micro-ángulo de contacto, para el que encuentran valores alrededor de 144°. K. Jiao y colaboradores ^[51] presentan un modelo matemático para medir el efecto de la mojabilidad dinámica de una superficie, relacionado con la medición de ángulos de contacto estáticos y ángulos de contacto dinámicos en películas de catalizadores en el cátodo y en las películas difusoras de gases en una Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico, buscando una relación entre el ángulo de contacto y el transporte del agua generada como producto en el cátodo de la celda, el valor de ángulo de contacto estático que tomaron para el modelo fue de 115 a 175°.

En el presente trabajo, el ángulo de contacto fue medido en dos tipos de superficies. Por un lado que se prepararon superficies, de acuerdo con la metodología mencionada, depositando únicamente tintas de Carbón Vulcan con resina de Nafion, en distintas proporciones en peso, con lo cual se pretendía observar el efecto del Nafion en el ángulo de contacto y poder determinar sus

posibles causas. El otro tipo de superficies fueron preparadas utilizando los catalizadores sintetizados y la cantidad de Nafion utilizada en los experimentos electroquímicos.

3.1.2.1 Ángulo de Contacto en Carbón + Nafion

En la primera parte de esta experimentación, el ángulo de contacto fue medido en cinco superficies, con distinta cantidad de Nafion cada una y con dos soluciones distintas para la gota de prueba. Estas superficies únicamente contenían Carbón Vulcan (que es el soporte de los catalizadores), manteniéndolo en un peso constante de 0.01 g, y cambiando la proporción en peso del Nafion agregado, tal como se observa en la Tabla 3, sección 2. 3. 1. En la figura 12 se muestran los resultados del ángulo de contacto medido en las superficies preparadas con distintas proporciones de Nafion y con las soluciones de EtOH + agua y E_tg + agua respectivamente, en distintas concentraciones. Es importante mencionar que estos ángulos de contacto no tienen ningún cambio con respecto del tiempo. Se realizaron mediciones en tiempos de 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 y 150 segundos, tiempo durante el cual no se observan cambios en el valor del ángulo.

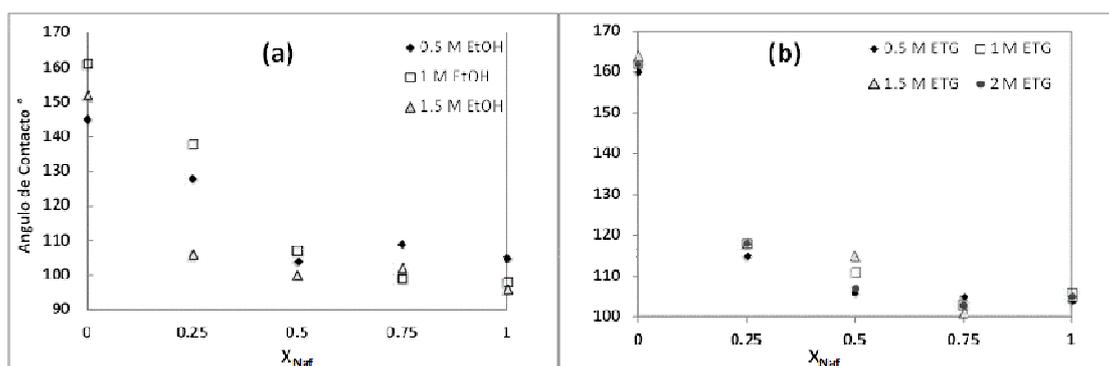


Figura 12. Ángulo de Contacto en distintas proporciones de Nafion; (a) Soluciones de EtOH y (b) Soluciones de E_tg.

Como se puede observar, los ángulos de contacto se ubican dentro de la clasificación de no mojado ^[52]. Este comportamiento va cambiando conforme se

va aumentando la cantidad de Nafion, y los valores de ángulo de contacto van de valores alrededor de 160° a valores alrededor de 90° para las soluciones de EtOH y de 160° a valores cercanos a 100° para las soluciones de Etg. Para las soluciones de EtOH, en fracciones en peso de 0 y 0.25, se observan diferencias entre los valores de ángulo de contacto, de 145° a 160° para la fracción en peso de 0 y de 110 a 140 para la fracción en peso de 0.25. En una fracción en peso de Nafion a partir de 0.5 hasta 1, no hay una influencia entre la concentración de la molécula orgánica con respecto al valor de ángulo de contacto. Las variaciones entre los valores de ángulo de contacto para las soluciones de EtOH pueden estar relacionadas con la tensión superficial de la mezcla, este punto se discutirá más adelante. La disminución, en términos generales, del ángulo de contacto conforme se aumenta la cantidad de Nafion puede ser atribuida a que el Nafion es hidrofílico ^[1], por lo que al tener una mayor cantidad de Nafion, la gota se absorberá con mucho más facilidad en una película con exceso de Nafion, aunque al tener el Carbón presente, estos ángulos de contacto no llegaron a encontrarse dentro de la clasificación de mojado parcial, debido a la hidrofobicidad del soporte ^[1, 50]. Para estos resultados es importante mencionar que en las soluciones de EtOH, a una concentración de 2 M, no fue posible medir un ángulo de contacto, debido a que la gota rehidratava el Nafion, lo que causaba que la película se desintegrara y el soporte de vidrio quedara expuesto.

La estructura del Nafion en un electrodo formando la zona de reacción, se ejemplifica en la figura 13 ^[1].

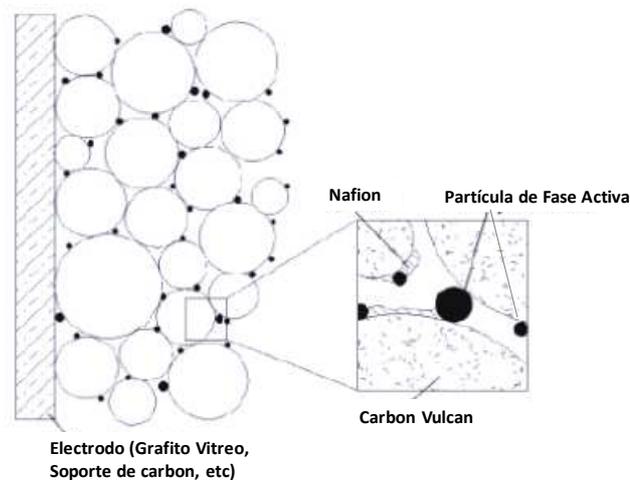


Figura 13. Zona de tres fases formada por el Nafion, la fase activa y el combustible utilizado que circula a través de los poros.

Como se ilustra en la figura 13, existe una cierta cantidad de poros distribuidos a lo largo de la película de catalizador ya depositado en el electrodo. Esta zona de reacción debe mantener un equilibrio entre el catalizador soportado y la cantidad de Nafion que se agrega, lo que permite una distribución de estos poros y que a su vez le debe dar cierta propiedad hidrofóbica ^[1, 60] y al tener o un exceso o una baja cantidad de Nafion, se cambia este equilibrio y se modifican las propiedades superficiales, que finalmente se refleja en el desempeño del catalizador ^[61].

La manera en que se presenta el Nafion en la superficie del catalizador fue analizada por medio de SEM, utilizando los electrones retrodispersados en la modalidad de *linescan*. Esta opción en el SEM, permite obtener información acerca de la topografía de la muestra. Con esto podemos saber si el estado de la superficie tiene efecto en el ángulo de contacto.

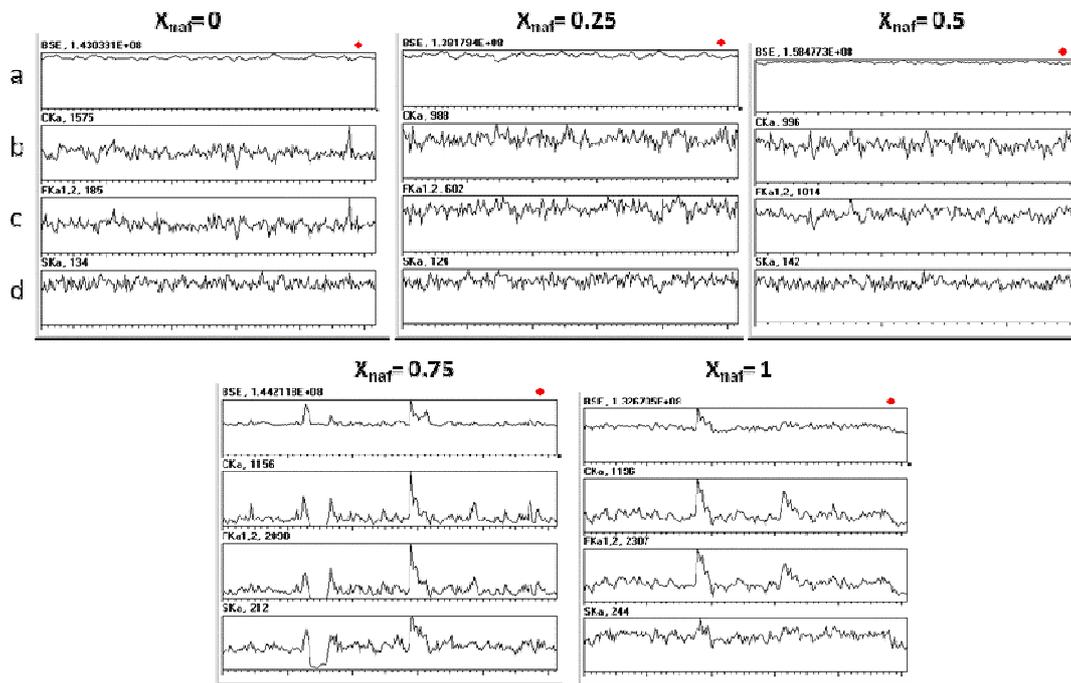


Figura 14. “Linescan” de las superficies preparadas con distintas cantidades de Nafion. Donde a) relieve de la superficie, b) distribución de Carbón en la línea trazada, c) distribución de Flúor, d) distribución de Azufre. X_{naf} corresponde a la cantidad de Nafion agregada en cada superficie.

En la Figura 14, se muestran los resultados de “linescan” aplicado a las muestras preparadas con distintas cantidades de Nafion, donde observamos que la cantidad de Nafion agregada, no modifica la topografía de la superficie. Estos resultados nos indican que la variación en los valores de los ángulos de contacto está influenciada por dos factores: la cantidad de Nafion, específicamente en la zona de reacción o zona de tres fases, como ya se había mencionado y por el cambio en la tensión superficial de las soluciones de prueba. Este último punto se discutirá más a detalle en la sección 3.1.2.2.

3.1.2.2 Ángulo de Contacto en Catalizadores Pt_xW_y/C en Soluciones de EtOH

El ángulo de contacto en los catalizadores fue medido utilizando soluciones de 0.5 M H₂SO₄ + X M de EtOH/Etg, con X = 0.5, 1, 1.5 y 2 M. Estas mismas soluciones fueron las utilizadas en los experimentos electroquímicos. Los resultados del ángulo de contacto entre el catalizador y las soluciones de EtOH se muestran en la Tabla 5 y en la figura 15. Es importante mencionar que, en estas superficies, la cantidad de Nafion utilizada es la correspondiente a una fracción en peso X_{Naf} = 0.00874, que fue lo probado en los experimentos electroquímicos.

Tabla 5. Ángulos de Contacto (θ) en cada catalizador a distintas concentraciones.

Catalizador	% de W	% de C	% de Pt	θ	Desv. Esta.						
				0.5 M Et		1 M Et		1.5 M Et		2 M Et	
Carbón	0	100	0	144	±0.577	141	±0.577	147	0	135	±0.577
Pt/C	0	80	20	158	±0.577	157	0	149	±1.154	133	±1.527
Pt ₈₀ W ₂₀ /C	5	75	20	155	±0.577	144	0	143	±0.577	136	±1.154
Pt ₆₇ W ₃₃ /C	10	70	20	162	±0.577	154	0	153	±1	147	0
Pt ₅₀ W ₅₀ /C	20	60	20	161	±0.577	151	0	142	±1.154	123	±1.154
W/C	20	80	0	157	±0.577	157	0	156	0	155	±0.577

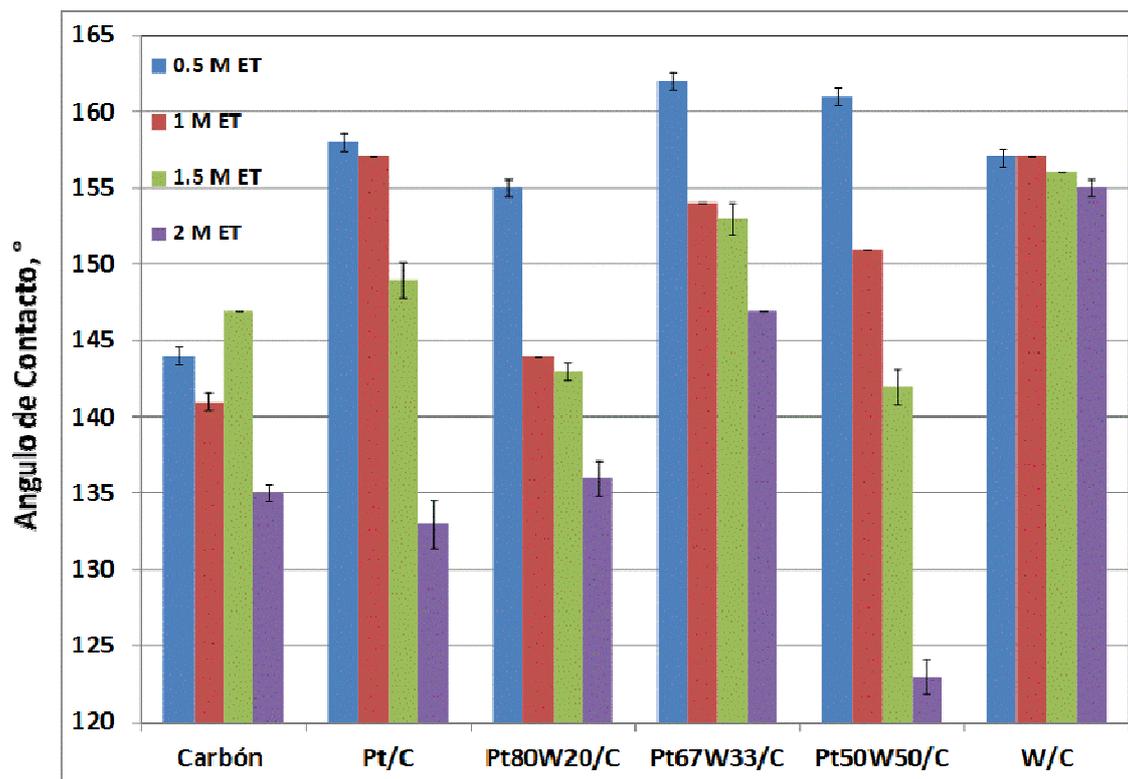


Figura 15. Ángulo de contacto entre los catalizadores y las soluciones de distintas concentraciones de EtOH.

En la figura 15 podemos observar el comportamiento del ángulo de contacto en todos los catalizadores sintetizados, así como en la superficie que está preparada únicamente con carbón. En este caso, para los catalizadores que tienen Pt y W en su formulación se puede observar que el ángulo de contacto muestra una tendencia a disminuir conforme se aumenta la concentración de la solución; en el catalizador W/C la disminución es de apenas 2 grados entre las concentraciones de 0.5 M y 2 M de EtOH. Como ya se había demostrado en el punto 3.1.1, el W está presente en forma de cristales, con un tamaño de partícula de 35 x 15 nm, este tipo de superficie no favorece el mojado de la misma y es independiente de la tensión superficial de la solución. Cuando hay Pt presente, recordando que tiene un tamaño de partícula promedio alrededor de 2.5 nm, el fenómeno de mojado se ve favorecido conforme se va aumentando la concentración de EtOH. Este comportamiento es similar cuando hay Pt-W en los

catalizadores. En este caso, en las imágenes de TEM, podemos observar que aunque existe presencia de cristales de WO_3 , estos se encuentran en contacto con las partículas de Pt del catalizador, y estas podrían estar favoreciendo el mojado de la superficie, ya que mantienen una tendencia como la observada en el catalizador Pt/C.

Las imágenes tomadas con ayuda del Goniómetro se muestran a continuación en la figura 16. Donde se puede observar la variación del ángulo de contacto respecto del aumento de la concentración de la solución en el catalizador Pt/C; se añade como referencia la imagen del ángulo de contacto formado entre el soporte de vidrio y una gota de solución de 0.5 M de EtOH. Con esto podemos observar que el soporte no tiene ninguna influencia en los resultados presentados. Las imágenes para cada catalizador en todas las concentraciones se muestran en el Anexo 3.

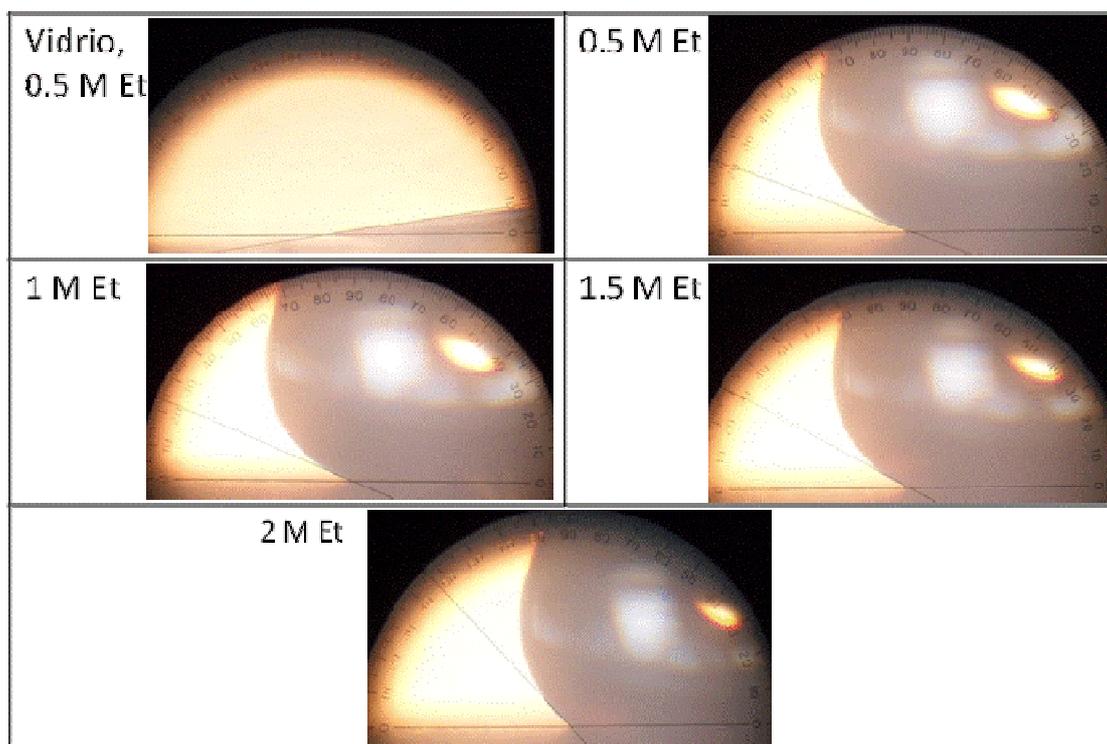


Figura 16. Imágenes del ángulo de contacto medidos en el catalizador Pt/C y soluciones de EtOH a distintas concentraciones.

Como se había mencionado, esto se relaciona directamente con la superficie de la muestra y con la tensión superficial de la solución. La tensión superficial de la solución, en el caso de mezclas Agua-EtOH, cambia de acuerdo con el contenido de etanol ^[62-63], tomando en cuenta que el agua tiene una tensión superficial de 72.13 mN/m, y el etanol de 22 mN/m ^[64], la variación respecto de la fracción mol de EtOH se muestra en la figura 17, donde se observa la tensión superficial de la mezcla de agua y distintos alcoholes.

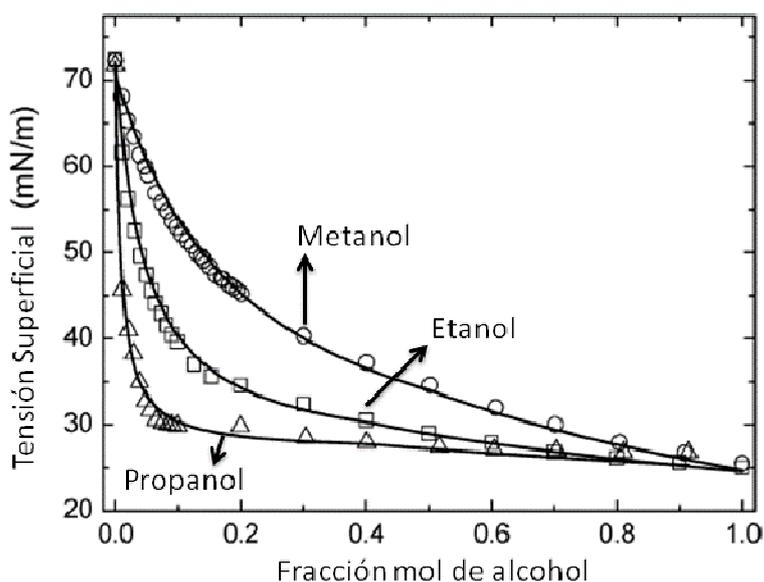


Figura 17. Tensión superficial mezclas de Agua-Alcohol ^[62-63].

De acuerdo con lo mostrado en la figura 17, y los datos reportados de las mezclas Agua-EtOH ^[62-63], la tensión superficial para cada concentración de prueba se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Tensión superficial de la mezcla Agua-EtOH.

Concentración, mol/L	Tensión Superficial, mN/m
0.5	61.55
1	56.6
1.5	52.19
2	49.52

Los resultados mostrados en la tabla 6, nos muestran que existe una disminución importante en la tensión superficial de la mezcla agua-EtOH, pero este parámetro toma importancia cuando en la superficie se encuentran presentes el Pt y W. De igual modo, la cantidad de C no ejerce influencia en la mojabilidad de una superficie, y esto se hace notar en el ángulo de contacto medido en superficies que solo tienen carbón, ya que independientemente de no existir fase activa presente, la tendencia del ángulo de contacto a disminuir conforme se aumenta la concentración de la solución se mantiene. De acuerdo con estos datos, el ángulo de contacto en soluciones de agua-EtOH, se ve influenciado por la presencia de Pt y W en el soporte, y por la disminución de la tensión superficial de la mezcla, y el Pt es fundamental para patrocinar el mojado de la superficie.

La superficie de los catalizadores fue analizada con SEM utilizando los electrones retro-dispersados por medio del “linescan”, con lo que se analizó la topografía de los mismos. Estos resultados muestran el estado de la superficie, así como de los elementos encontrados a lo largo de una línea, y se muestran en la figura 18.

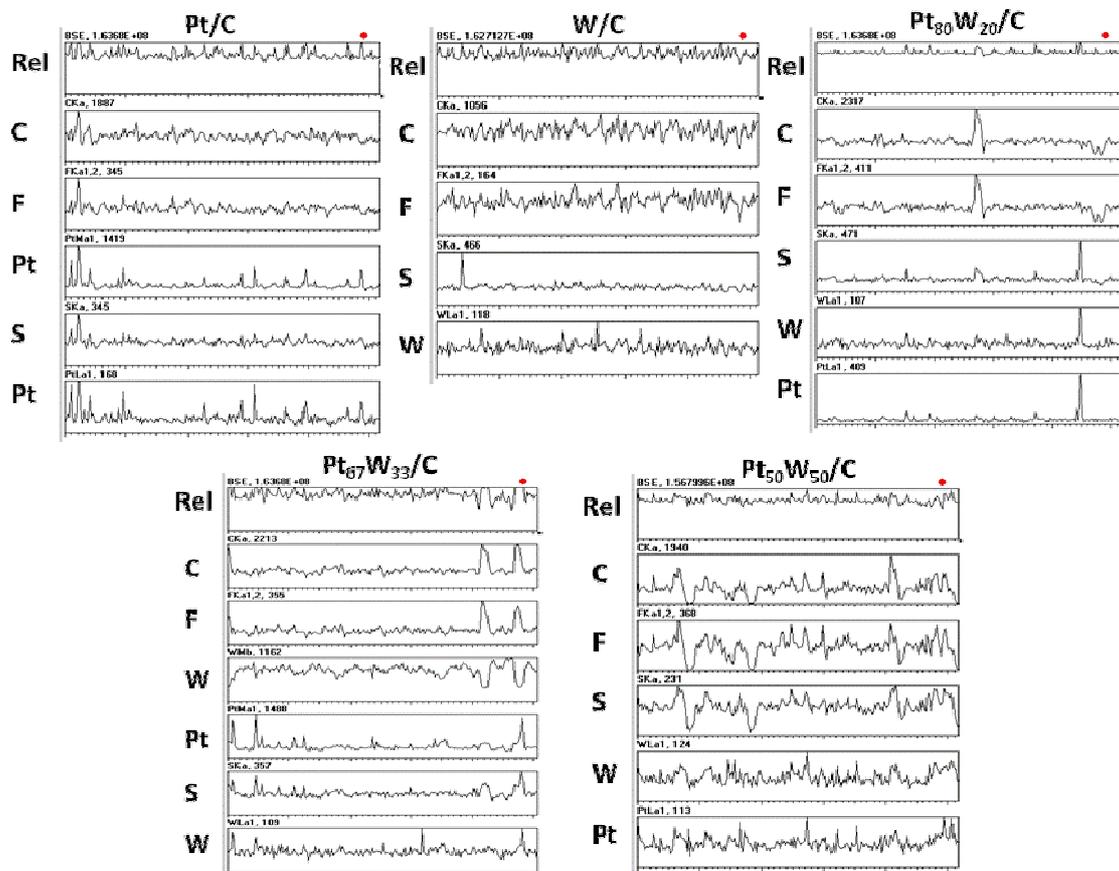


Figura 18. "Linescan" de los catalizadores depositados en vidrio. La primera fila indica el relieve, las siguientes corresponden a cada elemento indicado.

La figura 18, muestra el resultado del "linescan" realizado en cada catalizador, en donde vemos que, de manera superficial, no se aprecian cambios importantes, por lo que se puede considerar que superficialmente el modo de aplicación de los catalizadores, con el aerógrafo, no afecta la homogeneidad de la superficie, por lo que la variación del ángulo de contacto se debe únicamente a la interacción de los componentes del catalizador y la solución.

3.1.2.3. Ángulo de Contacto en Catalizadores Pt.W/C en Soluciones de Etg

El ángulo de contacto también fue medido en soluciones de etilenglicol, estas soluciones fueron 0.5 M de H₂SO₄ y X M de Etg, con X= 0.5, 1, 1.5 y 2 M de Etg. Los resultados se muestran en la tabla 7 y en la Figura 19.

Tabla 7. Ángulos de Contacto (θ) en cada catalizador a distintas concentraciones de Etg.

Catalizador	% de W	% de C	% de Pt	θ	Desv. Est.	θ	Desv. Est.	θ	Desv. Est.	θ	Desv. Est.
				0.5 M Et		1 M Etg		1.5 M Etg		2 M Etg	
Carbón	0	100	0	161	±0.577	162	±0.577	160	±0.577	155	±0.577
Pt/C	0	80	20	157	±0.577	155	0	155	0	155	0
Pt80W20/C	5	75	20	137	±0.577	149	±0.577	150	0	156	0
Pt67W33/C	10	70	20	155	±0.577	157	±0.577	157	±0.577	153	0
Pt50W50/C	20	60	20	152	±0.577	145	0	145	0	151	0
W/C	20	80	0	156	±0.577	156	0	155	0	154	±1

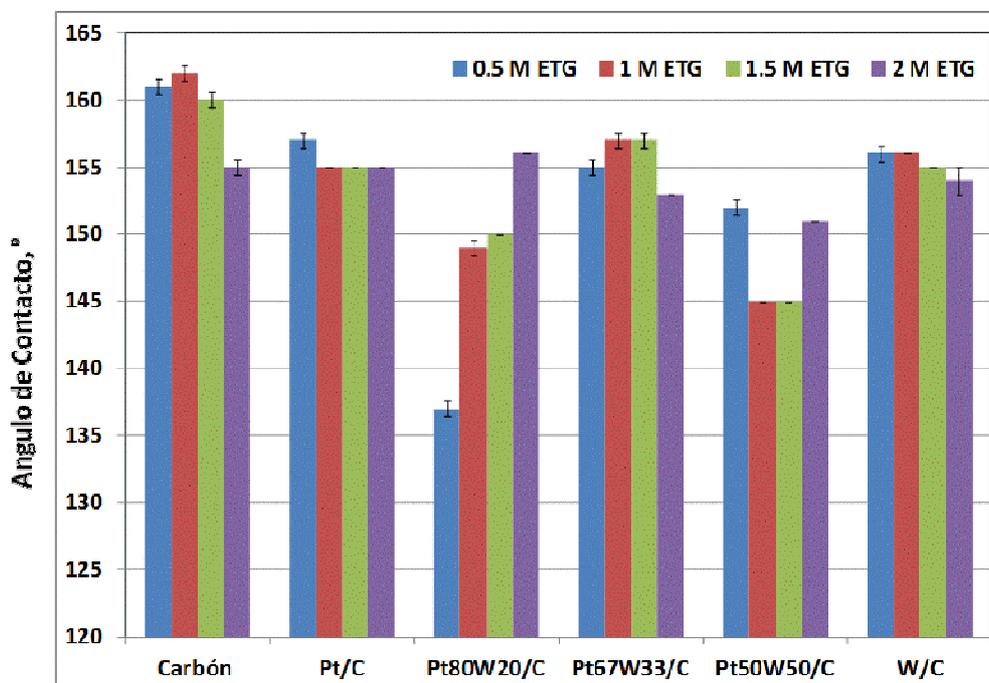


Figura 19. Angulo de contacto entre los catalizadores y las soluciones de distintas concentraciones de Etg.

Al igual que en la sección 3.1.2.2 se midió el ángulo de contacto en los catalizadores sintetizados, así como en una superficie preparada con solo carbón. En este caso, se observa que no existe ninguna tendencia en el valor del ángulo de contacto, y se debe mencionar que la superficie fue preparada siguiendo el mismo procedimiento que para las utilizadas en las soluciones de EtOH, debido a esto se puede decir que la superficie en este caso, no tiene influencia en el valor del ángulo y las variaciones se deben a la tensión superficial de las soluciones.

La tensión superficial de las soluciones de Etg fue determinada de acuerdo con los datos reportados [65]. La tensión superficial de Etg tiene un valor de 47.3 mN/m [64-65], y la variación respecto de la fracción mol se muestra en la figura 20.

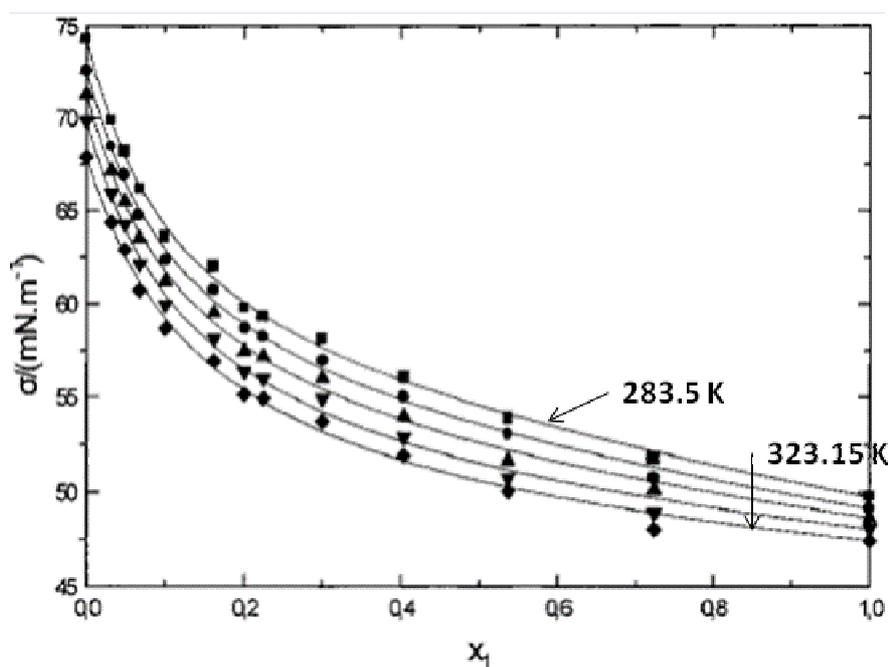


Figura 20. Variación de la tensión superficial respecto a la fracción mol de Etg a distintas temperaturas [65].

De la figura 20 se extraen los valores mostrados en la Tabla 8, correspondientes a cada concentración probada en el ángulo de contacto.

Tabla 8. Tensión superficial para distintas concentraciones de la mezcla Agua-Etg.

Concentración, mol/L	Tensión Superficial, mN/m
0.5	73
1	71.5
1.5	70.2
2	68.5

Como podemos observar, la variación de la tensión superficial de la mezcla de agua-Etg no es muy significativa, comparando con los resultados reportados para EtOH, y esto se ve reflejado en el valor del ángulo de contacto medido. Tomando en cuenta que todas las variables son las mismas en ambos casos, podemos afirmar que las concentraciones probadas de Etg no permiten que disminuya la tensión superficial de la mezcla, por lo que el mojado de la superficie es limitado.

Las imágenes tomadas con ayuda del Goniómetro se muestran en la figura 21. En estas figuras se nota que el soporte no ejerce ninguna influencia en el ángulo de contacto. De igual modo se confirma que el comportamiento del ángulo de contacto se debe únicamente al efecto de la tensión superficial de la mezcla y no a la superficie.

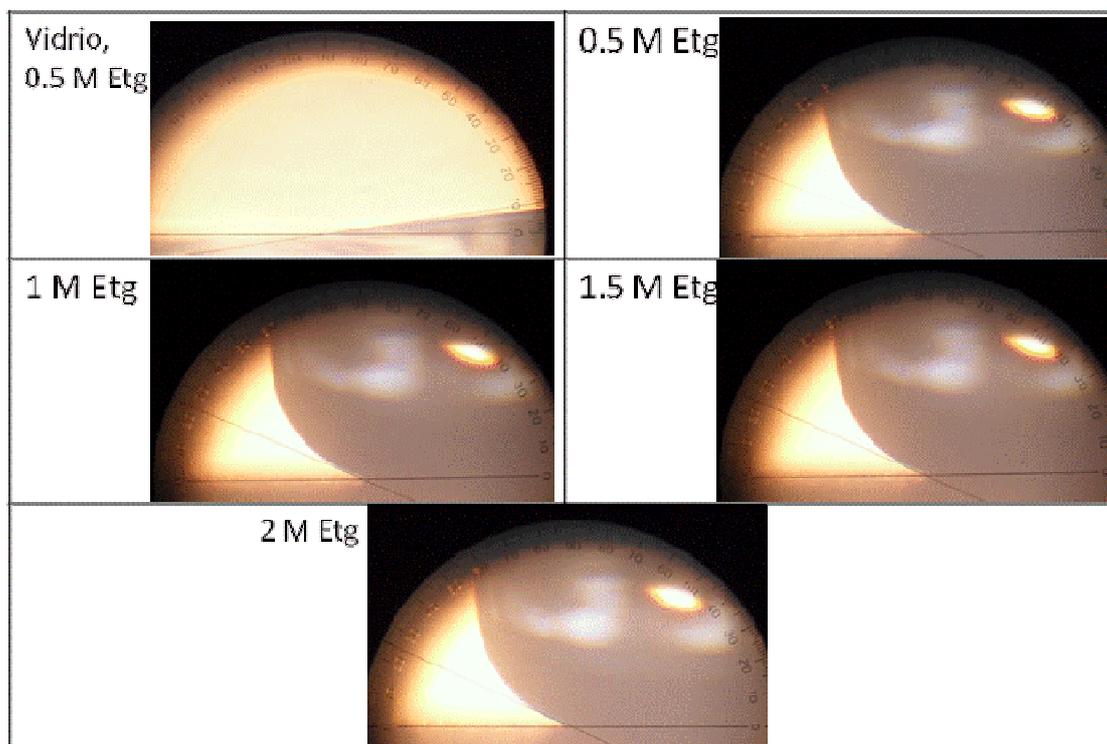


Figura 21. Imágenes del ángulo de contacto medidos en el catalizador Pt/C y soluciones de Etg a distintas concentraciones.

Catalizadores soportados habían sido utilizados para celdas de combustible alimentadas con H_2 gaseoso como combustible ^[66]. Al ser utilizado este mismo tipo de catalizador en Celdas de Combustible de Alcohol Directo, los fenómenos de mojado cobran importancia, tanto en el lado del ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación del combustible, que se encuentra en estado líquido y tiene como productos principales H_2O y CO_2 ; como en el lado del cátodo, donde se lleva a cabo la reducción del O_2 y se genera H_2O como principal producto. La distribución de estos reactivos y productos en estado líquido, se ve influenciado por el ángulo de contacto formado entre los catalizadores que contienen a las fases activas, el soporte y por el combustible utilizado.

3.2. Caracterización Electroquímica

3.2.1 Despojo de CO (stripping)

Esta metodología es utilizada para calcular el área activa de platino y normalizar los resultados obtenidos en Voltamperometría Cíclica, para que de este modo sean comparables con las distintas publicaciones sobre el tema ^[45]. Como se explicó en el Capítulo 2, se adsorbe una monocapa de CO en la superficie del catalizador, para posteriormente oxidarla y de este modo, obtener la carga generada por pico de oxidación y poder determinar el área catalíticamente activa de cada catalizador, utilizando la ecuación 32 ^[28, 31, 53]. La rapidez de barrido fue de 10 mV/s, con la finalidad de asegurar que se disminuya la polarización en el electrodo de referencia, así como para trabajar con una densidad de corriente anódica no muy elevada. De igual forma se busca tener una situación cercana al equilibrio, de acuerdo con lo reportado previamente ^[67]. Los resultados se muestran en la figura 22 y en la Tabla 9.

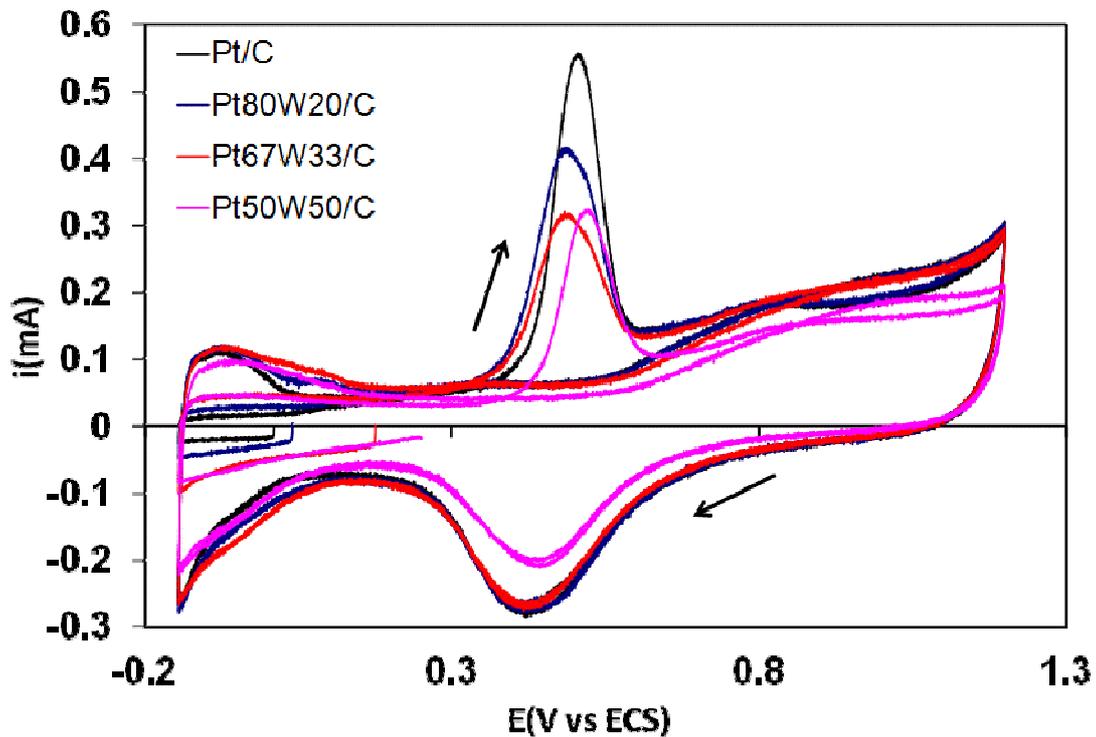


Figura 22. VC's de la oxidación de CO adsorbido en los catalizadores Pt-W/C, 0.5 M de H_2SO_4 a 10 mV/s.

Tabla 9. Resultados obtenidos de la Figura 22.

Catalizador	Q[mC]	E_{inicio} [V vs SCE]	E_{pico} [V vs SCE]	I_{pico} [μA]	Área Efectiva [cm^2/mg cat]
Pt/C	4.452	0.3638	0.505	554.6	8.06
Pt ₈₀ W ₂₀ /C	3.714	0.3388	0.47857	414	6.72
Pt ₆₇ W ₃₃ /C	2.887	0.3528	0.4873	314.2	5.23
Pt ₅₀ W ₅₀ /C	2.524	0.402	0.520	258.1	4.57

En la figura 22 se muestran las VC s obtenidas para la técnica de *CO stripping* en cada catalizador sintetizado. Se puede observar que, conforme aumenta la cantidad de W en el catalizador, disminuye el área efectiva. Esto es debido a que el W se encuentra en estado oxidado, como WO_3 y posiblemente bloquea el acceso del CO a la superficie del Pt ^[68]. El E_{inicio} no tiene un cambio significativo,

así como el E_{pico} , por lo que los sitios disponibles de Pt para la adsorción de CO cambian en función de la composición del catalizador.

3.2.2 Oxidación de EtOH

La primera parte de la experimentación consistió en probar cada catalizador, con distintas concentraciones de combustible. En este caso se utilizó H_2SO_4 0.5 M como electrolito soporte, las concentraciones de combustible probadas fueron EtOH 0.5, 1, 1.5 y 2 M. Antes de cada experimentación, se realizó una activación/limpieza electroquímica de la superficie del catalizador [28-29, 38] en una solución de electrolito soporte. Los resultados para cada catalizador se muestran en la figura 23.

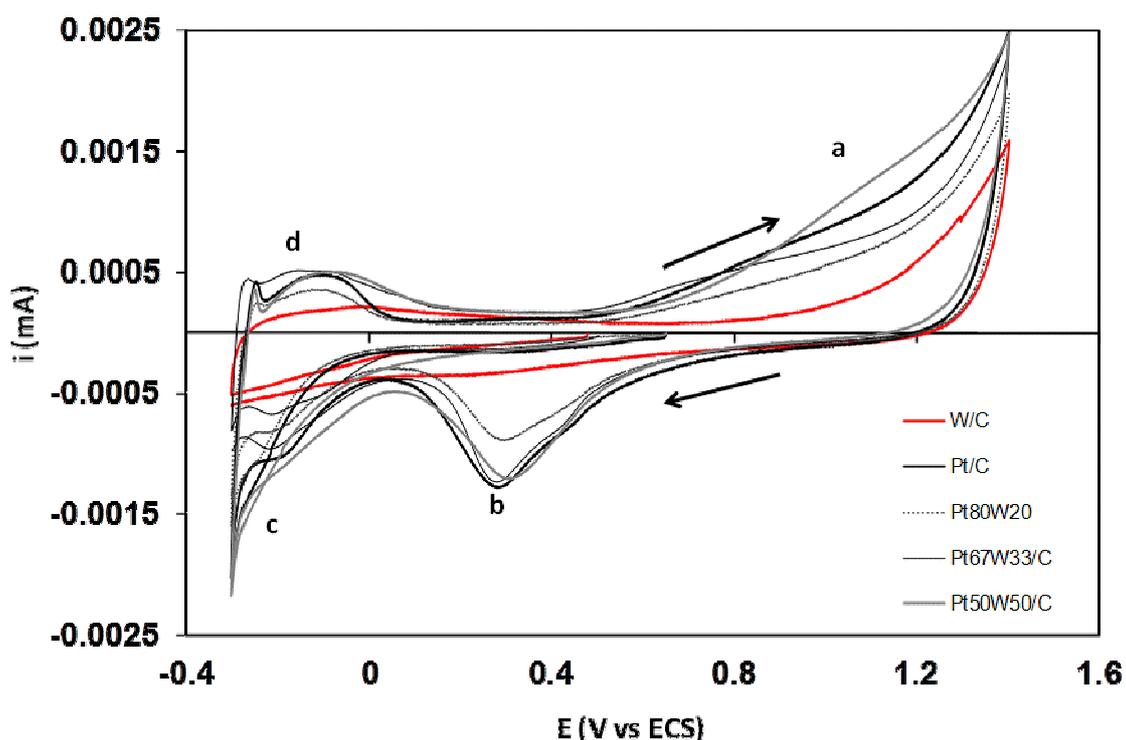
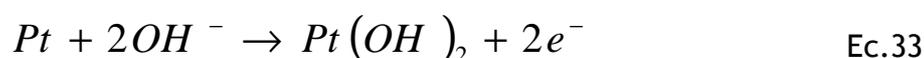
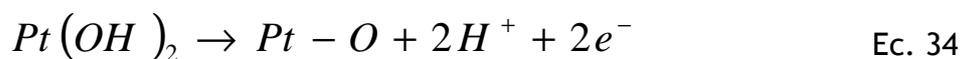


Figura 23. Voltamperogramas para los catalizadores de la serie Pt-W/C en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

La figura 23, muestra las VC's de los catalizadores sintetizados en el electrolito soporte. Esto se realizó con la finalidad de observar corrientes asociadas con cambios de estado de oxidación en los mismos y procesos de adsorción y desorción de protones, con lo que tenemos una referencia de cómo se comporta cada material en ausencia del combustible. Se observa que, en el caso de los catalizadores que contienen Pt, existe la formación de óxidos de Pt, que inicia en potenciales alrededor de 0.5 V vs ECS en el sentido hacia potenciales positivos, *pico a*; de acuerdo con la siguiente reacción ^[69]:



Después de un potencial de 0.8 V vs ECS, la oxidación de la superficie continúa de la siguiente manera:



A potenciales cercanos a 1.2 V vs ECS, se forma el PtO₂, de acuerdo con la siguiente reacción:



En la parte final de la ventana de potencial, se presenta la evolución de oxígeno. En el barrido hacia potenciales negativos se da la reducción de estos óxidos formados en la superficie, de Pt(II) a Pt(0), este proceso inicia en 0.8 V vs ECS y tiene su máximo en potenciales alrededor de 0.35 V vs ECS, en la zona marcada con el *pico b*. En la zona marcada como *c* y *d*, se presentan los picos característicos de la adsorción y desorción de protones, respectivamente, para los catalizadores que contienen Pt ^[9-10, 31, 33, 44]. Finalmente, ocurre la evolución de H₂.

En el caso del catalizador W/C se puede observar que hay un proceso redox, atribuido a cambios en el estado de oxidación del W ^[44, 59]. Este proceso redox se presenta a potenciales entre -0.3 V y 0.5 V vs ECS. Se realizó la VC en el catalizador W/C en una solución de H₂SO₄ + 0.5 M de EtOH, y se comparó con el resultado obtenido en el electrolito soporte, figura 24.

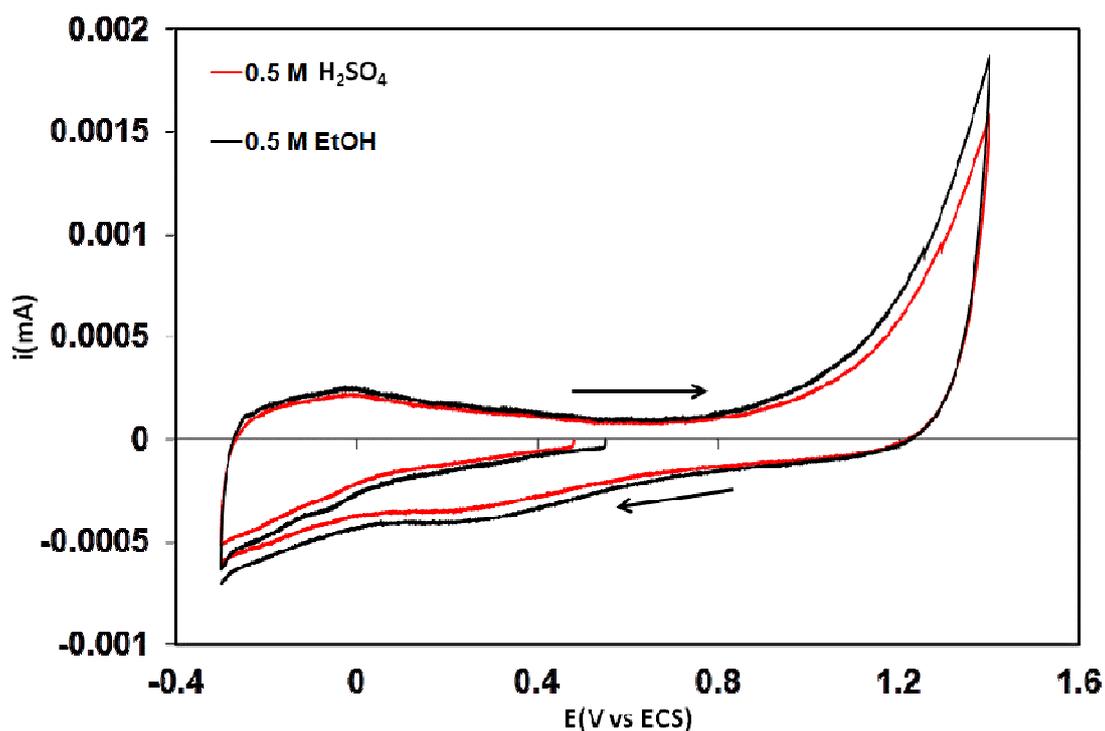


Figura 24. VC's en el catalizador W/C, en electrolito soporte y en una solución 0.5 M de EtOH, a una rapidez de barrido de 50 mV/s.

Con el resultado mostrado en la figura 24 se puede asegurar que el catalizador W/C muestra una gran estabilidad en el electrolito soporte, H₂SO₄ 0.5 M ^[70]; y también que este catalizador no tiene capacidad para oxidar el EtOH ^[71]. Como se ha mencionado, únicamente ocurren cambios en el estado de oxidación de la fase de tungsteno.

Las VC aplicadas en cada catalizador a distintas concentraciones de EtOH se muestran en la figura 25, en todos los casos se muestra el primer ciclo.

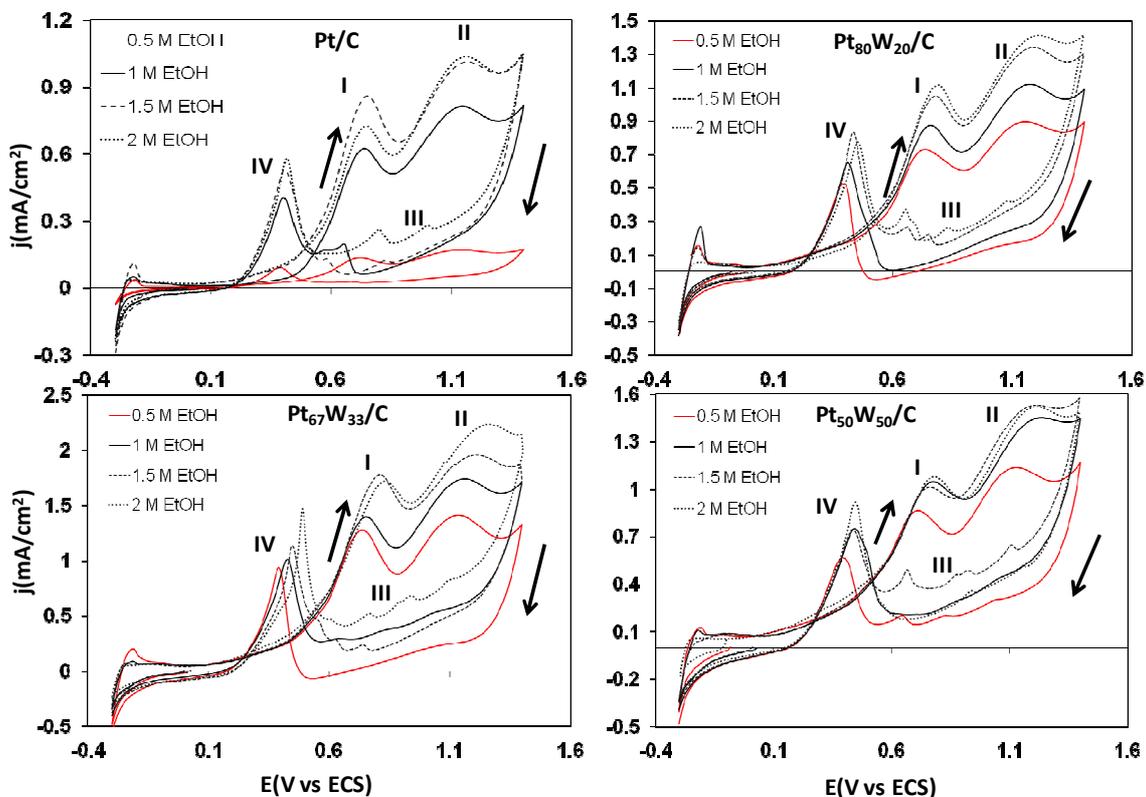


Figura 25. Voltamperometrías Cíclicas en los catalizadores Pt-W/C en soluciones de EtOH, con una rapidez de barrido de 50 mV/s.

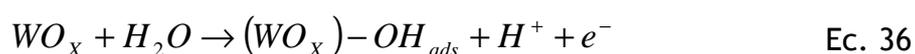
La figura 25 muestra la actividad electrocatalítica de los catalizadores Pt-W/C. Los resultados mostrados confirman la actividad catalítica del Pt en la oxidación de EtOH, con un comportamiento característico presentando tres picos de oxidación: el primero, en el barrido hacia potenciales positivos, denominado *pico I*, siguiendo hacia potenciales positivos, el segundo denominado *pico II*, y finalmente, en el barrido hacia potenciales negativos, denominado *pico IV* [69, 72-79]. El *pico I*, corresponde a la adsorción y oxidación inicial de EtOH formando intermediarios adsorbidos en la superficie. El segundo, *pico II*, corresponde a la oxidación de estos productos intermediarios fuertemente adsorbidos en la superficie del catalizador, principalmente a la formación de acetaldehído y a la formación simultánea de grupos hidroxilo y otras especies portadoras de oxígeno en la superficie (Ecuaciones 33 a 35). El *pico IV* corresponde a la re-oxidación de

EtOH y de productos intermediarios adsorbidos en la superficie del catalizador que debe conducir a la formación final de CO_2 . Por otro lado, se observa la presencia de picos de oxidación, en los barridos hacia potenciales negativos, que se han identificado como zona III, estos picos, con distintos valores de corriente de pico y distinto potencial, aparecen en el caso del catalizador Pt/C, en las cuatro concentraciones probadas. Para el catalizador $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}/\text{C}$, aparecen únicamente en concentraciones de EtOH 1.5 y 2 M. Para el catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$ aparecen en concentraciones de EtOH 1, 1.5 y 2 M. Para el catalizador $\text{Pt}_{50}\text{W}_{50}/\text{C}$ aparecen en las cuatro concentraciones; estos pequeños picos de oxidación pueden ser debidos a la presencia de distintos tipos de grupos funcionales y productos intermediarios adsorbidos en la superficie del catalizador o presentes en solución [76, 80]. Hasta ahora no se conocen reportes completos y concluyentes sobre estos picos de oxidación.

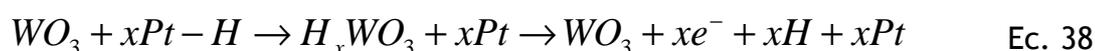
La presencia de estos picos en la zona III, puede ser atribuida a los diferentes compuestos intermediarios que se forman en la oxidación de EtOH, debido que se trata de una reacción que puede tener lugar mediante diferentes rutas. G. A. Camara *et al* [75] determinaron con SNIFTIR (In Situ Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy) la formación de ácido acético, acetaldehído y CO_2 . S. Rousseau *et al* [81], por medio de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) determinaron la presencia de ácido acético, acetaldehído y CO_2 como productos finales en la oxidación de EtOH. F. Vieger *et al* [82] determinaron mediante HPLC la presencia de los mismos compuestos y mediante SNIFTIR encontraron, como especies adsorbidas, CO_{ads} , $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$ y CH_x . En otras investigaciones se ha determinado que en la oxidación de EtOH se forman compuestos intermediarios adsorbidos del tipo C_1 , como CO_{ads} y CH_x , así como compuestos del tipo C_2 , como acetaldehído y ácido acético [6, 27, 83-85]. La figura 26 muestra una propuesta de posibles rutas de reacción para la oxidación de EtOH, tomando en cuenta únicamente compuestos intermediarios del tipo C_2 . En la figura 27 se muestran posibles rutas de reacción, tomando en cuenta compuestos del tipo C_1 .

La concentración también juega un papel importante en la formación de distintos productos intermediarios. De acuerdo con los estudios realizados por G. A. Camara *et al* ^[75], el ácido acético y el CO₂ como productos finales se ven favorecidos a bajas concentraciones de EtOH, y el acetaldehído se produce cuando se emplean altas concentraciones del combustible. Esto podría estar influenciando la presencia de los picos de oxidación en la *zona III*, dependiendo de la capacidad de cada catalizador para oxidar EtOH y sus compuestos intermediarios.

El W adicionado en los catalizadores como fase activa en la forma de WO₃ ha demostrado incrementar la actividad catalítica de los mismos. Esto puede ser atribuido a dos teorías: la primera, conocida como mecanismo bifuncional, es comúnmente aplicada cuando especies oxidadas están presentes como fases activas en un catalizador ^[26, 28, 44, 86]. En la teoría del mecanismo bifuncional, se propone que la especie oxidada, adyacente a la fase de Pt, promueve la disociación del H₂O a un potencial menor que en el Pt, lo cual genera especies OH_{ads} (Ec. 36). Estos grupos OH_{ads} promueven la oxidación de las moléculas de CO_{ads} en el Pt para formar el producto CO₂ (Ec. 37). Esto permite que se lleve a cabo la oxidación completa de los compuestos intermediarios adsorbidos en el Pt.



La segunda teoría, conocida como *hydrogen spillover* ^[44, 78, 86-90], plantea el hecho de que en las nanofases de Pt y el óxido metálico, WO_x, el H⁺ que se encuentra sobre el Pt puede sufrir una difusión superficial hacia el óxido, siguiendo el proceso siguiente



Lo cual se ha denominado como una colaboración a distancia y se ha propuesto que este efecto permite limpiar la superficie de Pt y dejarla libre para llevar a cabo la oxidación de EtOH.

Tomando en cuenta lo anterior y observando que el catalizador Pt/C presenta picos en la *zona III*, podemos decir que en este catalizador la adsorción de compuestos intermediarios en la superficie se da en bajas y altas concentraciones, y presenta gran dificultad para romper el enlace C-C de los mismos [6, 26, 85]. Por otro lado, en los catalizadores Pt₈₀W₂₀/C y Pt₆₇W₃₃/C se observan dichos picos en concentraciones de EtOH 1.5 y 2 M. Para Pt₅₀W₅₀/C aparecen en concentraciones de EtOH 1, 1.5 y 2 M. Este comportamiento muestra que el mecanismo bifuncional y el *hydrogen spillover* pueden estar ocurriendo en la superficie del catalizador a bajas concentraciones y la aparición de estos picos de oxidación de la *zona III*, en los catalizadores Pt_xW_y/C a altas concentraciones puede deberse a la formación de otros compuestos intermediarios que se están adsorbiendo en el catalizador, de acuerdo con los mecanismos planteados en las figuras 26 y 27. Es notable que, al aumentar la concentración de EtOH, aumenta la cantidad de corriente generada en cada pico identificado, para todos los catalizadores sintetizados, este fenómeno es atribuido a la saturación de los reactivos en los sitios disponibles en el catalizador [69].

Para medir la actividad de un catalizador se consideran distintos parámetros, como se mencionó en la sección 2.4.1. Estos son E_{inicio} , i_{pico} y E_{pico} [9-11, 14, 20-21, 24-25, 28-29, 31, 33-34, 36-40, 43-44, 55-57]. En la figura 28 se muestran las gráficas correspondientes a los potenciales de inicio y potenciales de pico correspondientes a la oxidación de EtOH en diferentes concentraciones, en los catalizadores Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C, Pt₅₀W₅₀/C.

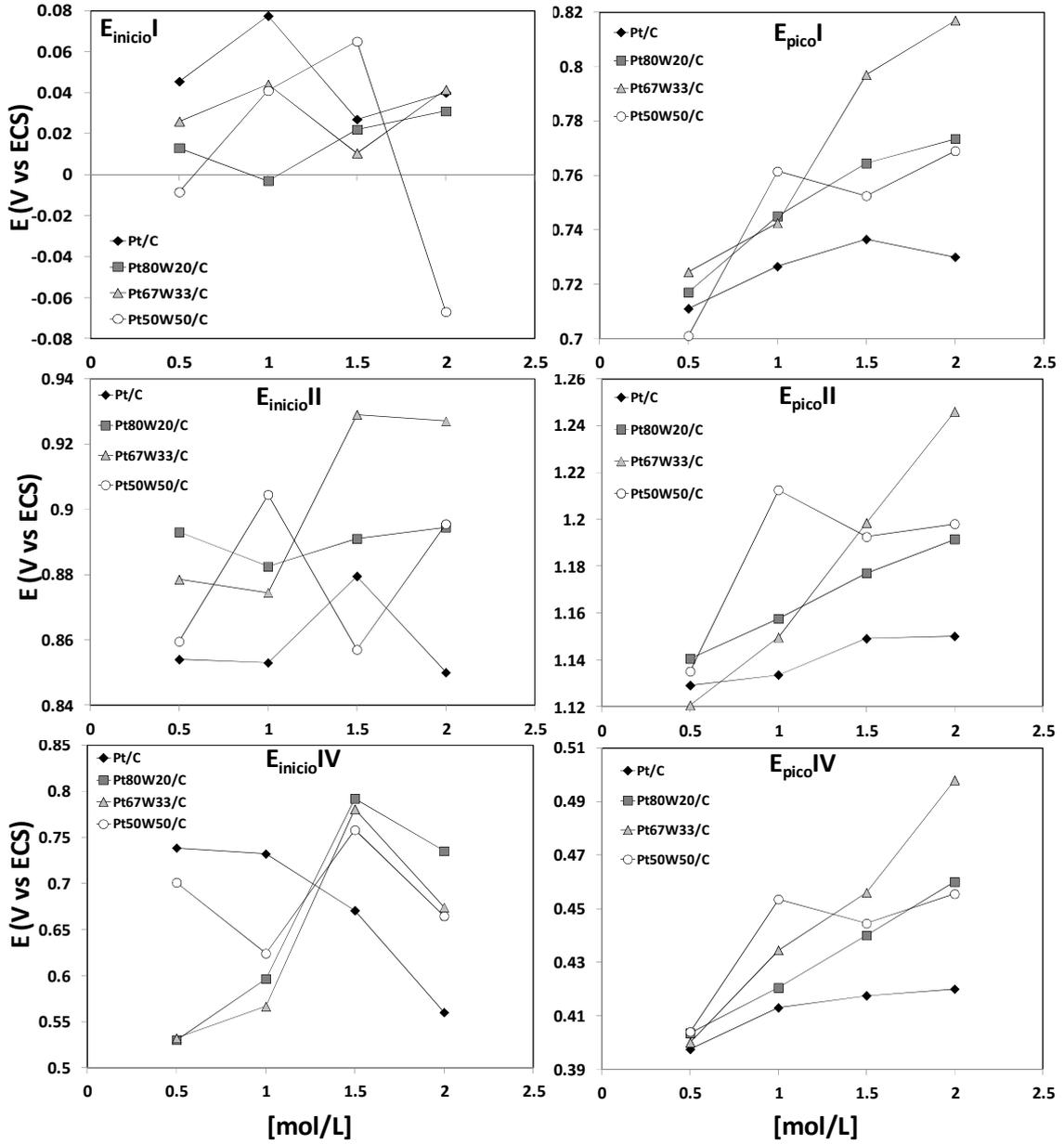


Figura 28. Potenciales de pico y potenciales de inicio de los volamperogramas de la serie Pt-W/C.

Como se puede observar en la figura 28 el E_{inicio} , que es una medida de la actividad catalítica de un catalizador ^[39], se comporta de manera distinta en cada pico de oxidación para el EtOH. Por un lado podemos observar que para el pico I, en las concentraciones de EtOH 0.5, 1, y 2 M, los catalizadores con W muestran una disminución del potencial de inicio, respecto del catalizador Pt/C.

El $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}/\text{C}$ muestra una disminución de 35 mV vs ECS. En el caso del catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$ la disminución es de 20 mV y en el caso del catalizador $\text{Pt}_{50}\text{W}_{50}/\text{C}$ la disminución es de 50 mV. Cuando la concentración de EtOH es 1.5 M, sólo el catalizador $\text{Pt}_{50}\text{W}_{50}/\text{C}$ muestra un valor mayor que el de Pt/C , en alrededor de 40 mV. Con estos datos, se puede confirmar que la adición de W en los catalizadores muestra un efecto positivo en la actividad catalítica de los catalizadores Pt/C , ya sea por medio del mecanismo bifuncional [26, 28, 44, 86] o bien por el *hydrogen spillover* [44, 78, 86-90]. Para el pico II, el E_{inicio} en este pico no muestra alguna tendencia como en el pico I, y la variación es alrededor de 100 mV vs ECS para las distintas concentraciones. En el pico IV a concentraciones bajas, 0.5 y 1 M de EtOH, los catalizadores con W presentan valores menores respecto del catalizador Pt/C , y en concentraciones de 1.5 y 2 M el comportamiento es inverso, por lo mostrado en la figura 24, donde se observa el efecto de que aparezcan pequeños picos de oxidación, zona III, antes de llegar al pico de re-oxidación, pico IV.

El E_{pico} , tiende a aumentar de valor, conforme se aumenta la concentración de EtOH, los valores de potencial aumentan, y en todos los casos, el catalizador Pt/C muestra el menor incremento respecto del valor mostrado en la concentración más baja. Para los picos I, II y IV las diferencias oscilan entre valores de 20 mV y 130 mV vs ECS.

En la figura 29 se muestra la cantidad de corriente generada en las VC's para cada pico de oxidación de la molécula de EtOH, recordando que son tres picos, I, II y IV para cada catalizador en distintas concentraciones.

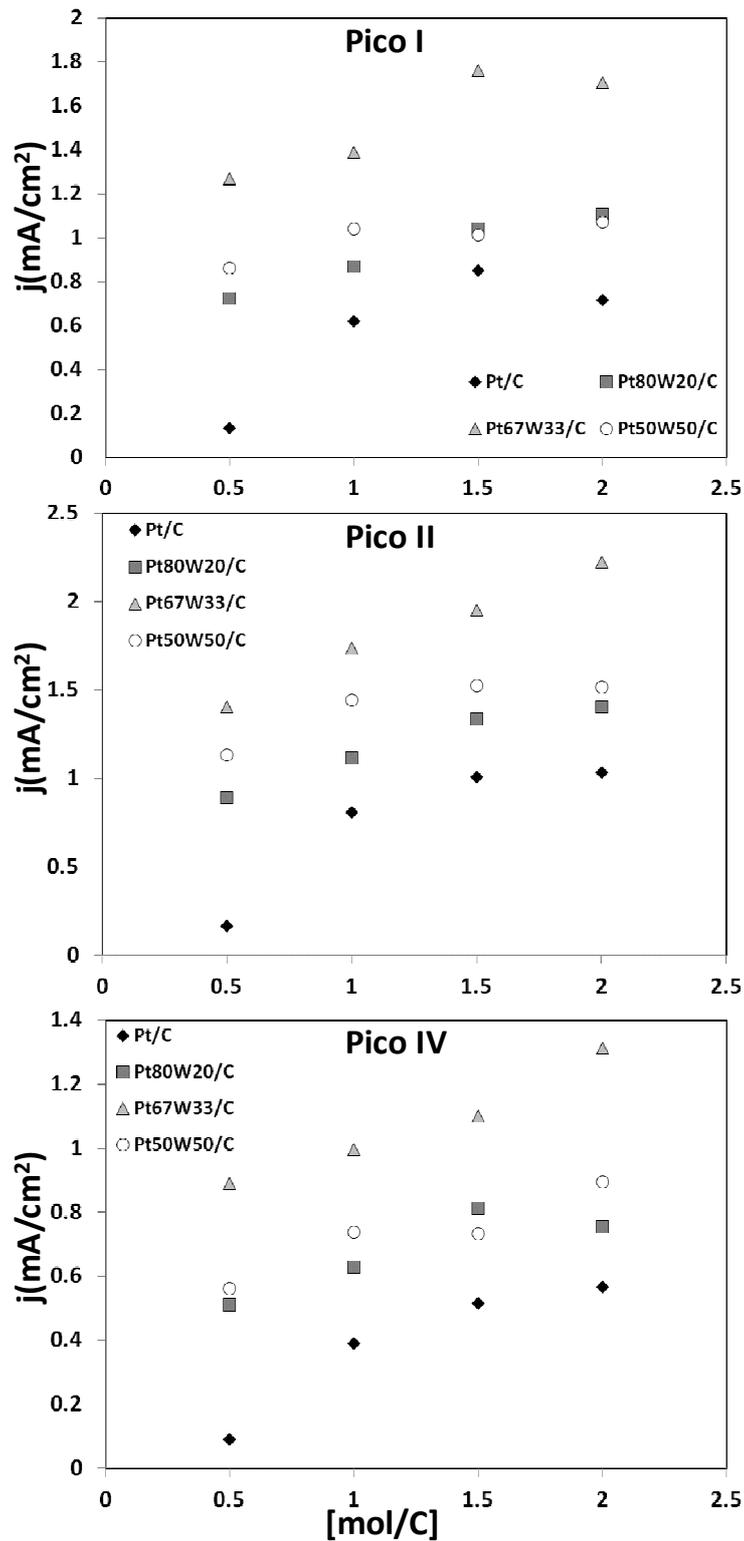


Figura 29. Densidad de corriente generada en cada pico de oxidación de la molécula de EtOH, en concentraciones distintas.

En la figura 29 se presenta el comportamiento de la i_{pico} de oxidación. Podemos ver que el catalizador Pt/C es el que menor corriente tiene en cada pico de oxidación para todas las concentraciones, aunque ésta aumenta conforme se incrementa la concentración. El comportamiento para la corriente y en todos los picos tiene la siguiente tendencia: Pt/C < Pt₈₀W₂₀/C ≈ Pt₅₀W₅₀/C < Pt₆₇W₃₃/C, mostrando que el catalizador Pt₆₇W₃₃/C, hablando en términos de corriente generada por picos de oxidación, es el que muestra un mejor desempeño.

3.2.3 Voltamperometría Cíclica con distinta velocidad de barrido

Para determinar el efecto de la velocidad de barrido en la actividad electroquímica de los catalizadores Pt-W/C se realizaron VC's en el electrolito soporte, H₂SO₄ 0.5 M con las cuatro concentraciones de combustible probadas: EtOH 0.5, 1, 1.5 y 2 M, en dos series diferentes de experimentos: bajos y altos valores de velocidad. Las velocidades de barrido fueron de 5, 10, 20, 30, 50, 75 y 100 mV/s, para bajas velocidades y 250, 500 y 1000 mV/s para altas velocidades de barrido. En la figura 30 se muestran los resultados para los barridos a bajas velocidades. La VC en rojo indica el barrido de menor velocidad en cada caso. Por claridad se han separado las curvas de los barridos hacia potenciales positivos (columna izquierda) y hacia potenciales negativos (columna derecha). Para fines prácticos, únicamente se mostrarán los resultados para el catalizador Pt/C a bajas velocidades. En el Anexo 4 se incluirán las VC's realizadas a todos los catalizadores, en altas y bajas velocidades.

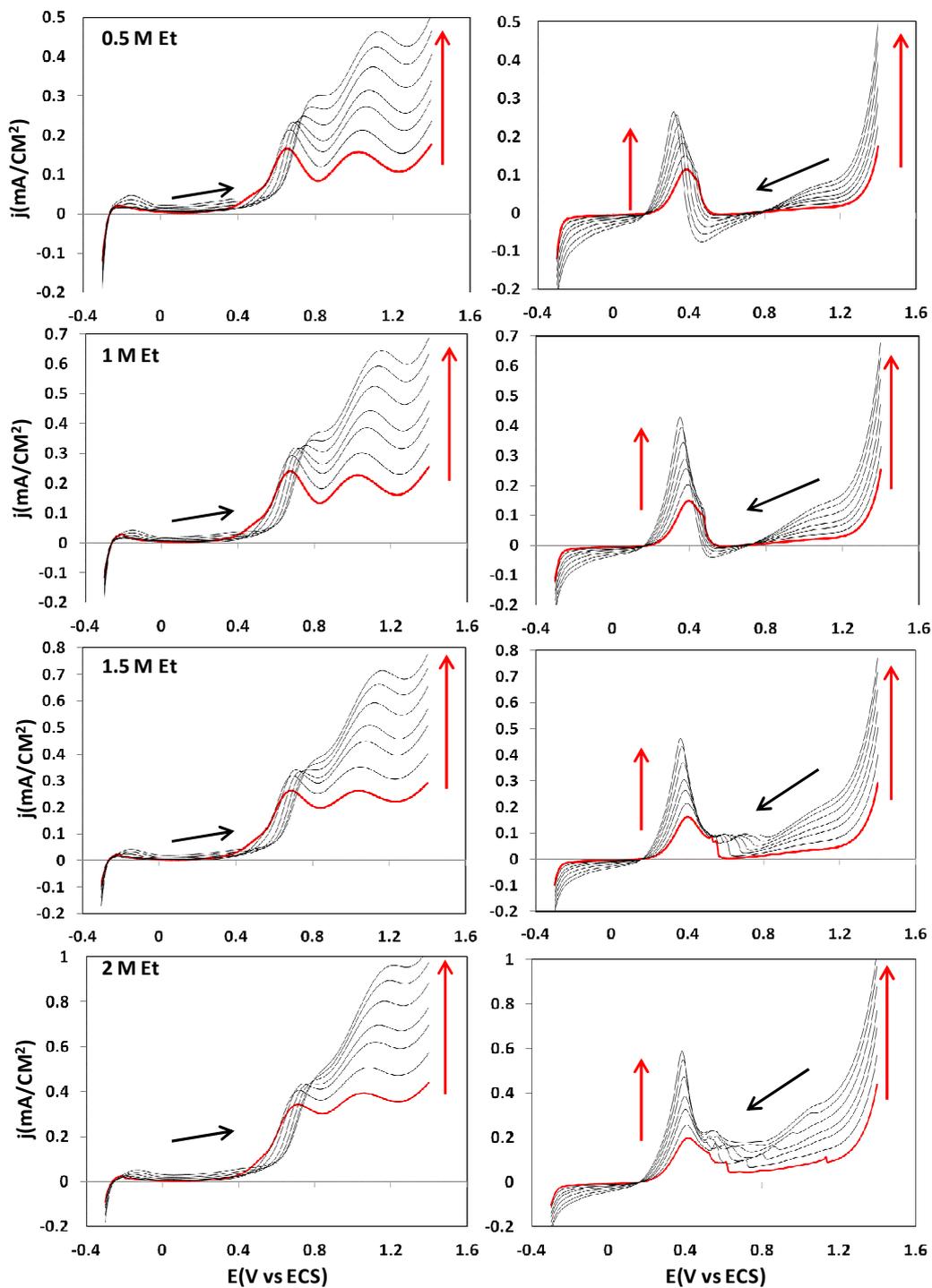


Figura 30. VC's a distintas velocidades de barrido, para el catalizador Pt/C en distintas concentraciones de EtOH. Las flechas rojas indican el aumento en la densidad de corriente debido al cambio de velocidad de barrido y las negras el sentido del barrido de potencial.

Los VC's mostrados en la figura 30 indican que, conforme se aumenta la velocidad de barrido, el E_{inicio} se desplaza hacia valores positivos. Los potenciales de pico I y II se recorren del mismo modo y las corrientes de pico crecen conforme se aumenta la velocidad de barrido. En el caso de pico IV, se recorre hacia potenciales negativos y el valor de corriente de este pico aumenta conforme aumenta la velocidad de barrido. En el caso de este catalizador, Pt/C, los picos de la zona III, aparecen en concentraciones de EtOH 1.5 y 2 M.

Se observa una dependencia de los valores de corriente con la velocidad de barrido, lo cual es característico de un proceso irreversible de transferencia de carga [76,91]. Para tener una idea más clara del efecto de la variación de la velocidad de barrido, se ha graficado la raíz cuadrada de la velocidad de barrido vs la densidad de corriente pico, v (mV/s)^{1/2} vs j_{pico} (mA/cm²). Los resultados se muestran en las figuras 31, 32 y 33, que corresponden a los resultados para cada pico a distintas concentraciones de EtOH.

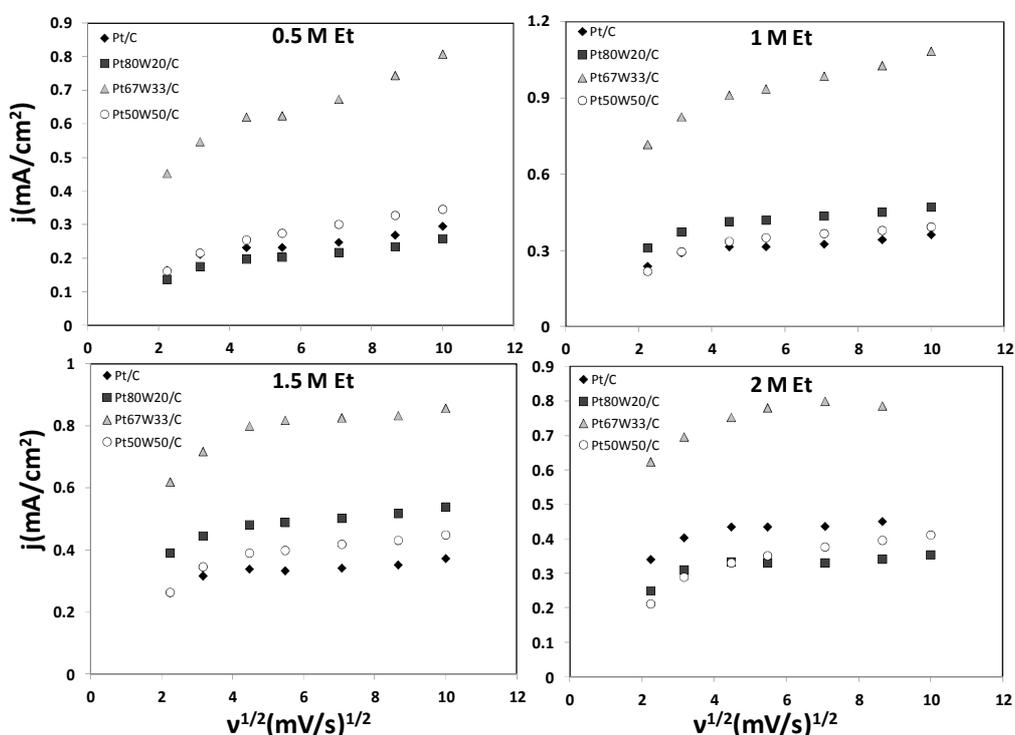


Figura 31. Grafico de v (mV/s)^{1/2} vs j_{pico} (mA/cm²) para las distintas concentraciones de EtOH en los catalizadores Pt x W y /C correspondientes al pico I.

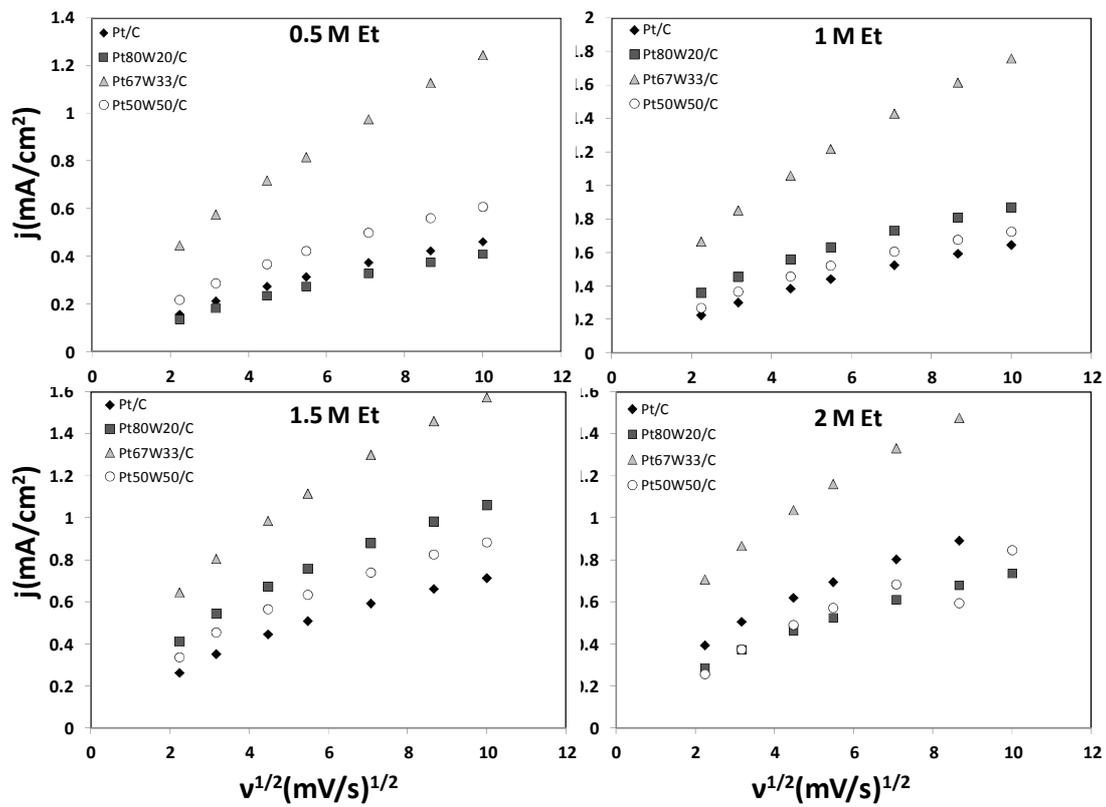


Figura 32. Grafico de v (mV/s)^{1/2} vs j_{pico} (mA/cm²) para las distintas concentraciones de EtOH en los catalizadores Pt_xW_y/C correspondientes al pico II.

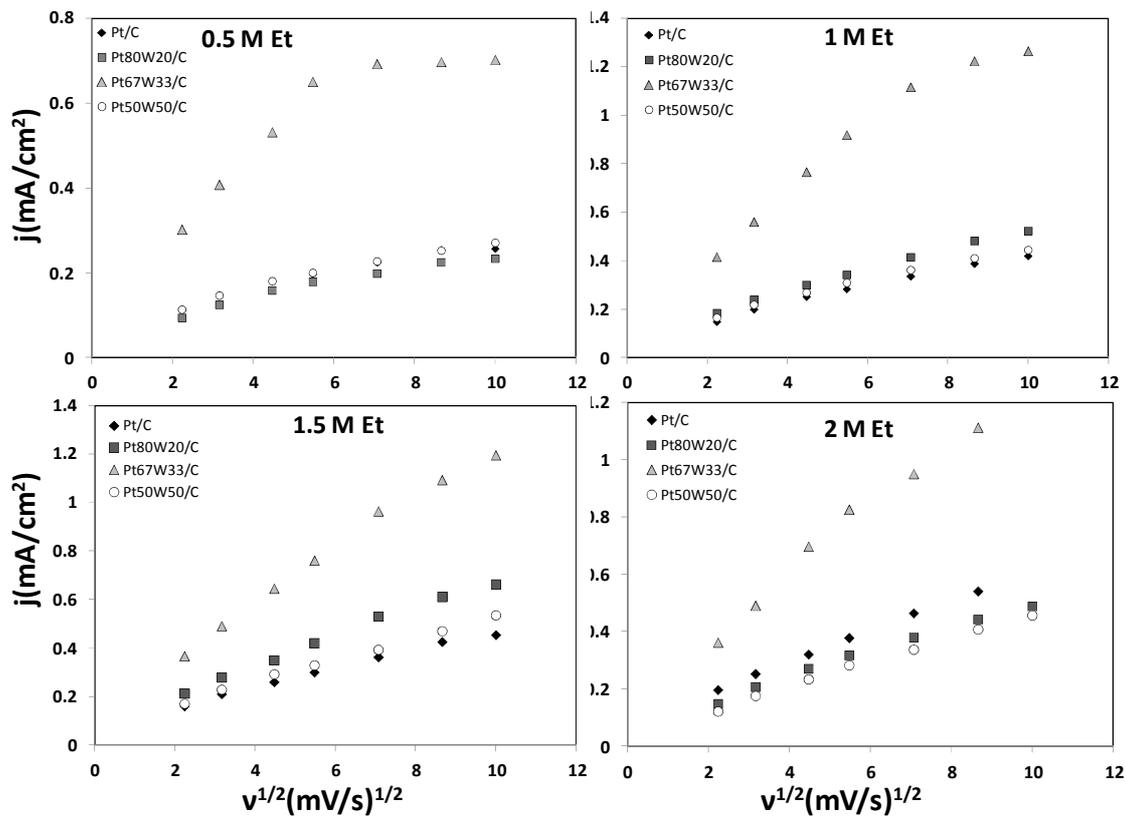


Figura 33. Grafico de v (mV/s)^{1/2} vs j_{pico} (mA/cm^2) para las distintas concentraciones de EtOH en los catalizadores $\text{Pt}_x\text{W}_y/\text{C}$ correspondientes al pico IV.

En estos resultados, podemos observar que el pico I, figura 31, no muestra una relación lineal entre la de $v^{1/2}$ vs j_{pico} , con lo que se asume que para este pico y en estas condiciones experimentales en específico, el proceso de oxidación no está controlado por difusión, y simplemente la oxidación inicial de EtOH y la adsorción de especies intermediarias inhibe la cinética de la reacción [100]. En la figura 32, correspondiente al pico II, si se observa una relación lineal entre los mismos parámetros para todos los catalizadores en las distintas concentraciones probadas; en este caso, en el catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$, el valor de pendiente es mayor con respecto a los otros catalizadores, esta diferencia en las pendientes nos indica que en el catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$ el proceso es controlado por difusión, y la influencia de la adsorción de especies intermediarias es menor. Este comportamiento en los picos de oxidación en barridos hacia potenciales positivos

sugiere que la adsorción de especies es más importante que la oxidación en el *pico II* [76]. Tomando en cuenta lo observado en los *picos I y II* en el catalizador Pt₆₇W₃₃/C, podemos decir que el efecto de adsorción de especies se ve minimizado y la oxidación en si adquiere una mayor importancia [34, 43, 91-92]. En el *pico IV*, figura 33, el comportamiento es similar al observado en el *pico II*, y únicamente no se observa una relación lineal entre $v^{1/2}$ vs j_{pico} para una concentración de EtOH 0.5 M, mientras que en las siguientes concentraciones si se observa una relación lineal, mostrando el catalizador Pt₆₇W₃₃/C una pendiente mayor en relación a los demás catalizadores.

Los picos que se indicaron como los correspondientes a la *zona III*, no fueron analizados de la misma forma debido a que su presencia está ligada a la concentración del EtOH y no tienen un E_{pico} constante.

3.2.4 Estabilidad de los catalizadores con VC

La estabilidad de los catalizadores sintetizados a tiempos prolongados fue comprobada aplicando 100 ciclos de VC en distintas concentraciones de EtOH [34, 92-93]. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 34. Para fines demostrativos, únicamente se muestran los resultados obtenidos para el catalizador Pt/C. Los resultados completos se muestran en el Anexo 5.

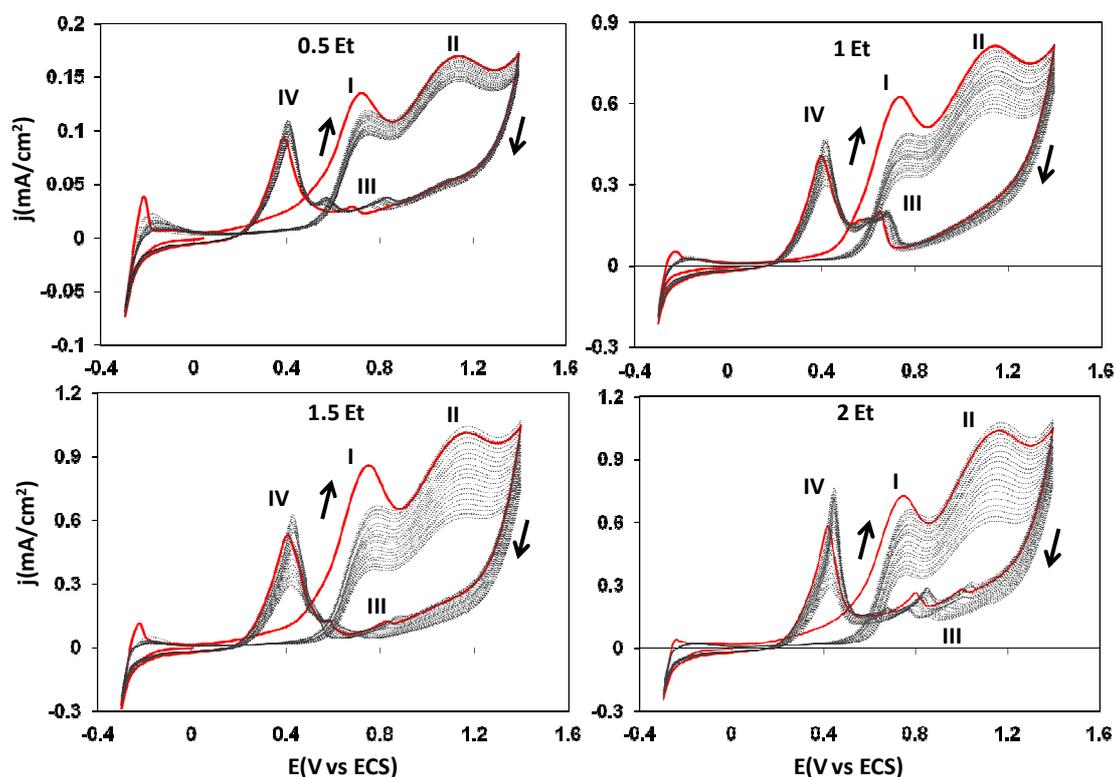


Figura 34. VC's obtenidos en 100 ciclos continuos en Pt/C a distintas concentraciones de EtOH, rapidez de barrido de 50 mV/s.

En la figura 34 se puede observar el comportamiento del catalizador después de aplicar 100 ciclos continuos en distintas concentraciones de EtOH. Es apreciable que la cantidad de corriente generada en los picos de oxidación fue disminuyendo conforme pasaron los ciclos. De acuerdo con investigaciones previas, este comportamiento es atribuido a tres razones: i) acumulación de productos intermediarios en la superficie del catalizador, mostrados en los mecanismos propuestos, figura 26 para compuestos C2 y figura 27 para compuestos C1, ii) disminución del reactivo, EtOH, debido al ciclado continuo y finalmente, iii) cambio estructural de las fases activas en los catalizadores [34, 92-93]. Para poder cuantificar de manera correcta lo anterior, se extrajeron los valores de densidad de corriente para cada pico y se graficaron contra el numero de ciclos, con lo cual se generaron los gráficos mostrados en las figuras 35, 36 y 37, para los picos I, II y IV, respectivamente.

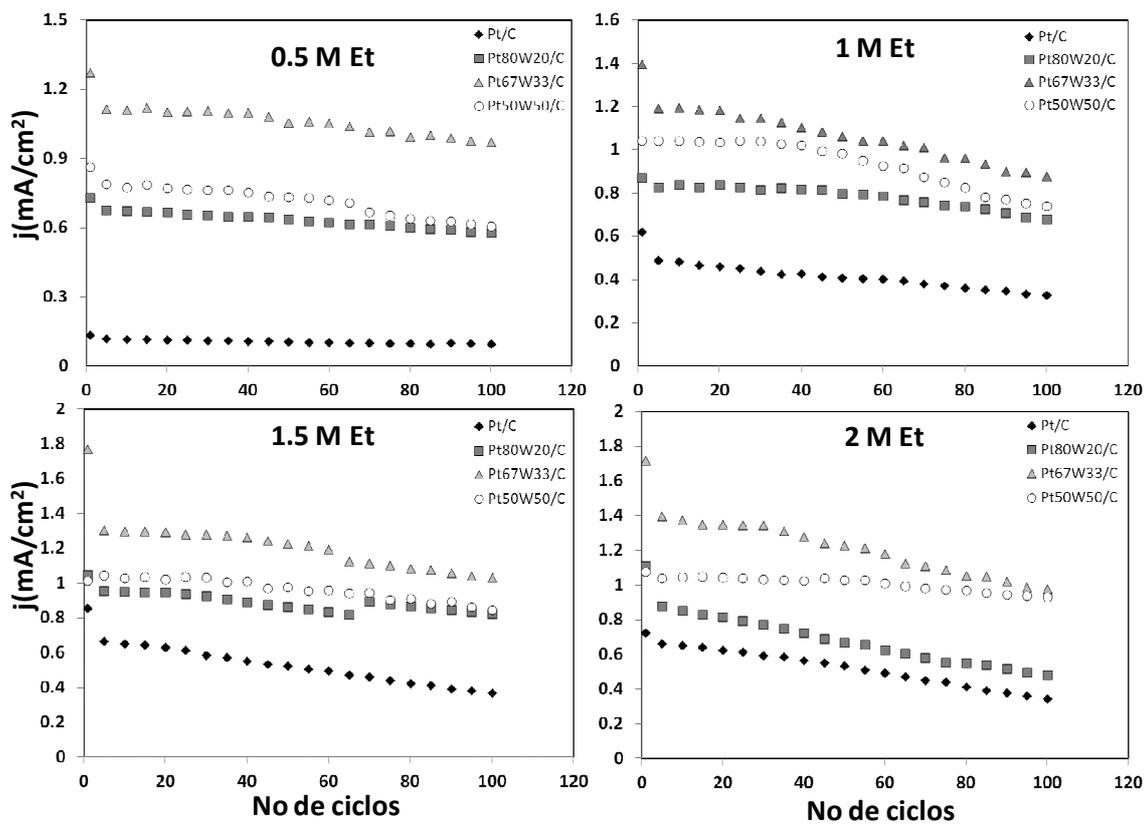


Figura 35. j (mA/cm²) vs. No de ciclos para los catalizadores sintetizados, correspondientes al pico I, en distintas concentraciones de EtOH.

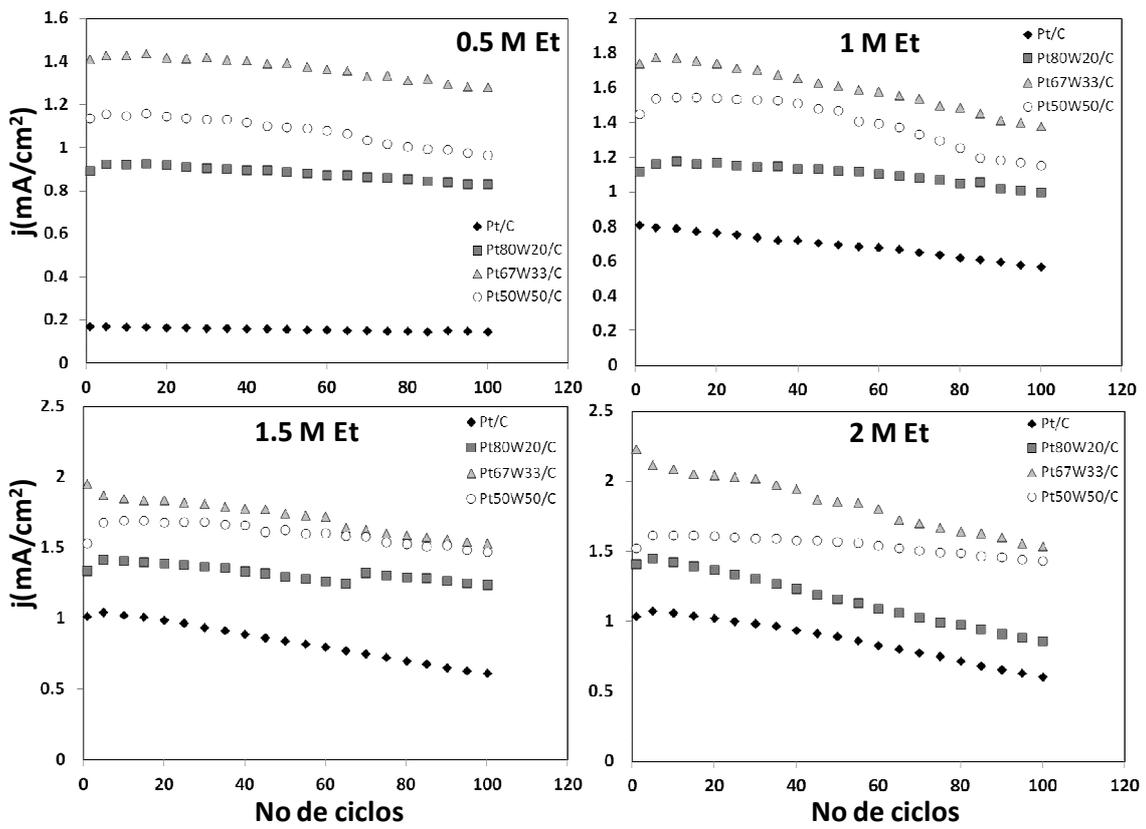


Figura 36. j (mA/cm²) vs. No de ciclos para los catalizadores sintetizados, correspondientes al pico II, en distintas concentraciones de EtOH.

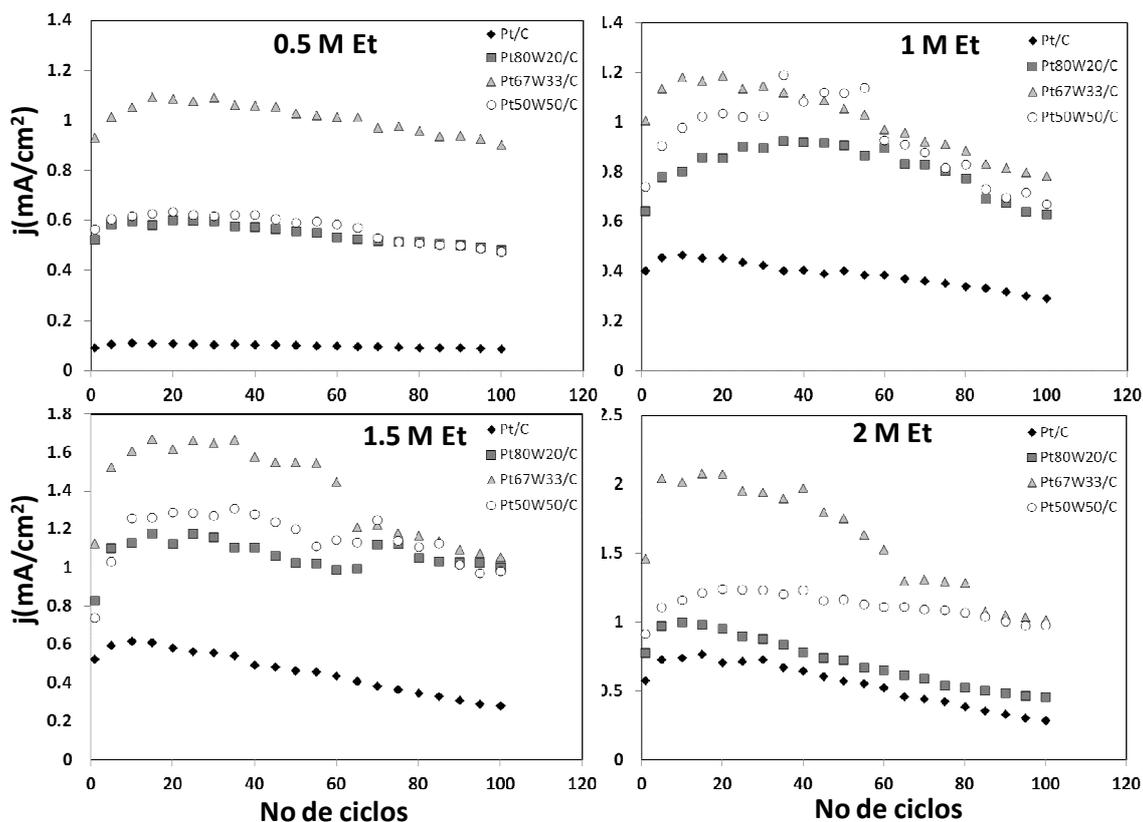


Figura 37. j (mA/cm²) vs. No de ciclos para los catalizadores sintetizados, correspondientes al pico IV, en distintas concentraciones de EtOH.

Se puede observar, para el caso del pico I, figura 35, que los catalizadores muestran comportamientos similares, en cuanto a la disminución de la corriente generada en este pico, aunque los catalizadores con W en su formulación, muestran una zona de estabilidad, entre los ciclos 5 a 35 para concentraciones de 0.5, 1 y 1.5 M de EtOH. Para la concentración 2 M, este comportamiento sólo se presenta para los catalizadores Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C.

En el pico II, figura 36, para las concentraciones de EtOH 0.5 y 1 M, el comportamiento muestra que se alcanza un máximo de corriente en el ciclo 5. Para los catalizadores con W, este máximo se encuentra entre el ciclo 15 a 20. En el caso del Pt/C, este máximo no se presenta. Para concentraciones de 1.5 y 2 M, en el catalizador Pt/C el máximo se presenta en el ciclo 5 y después la

corriente disminuye. Para los catalizadores $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}/\text{C}$ y $\text{Pt}_{50}\text{W}_{50}/\text{C}$, el máximo se encuentra entre los ciclos 15 a 20. El catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$ no presenta un máximo a estas concentraciones, sólo una disminución constante en el valor de corriente.

Para el pico IV, figura 37, todos los catalizadores muestran un valor máximo para después disminuir, este comportamiento es más notorio en los catalizadores con W en su formulación y en altas concentraciones de EtOH.

En todos los casos, el catalizador Pt/C es el que presenta los menores valores de corriente, siguiendo el mismo comportamiento que se vio en las VC's presentadas en la sección 3.2.2. Para observar mejor el comportamiento de los catalizadores, se presenta la Tabla 10, donde podemos ver el porcentaje de pérdida de corriente en cada catalizador a distintas concentraciones. Es importante mencionar que en este porcentaje de pérdida no se están tomando en cuenta los valores máximos, sino únicamente el valor de densidad de corriente en el ciclo 1 y el valor del ciclo 100.

Tabla 10. Porcentaje de pérdida en el valor de corriente para los picos I, II y IV en la oxidación de EtOH a 100 ciclos.

	0.5 M Et	1 M Et	1.5 M Et	2 M Et
Pico I				
Pt/C	29	47	47	52
Pt₈₀W₂₀/C	21	22	21	57
Pt₆₇W₃₃/C	24	37	42	43
Pt₅₀W₅₀/C	30	29	17	14
Pico II				
Pt/C	14	30	40	42
Pt₈₀W₂₀/C	7	11	8	39
Pt₆₇W₃₃/C	9	21	22	31
Pt₅₀W₅₀/C	15	20	4	6
Pico IV				
Pt/C	6	27	46	50
Pt₈₀W₂₀/C	8	2	-	41
Pt₆₇W₃₃/C	3	22	6	30
Pt₅₀W₅₀/C	16	10	-	-

3.2.5 Voltamperometría de Muestreo de Corriente en EtOH

Esta es una técnica definida por Bard *et al*^[57], con la cual podemos descartar corrientes capacitivas y tomar en cuenta únicamente la corriente debido a la transferencia de carga en el catalizador. Se realizó en distintas concentraciones de EtOH y los resultados son los siguientes.

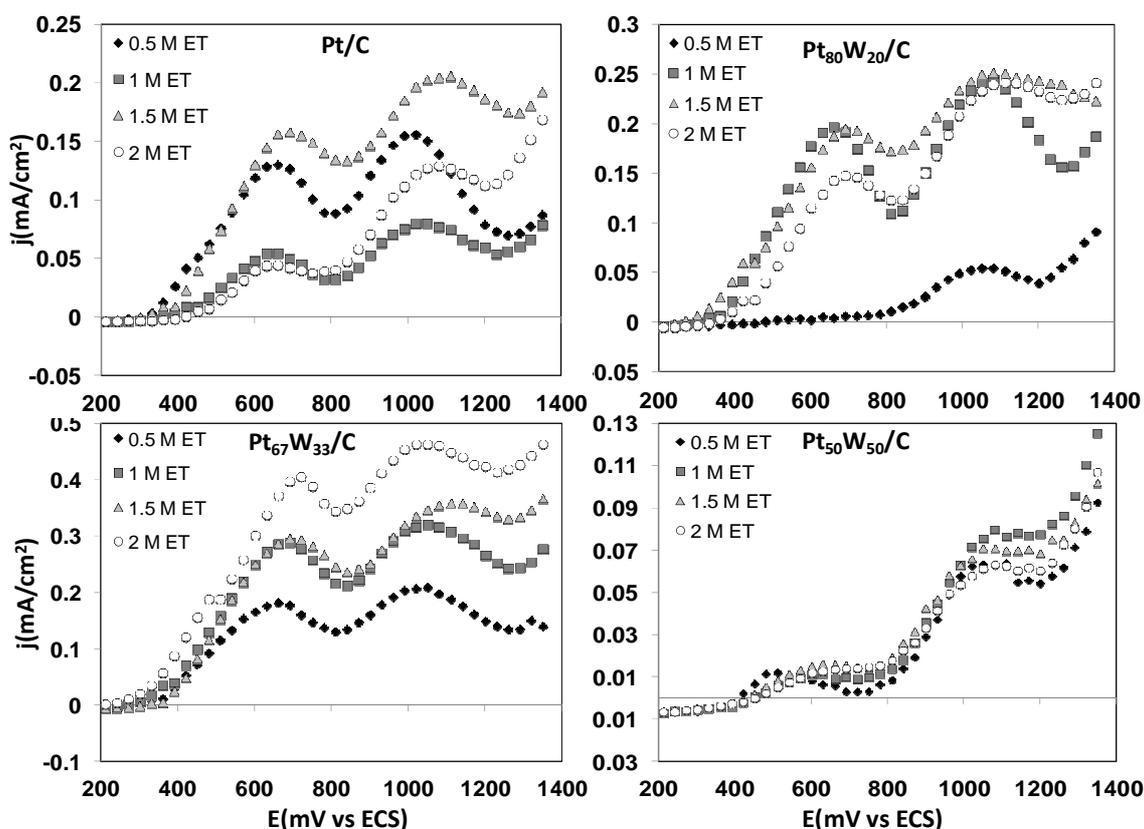


Figura 38. Voltamperometría de Muestreo de Corriente para los catalizadores sintetizados en distintas concentraciones de EtOH.

El objetivo de este experimento fue el realizar el estudio de la reacción de electro-oxidación de EtOH en un estado estacionario y en el que la participación de corrientes capacitivas no sea importante, para que las corrientes observadas correspondan solamente a los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo. En estas graficas se presenta un comportamiento similar

al que muestran los experimentos de VC, con dos picos de oxidación, correspondientes a la oxidación de EtOH y sus productos intermedios en el barrido hacia potenciales positivos.

3.2.6 Oxidación de Etg

Los resultados para la oxidación de Etg se muestran en la figura 39, donde podemos observar que existe la presencia de dos picos de oxidación, uno hacia potenciales positivos, designado como *pico I* y otro en dirección a potenciales negativos, designado como *pico II*, lo cual es un voltamperograma típico de en la oxidación de esta molécula [34, 39, 40, 43]. Los resultados fueron normalizados con los datos de área catalíticamente activa mostrados en la sección 3.2.1.

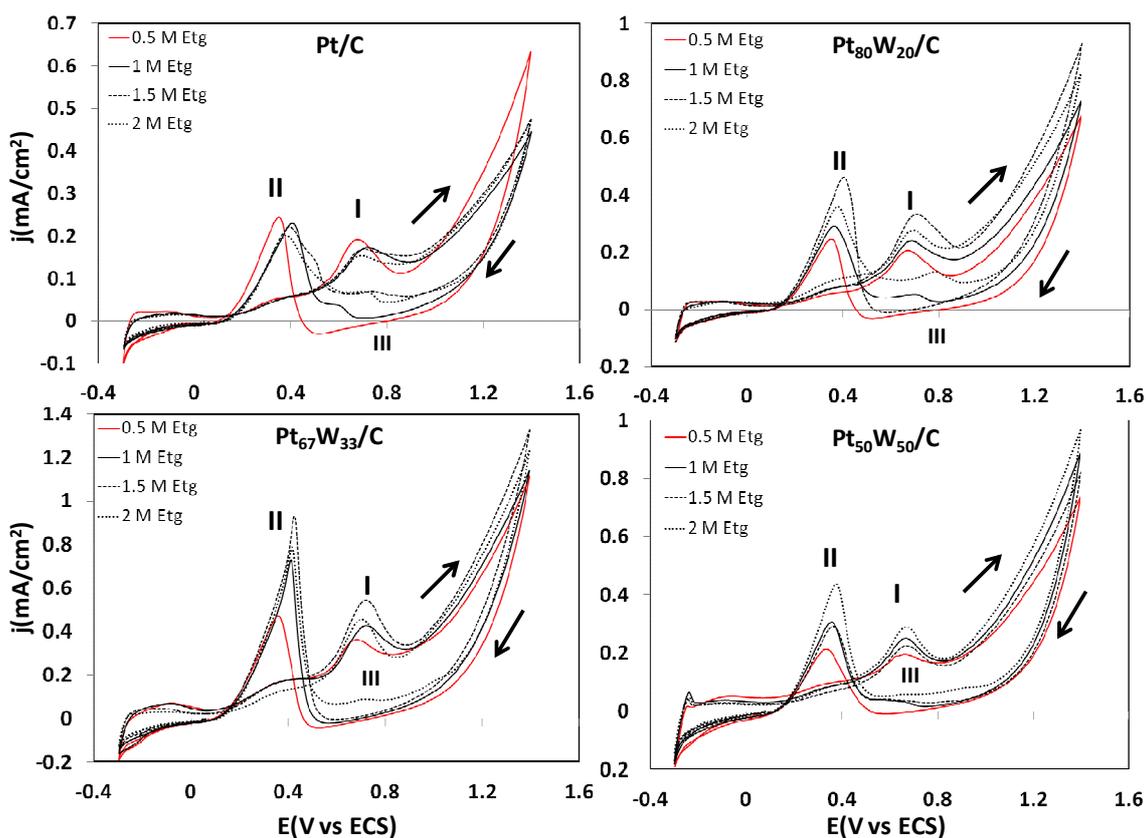


Figura 39. Voltamperometrías cíclicas para el catalizador Pt_x-W_y/C a distintas concentraciones de Etg, a una rapidez de barrido de 50 mV/s.

En este caso, la concentración de la molécula orgánica no refleja un efecto significativo en la respuesta de la voltamperometría, en términos de corriente generada en los picos de oxidación para el catalizador Pt/C. En los catalizadores con W, sí hay un efecto de la concentración de Etg. Esto se refleja en un aumento en la corriente generada por pico de oxidación, en los *picos I y II*. Se puede apreciar la aparición de un “hombro”, o pre-pico, antes del designado como *I*, este se muestra tan definido como el *pico I*, por lo que su análisis se tratará más adelante.

Al igual que en la oxidación de EtOH, existen pre-picos de oxidación antes del *pico II*, cuando el barrido es en dirección a potenciales negativos. Para el caso del catalizador Pt/C se presenta en concentraciones de 1, 1.5 y 2 M de Etg. En el catalizador Pt₈₀W₂₀/C, en concentraciones de 1.5 y 2 M. En el Pt₆₇W₃₃/C en una concentración de 1.5 M. En el catalizador Pt₅₀W₅₀/C es ligeramente apreciable en concentraciones de 1, 1.5 y 2 M. Estos picos de oxidación, en este caso marcados como *zona III*, son distintos compuestos intermediarios adsorbidos en la superficie del catalizador [39, 76, 80]. La oxidación de Etg, de acuerdo con lo mostrado en la sección 1.4.4, debe liberar 10 electrones por molécula. Distintas investigaciones apuntan a que los principales productos formados durante la oxidación de Etg, determinados por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, son ácido fórmico, glicolaldehído, glioxal, ácido glicólico, ácido glioxílico y ácido oxálico, así como formaldehído y ácido fórmico [34, 40-41]. La oxidación de Etg puede formar compuestos del tipo C1 y C2 [35, 39, 40, 43, 94], y se han propuesto mecanismos donde podemos ver las diferentes rutas para la oxidación de esta molécula [39, 94], un ejemplo se muestra en la figura 40.

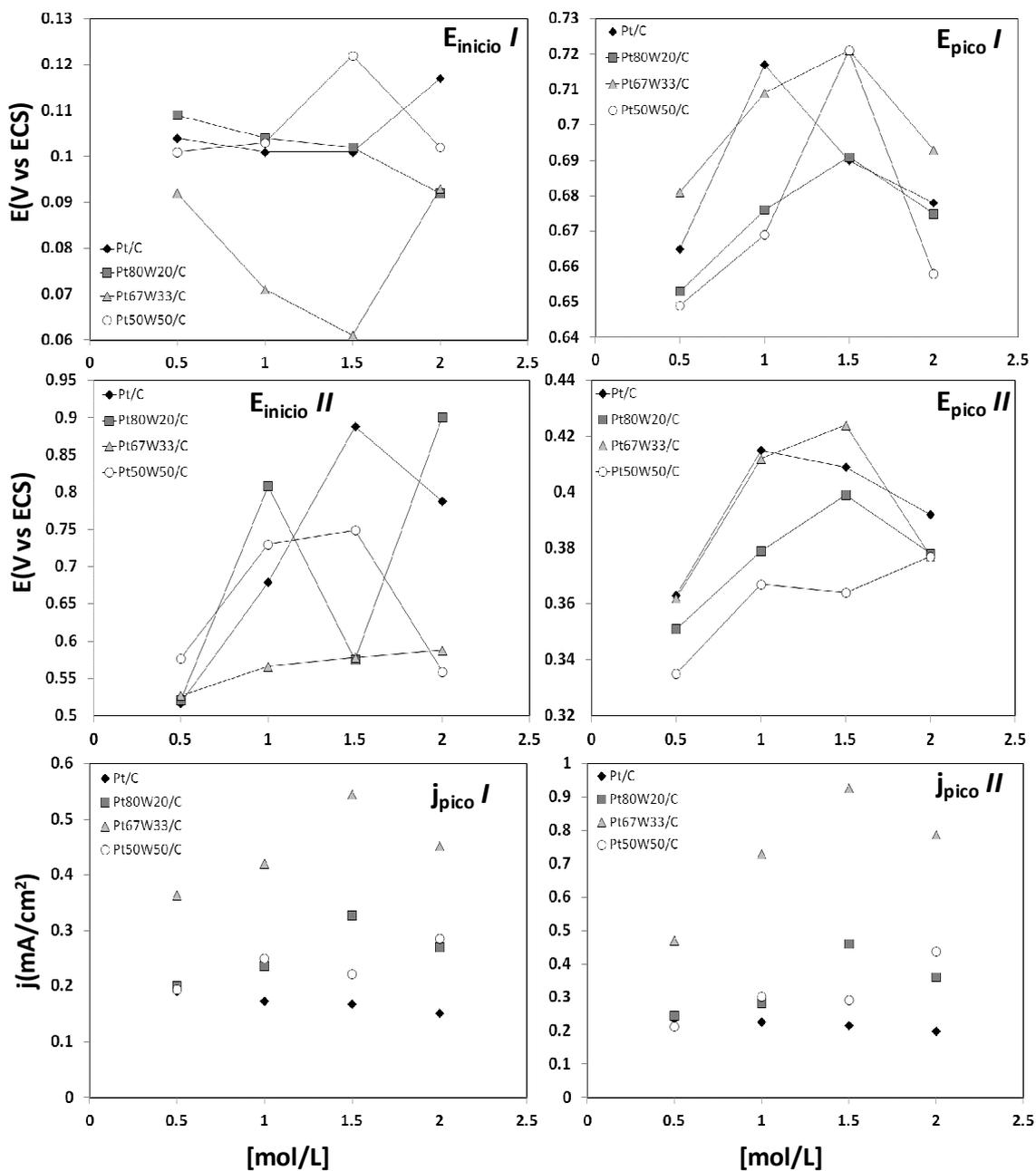


Figura 41. E_{pico} , E_{inicio} e i_{pico} para los voltamperogramas de la serie Pt_xW_y/C en distintas concentraciones de Etg.

Como puede observarse en la figura 41, el E_{inicio} para el *pico I* no muestra diferencias significativas en los catalizadores Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C y Pt₅₀W₅₀/C en concentraciones de 0.5 y 1 M de Etg, mostrando un valor alrededor de 100 mV vs ECS, en el catalizador Pt₆₇W₃₃/C existe una disminución del potencial de 10 y 30

mV vs ECS en esas concentraciones. Para Etg 1.5 M, los catalizadores Pt/C y Pt₈₀W₂₀/C permanecen similares, en el mismo valor, mientras el catalizador Pt₅₀W₅₀/C muestra un incremento de 20 mV vs ECS. En el catalizador Pt₆₇W₃₃/C disminuye a 60 mV vs ECS. Para una concentración de 2 M, los catalizadores Pt₈₀W₂₀/C y Pt₆₇W₃₃/C tienen un valor similar, 90 mV vs ECS. El catalizador Pt/C muestra un incremento, llegando al valor de 120 mV vs ECS y el catalizador Pt₅₀W₅₀/C se mantiene alrededor de los 100 mV. El E_{pico} aumenta para el catalizador Pt/C hasta una concentración de 1 M, para disminuir en concentraciones de 1.5 y 2 M. En los catalizadores con W hay un aumento de un valor de entre 650 y 680 mV, llegando a un máximo de 720 mV, a una concentración de 1.5 M para disminuir, en la concentración de 2 M, a un valor de potencial entre 660 y 700 mV.

Para el *pico II* se presentan grandes diferencias entre los valores de E_{inicio}. En el caso del catalizador Pt/C, en una concentración de 0.5 M, tiene un valor alrededor de 500 mV, y en concentraciones mayores de 1.5 M llega a un valor de 900 mV. Para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C, la diferencia es entre valores de 500 y 850 mV. El catalizador Pt₆₇W₃₃/C es el que presenta los valores con una menor diferencia, de 500 a 570 mV. Finalmente el catalizador Pt₅₀W₅₀/C se encuentra entre 550 y 750 mV. El E_{pico} correspondiente muestra un comportamiento similar al del *pico I*, partiendo de valores menores, entre 330 y 360 mV, hasta llegar a un máximo en 1.5 M de Etg de 370 a 420 mV, y finalmente disminuir a valores de 380 a 400 mV.

Los valores de densidad de corriente para cada pico muestran que el catalizador Pt₆₇W₃₃/C es el que mejor actividad catalítica presenta en términos de densidad de corriente, para ambos picos, mostrando un máximo en una concentración de 1.5 M. Los catalizadores Pt₈₀W₂₀/C y Pt₅₀W₅₀/C muestran valores similares en cada caso, aunque tienen un máximo en la misma concentración. Por otro lado, en el catalizador Pt/C, al aumentar la concentración de Etg, disminuye la densidad de corriente generada en ambos picos de oxidación, lo que podría estar

influenciado por la adsorción de compuestos intermediarios en la superficie del catalizador. Esto contribuye a confirmar el efecto promotor del W, ya sea por el mecanismo bifuncional [26, 28, 44, 86], o por el mecanismo de *hydrogen spillover* [44, 78, 86-90]. Como se mencionó anteriormente para el caso de la oxidación de EtOH.

3.2.7 Voltamperometría Cíclica en distinta velocidad de Barrido

Para determinar el efecto de la rapidez de barrido en los catalizadores Pt-W/C se realizaron VC's en el electrolito soporte, H₂SO₄ 0.5 M con las cuatro concentraciones de combustible probadas, Etg 0.5, 1, 1.5 y 2 M. Las rapideces de barrido fueron las mismas que para el caso de EtOH. En la figura 42 se muestran los resultados para los barridos a bajas rapideces. La VC en rojo indica el barrido de menor rapidez en cada caso. Únicamente se mostraran los resultados para el catalizador Pt/C a bajas rapideces. En el Anexo 4 se incluirán las VC's realizadas a todos los catalizadores, en altas y bajas rapideces.

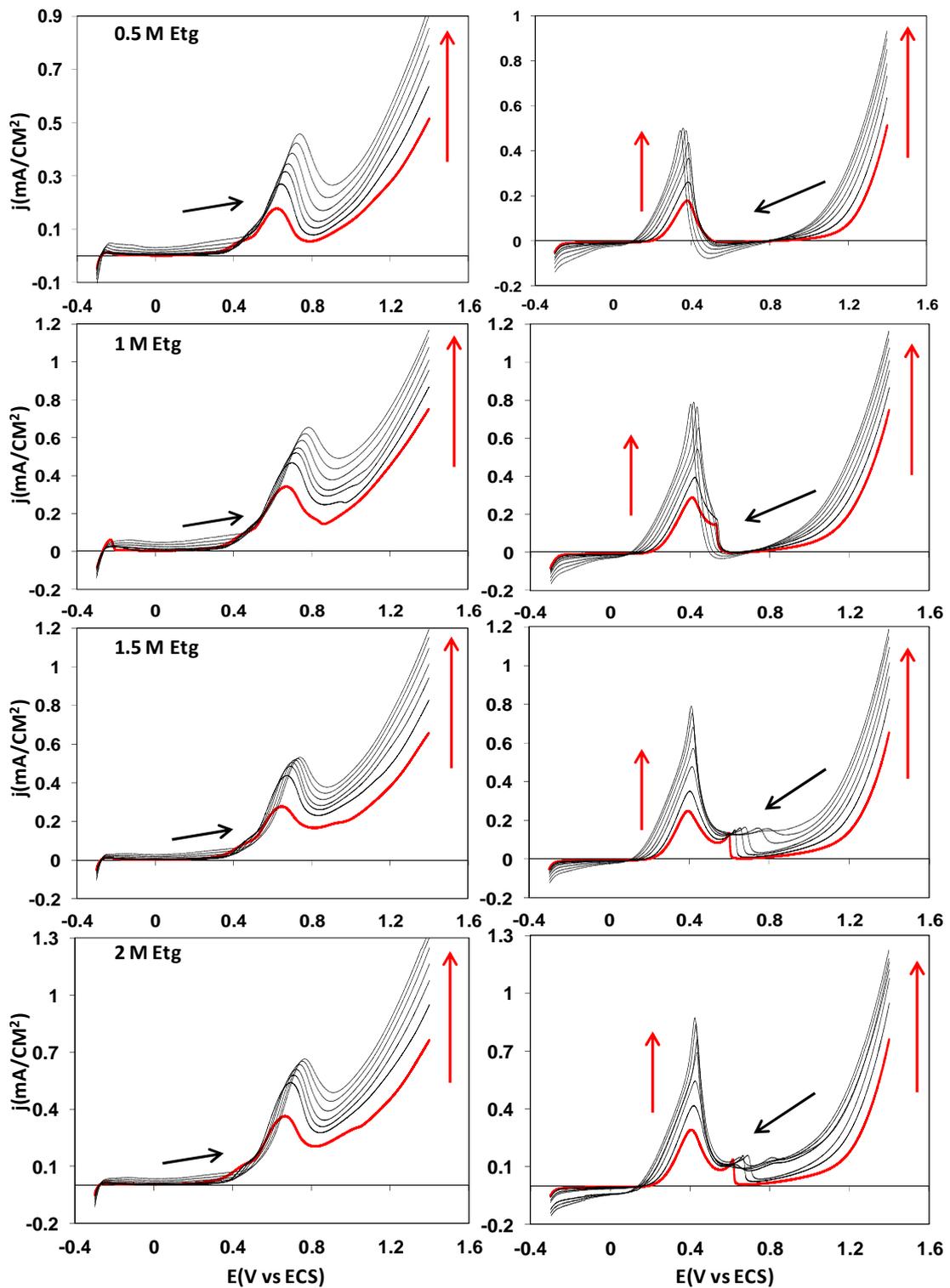


Figura 42. VC's a bajas velocidades de barrido, para el catalizador Pt/C en distintas concentraciones de Etg. Las flechas rojas indican la variación debido a la velocidad de barrido y las negras el sentido del barrido de potencial.

Los VC's mostrados en la figura 42 indican que, conforme se aumenta la rapidez de barrido, el E_{inicio} va aumentando hacia valores positivos. El potencial de pico I se recorre del mismo modo y la densidad de corriente pico crece conforme se aumenta la velocidad de barrido. El pico II se mantiene prácticamente en el mismo potencial y su valor de densidad de corriente de pico aumenta conforme aumenta la velocidad de barrido. En el caso de este catalizador, Pt/C, los picos de la zona III, aparecen en concentraciones de Etg 1, 1.5 y 2 M. Se observa una dependencia de los valores de densidad de corriente con la velocidad de barrido, lo cual es característico de un proceso irreversible de transferencia de carga [76,91]. Para tener una idea más clara del efecto de la variación de la velocidad de barrido, se ha graficado la raíz cuadrada de la velocidad de barrido vs la densidad de corriente pico, $v \text{ (mV/s)}^{1/2}$ vs $j_{\text{pico}} \text{ (mA/m}^2\text{)}$. Los resultados se muestran en las figuras 43 y 44, que corresponden a los resultados para cada pico a distintas concentraciones de Etg.

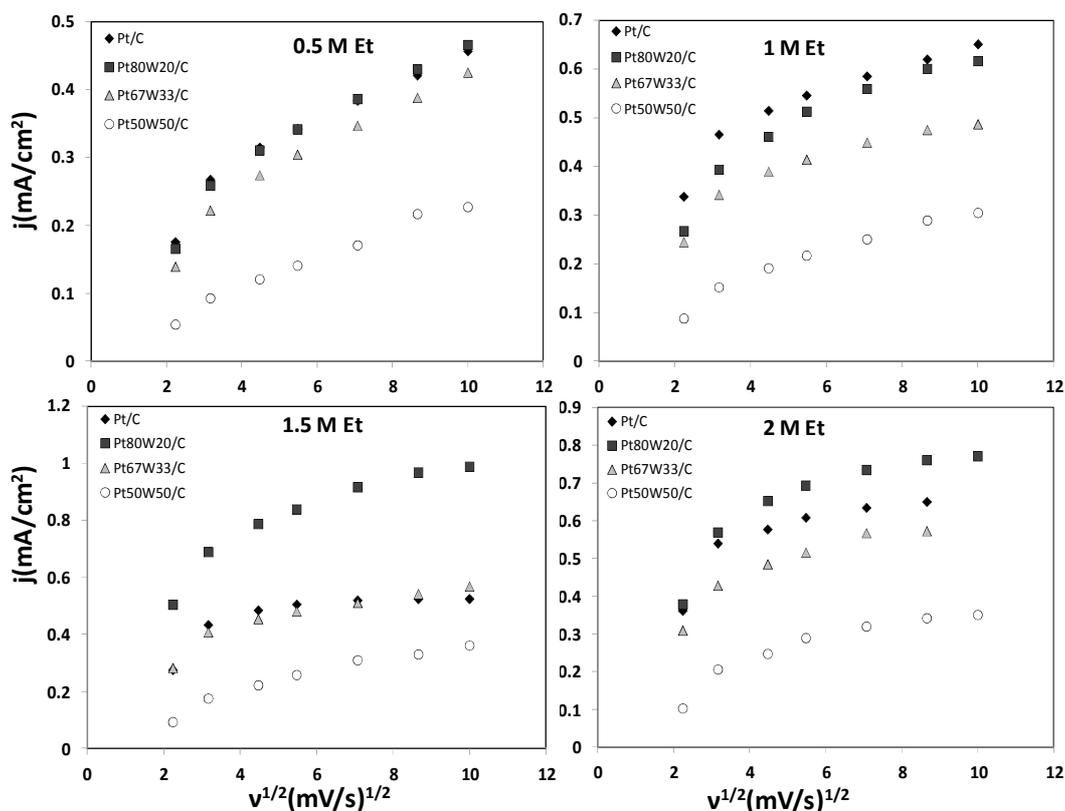


Figura 43. Gráfico de $v \text{ (mV/s)}^{1/2}$ vs $j_{\text{pico}} \text{ (mA/m}^2\text{)}$ para las distintas concentraciones de Etg en los catalizadores $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{/C}$ correspondientes al pico I.

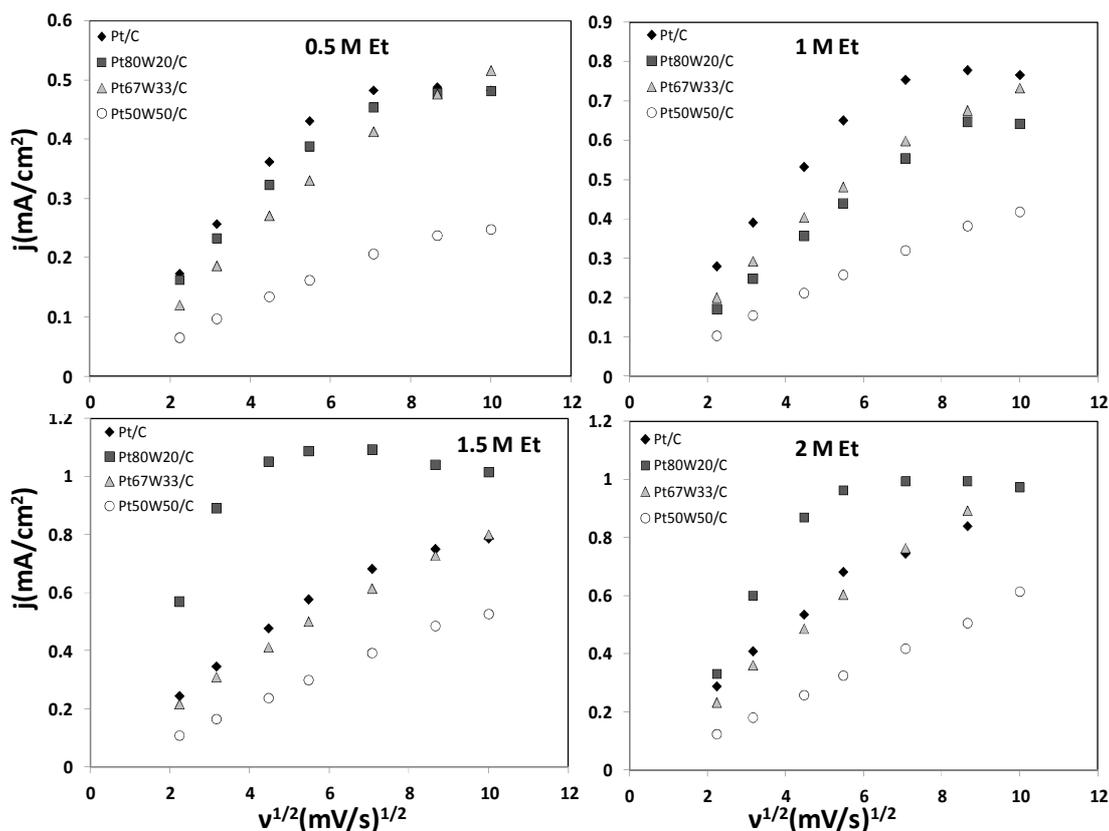


Figura 44. Gráfico de v (mV/s)^{1/2} vs i_{pico} (mA/m²) para las distintas concentraciones de Etg en los catalizadores Pt_xW_y/C correspondientes al pico II.

En los resultados mostrados podemos observar que el pico I, figura 43, se observa que no hay tendencia lineal en los catalizadores a ninguna concentración, con lo que se confirma que en este pico, la adsorción de compuestos intermediarios inhibe la cinética de la reacción [100]. Para el *pico II*, figura 44, en una concentración de Etg 0.5 M no se observa una tendencia lineal en las graficas para ningún catalizador. Para concentraciones de Etg 1, 1.5 y 2 M, se observa que hay una tendencia lineal para los catalizadores Pt/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C, no siendo así para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C, que no presenta esta tendencia. Esto nos indica, que el proceso de difusión controla en los catalizadores Pt/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C, para el *pico II*, mientras que en el catalizador Pt₈₀W₂₀/C la adsorción de compuestos intermediarios es más importante que la oxidación de la molécula [34, 43, 91-92].

3.2.8 Estabilidad de los Catalizadores con VC

La estabilidad de los catalizadores sintetizados a tiempos prolongados fue comprobada aplicando 100 ciclos de VC en distintas concentraciones de Etg [34, 92-93]. Los resultados de esta serie se muestran en la figura 45. Únicamente se muestran los resultados obtenidos para el catalizador Pt/C. Los resultados completos se muestran en el Anexo 5.

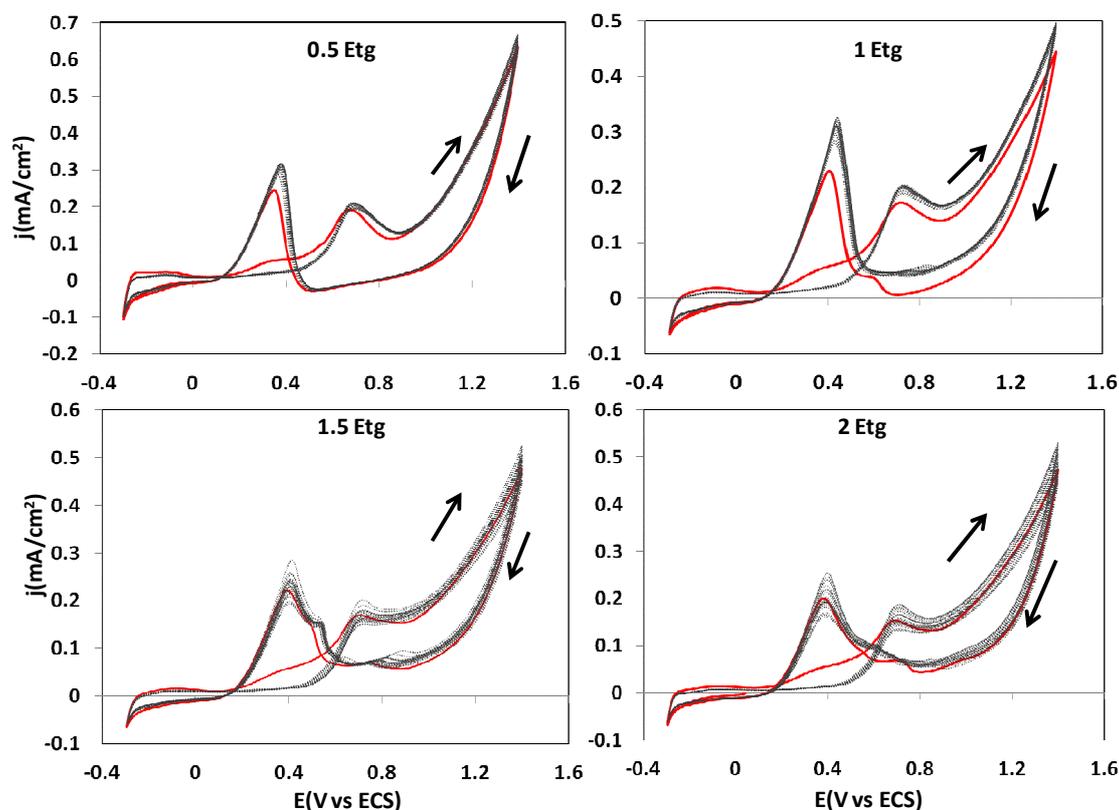


Figura 45. Voltamperometrías cíclicas para el catalizador Pt/C a distintas concentraciones de Etg, con 100 ciclos y una velocidad de barrido de 50 mV/s.

En la figura 45 se puede observar el comportamiento del catalizador después de aplicar 100 ciclos continuos en distintas concentraciones de Etg. Es apreciable que la cantidad de corriente generada en los picos de oxidación, para las concentraciones de 0.5 y 1 M, aumentó respecto del valor del primer ciclo. Por otro lado, para concentraciones de 1.5 y 2 M, fue disminuyendo conforme

pasaron los ciclos. De acuerdo con investigaciones previas, este comportamiento es atribuido a las tres razones mencionadas en la sección 3.2.4. En estos experimentos se puede observar que el pre-pico, mencionado anteriormente, se define únicamente en el primer ciclo de oxidación, y aquí se muestra de manera significativa, investigaciones previas mencionan que este primer pico de oxidación corresponde a la formación de compuestos intermedios del tipo C2 en la superficie del electrodo [43, 95], aunque únicamente es apreciable en el primer ciclo. Para poder cuantificar de manera correcta lo anterior, se extrajeron los valores de corriente para cada pico y se graficaron contra el número de ciclos, con lo cual se generaron los gráficos mostrados en las figuras 46 y 47, para los picos I y II, respectivamente.

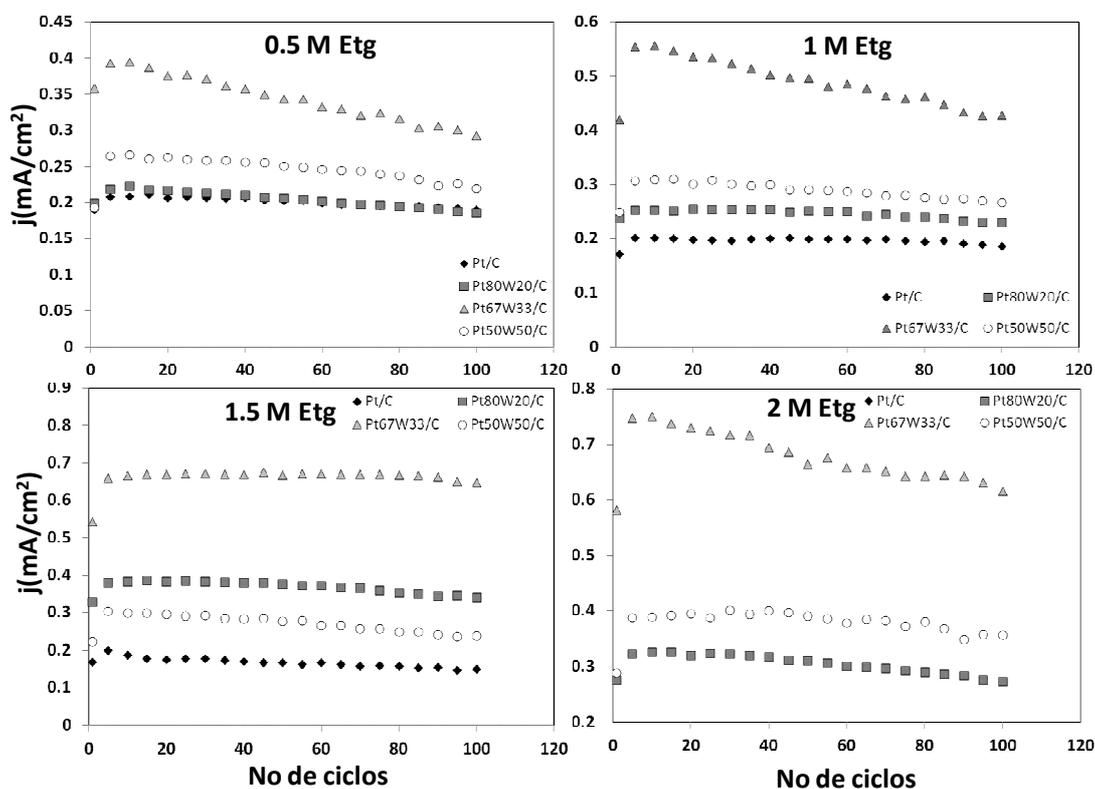


Figura 46. j (mA/cm²) vs. No de ciclos para los catalizadores sintetizados, correspondientes al pico I.

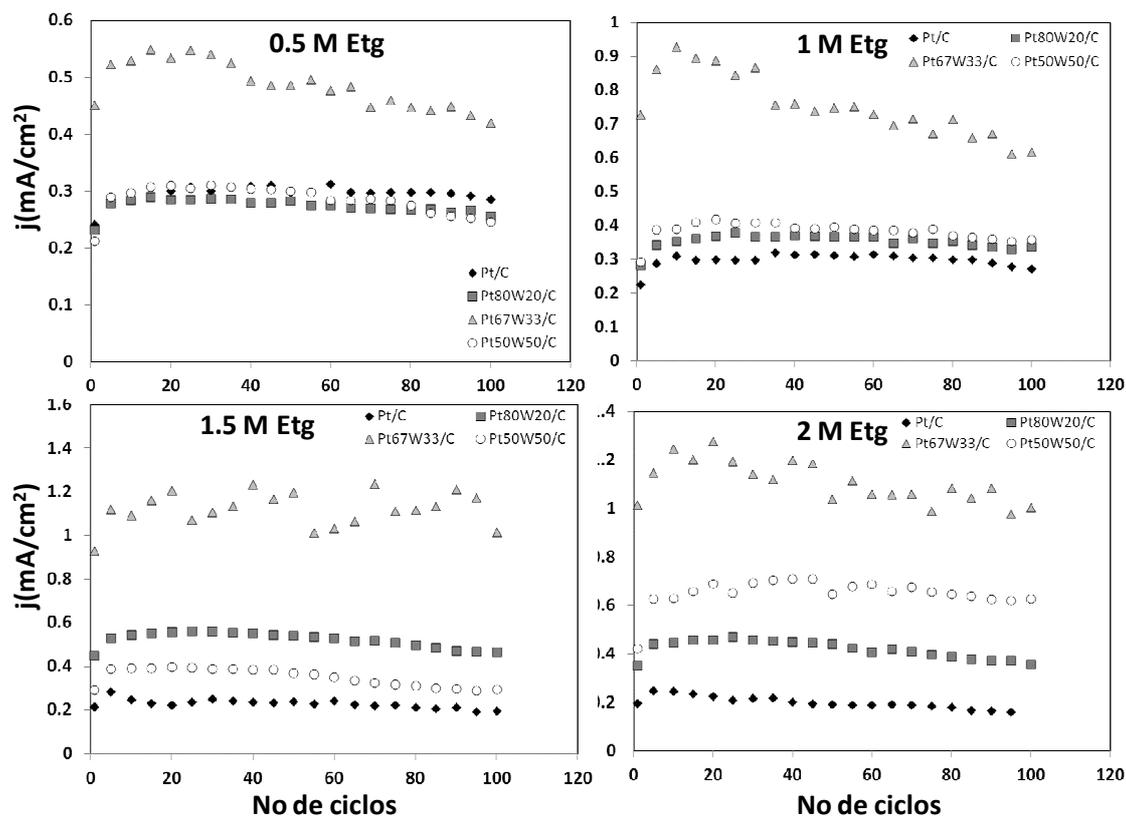


Figura 47. j (mA/cm²) vs. No de ciclos para los catalizadores sintetizados, correspondientes al pico II.

Como se puede observar, en este combustible los catalizadores muestran mayor estabilidad para un ciclado continuo, mostrando que el catalizador Pt₆₇W₃₃/C es el que genera una mayor cantidad de corriente, pero al mismo tiempo es el que muestra más variación a lo largo de los ciclos.

3.2.9 Voltamperometría de Muestreo de Corriente en Etg

Esta técnica se realizó en distintas concentraciones de Etg y los resultados son los siguientes.

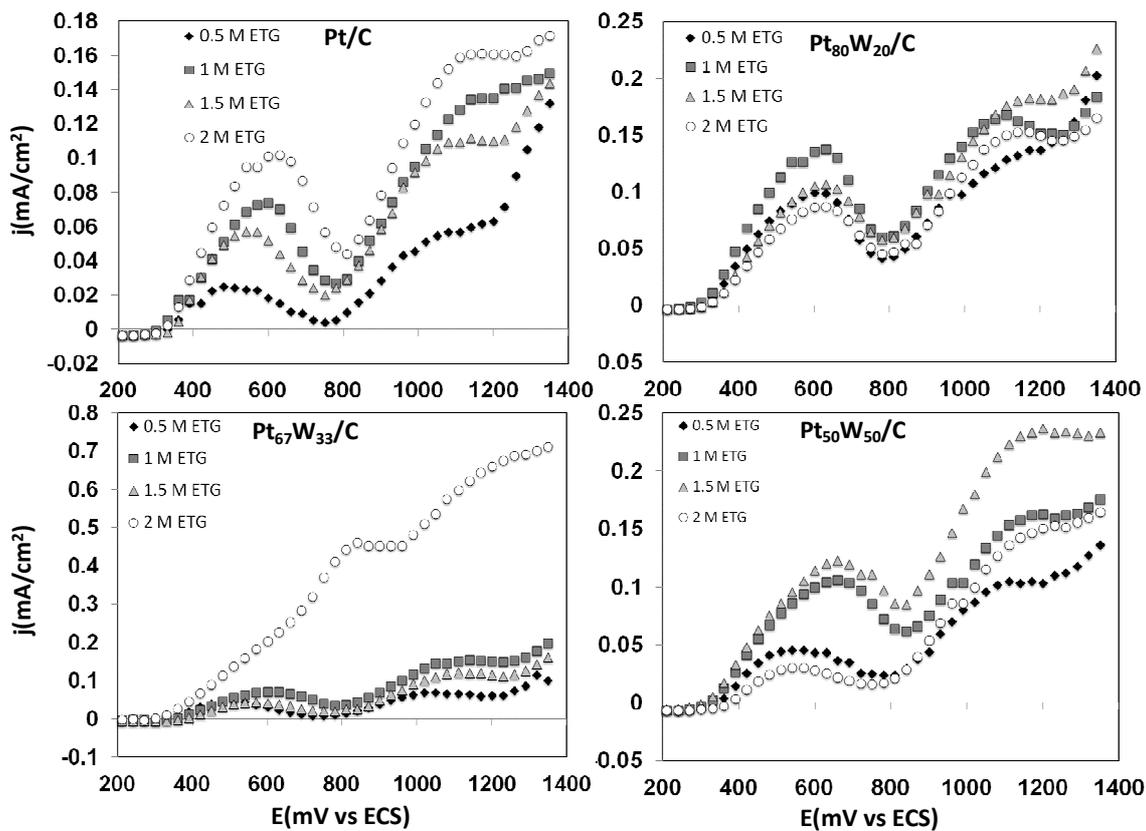


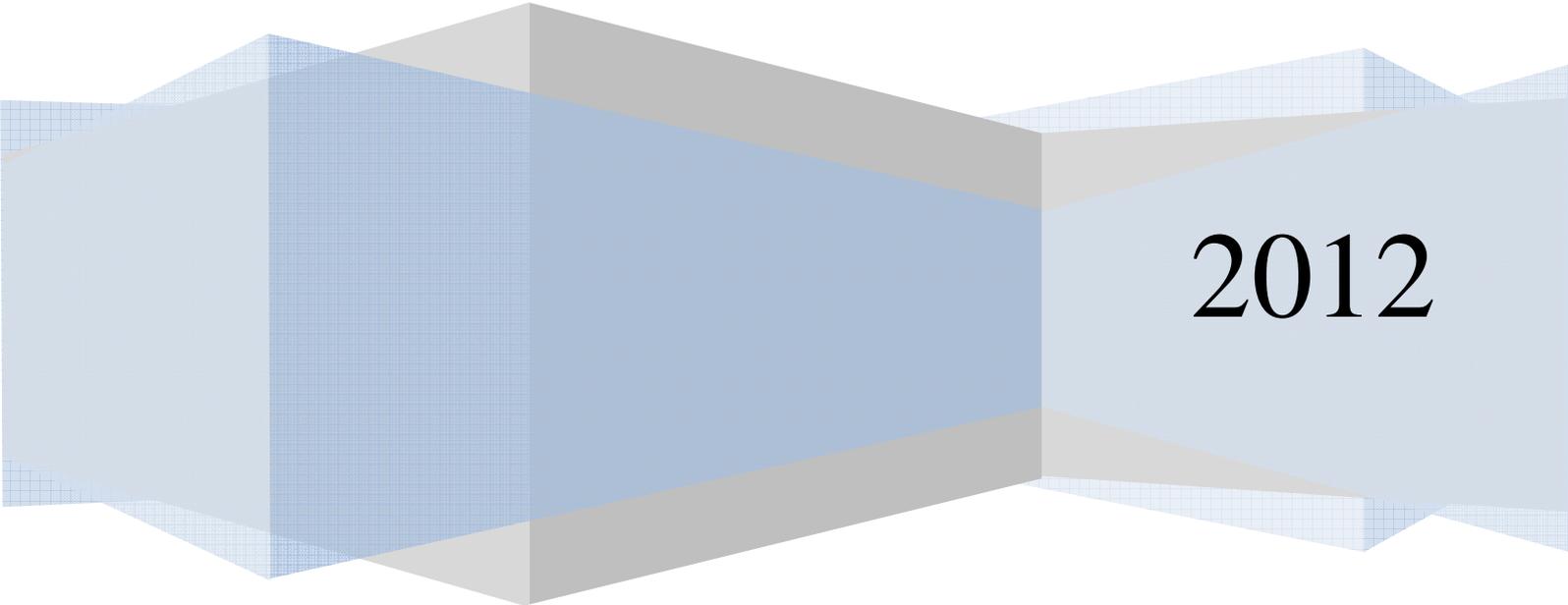
Figura 48. Voltamperometría de Muestreo de Corriente para los catalizadores sintetizados en distintas concentraciones de Eto.

Un punto interesante es que, en este tipo de experimentos, fue posible obtener dos picos de oxidación para la molécula de Eto bien definidos, exceptuando el catalizador Pt₆₇W₃₃/C, para una concentración de 2 M.

Facultad de Química, UNAM

Capítulo 4

DISCUSIÓN GENERAL



2012

4.1 Discusión General.

4.1.1 Ángulo de Contacto con soluciones de EtOH.

Los resultados mostrados en el Capítulo 3 serán analizados en el presente capítulo. Los resultados de los experimentos de ángulo de contacto demostraron que, en las soluciones de EtOH, el valor del ángulo muestra una tendencia a disminuir conforme aumenta la concentración de EtOH, particularmente cuando hay presencia de Pt en la formulación de los catalizadores. En el caso de las soluciones de Etg, no existe esta tendencia; independientemente de la formulación de los sólidos. Este fenómeno fue atribuido a la tensión superficial de la solución: en el caso de las soluciones de EtOH, la tensión superficial presenta valores más bajos con respecto de las soluciones de Etg. La comparación de estos resultados se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Tensión superficial de la mezcla Agua-EtOH.

Concentración, mol/L	Tensión Superficial EtOH (mN/m)	Tensión Superficial Etg (mN/m)
0.5	61.55	73
1	56.6	71.5
1.5	52.19	70.2
2	49.52	68.5

De los experimentos de Voltamperometría Cíclica, se observó que el catalizador Pt₆₇W₃₃/C mostraba una mayor densidad de corriente en la oxidación de EtOH, en comparación con los otros catalizadores sintetizados. El comportamiento tuvo la siguiente tendencia: Pt/C < Pt₈₀W₂₀/C ≈ Pt₅₀W₅₀/C < Pt₆₇W₃₃/C. En el *pico I*, la densidad de corriente aumenta conforme se incrementa la concentración de la molécula orgánica, hasta una concentración de EtOH 1.5 M, mostrando una disminución en una concentración de EtOH 2 M, motivado por la adsorción de compuestos intermediarios adsorbidos en la superficie del catalizador y la posible

saturación de sitios disponibles para la adsorción. En los catalizadores con W en la formulación, hay un aumento en la densidad de corriente generada en casi todas las concentraciones, con la excepción de una ligera disminución en una concentración de EtOH 2 M para el catalizador Pt₆₇W₃₃/C, pero sin dejar de ser el catalizador con el que se obtiene la mayor densidad de corriente en la oxidación de la molécula. Para el caso del *pico II*, la densidad de corriente aumenta en todos los catalizadores, conforme se incrementa la concentración del combustible. Para el *pico IV*, los catalizadores Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C muestran un aumento de la densidad de corriente conforme incrementa la concentración. En los catalizadores Pt/C y Pt₈₀W₂₀/C la densidad de corriente aumenta hasta una concentración de 1.5 M de EtOH y disminuye con una concentración de 2 M. Esta disminución se ha atribuido a una saturación de los sitios activos por moléculas de EtOH, lo que contribuye a que el catalizador no sea capaz de oxidar todas las especies adsorbidas ^[69].

Se realizó una comparación entre densidad de corriente (mA/cm²) y Concentración (mol/L) vs Ángulo de Contacto (°). Estos resultados se muestran en las figuras 48, 49 y 50, para todos los catalizadores, en los picos *I*, *II* y *IV* respectivamente.

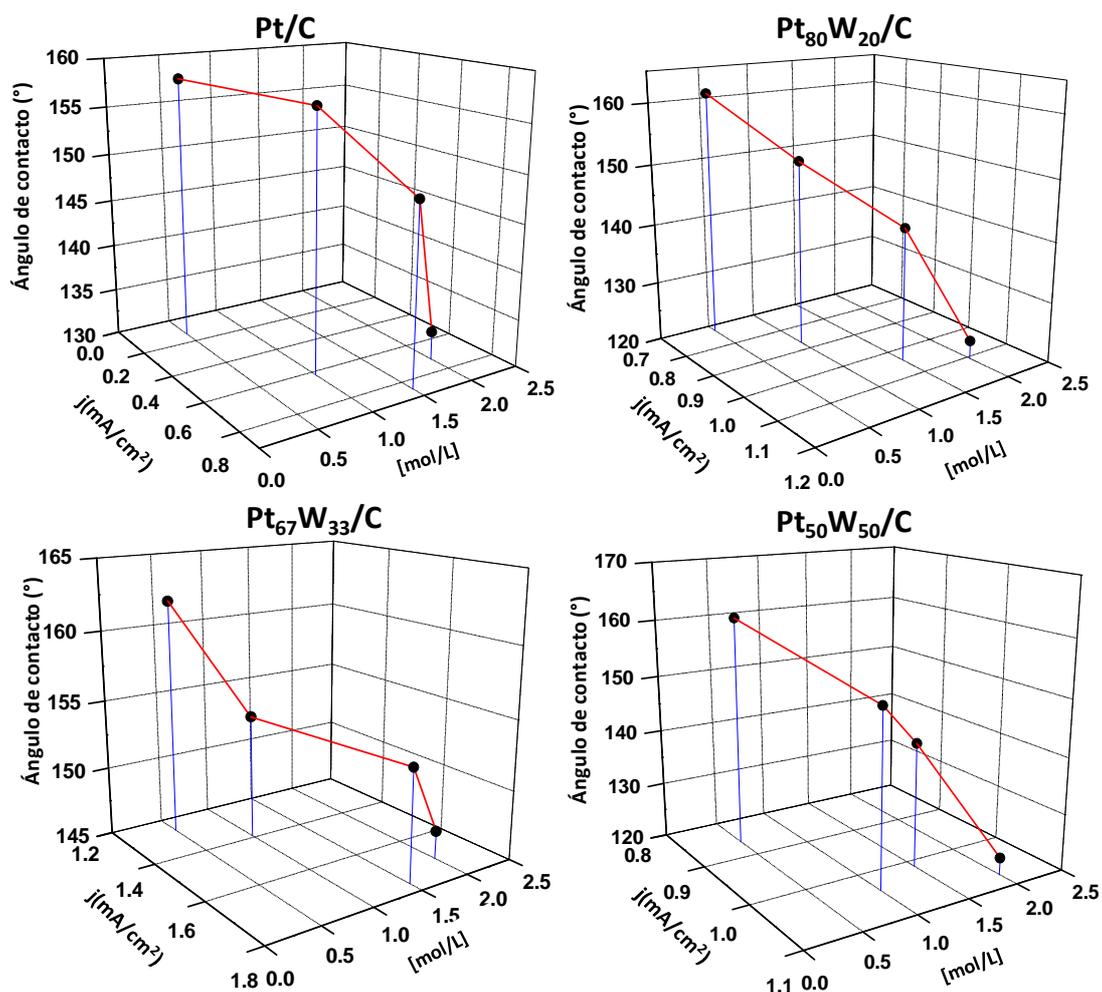


Figura 48. Comparación entre j (mA/cm^2) vs Concentración (mol/L) vs Ángulo de contacto ($^\circ$) para el *pico I*, en distintas concentraciones de EtOH.

Como se puede notar en la figura 48, es claro que al aumentar la concentración disminuye la tensión superficial, disminuye el valor del ángulo de contacto y hay un aumento en la densidad de corriente. Del mismo modo, la presencia de las fases activas es determinante para el valor del ángulo de contacto, ya que como se observó en los datos reportados en la sección 3.1.2.2, el W como fase activa, y el soporte, carbón en este caso, no promueven el mojado de la superficie. Esto puede estar relacionado con el tamaño de partícula que presentan dichas fases, ya que como se reportó, el Pt tiene un tamaño de partícula de entre 2.4 y 2.7 nm, mientras el WO_3 tiene un tamaño promedio de 35 x 15 nm, y el soporte tiene

un diámetro promedio de 40 nm. Es claro que al disminuir la tensión superficial de la mezcla, el ángulo de contacto también disminuye y en consecuencia se promueve el mojado de la superficie, por lo que la densidad de corriente generada aumenta, siempre y cuando la superficie en contacto cuente con la presencia de las fases activas de Pt y WO_3 .

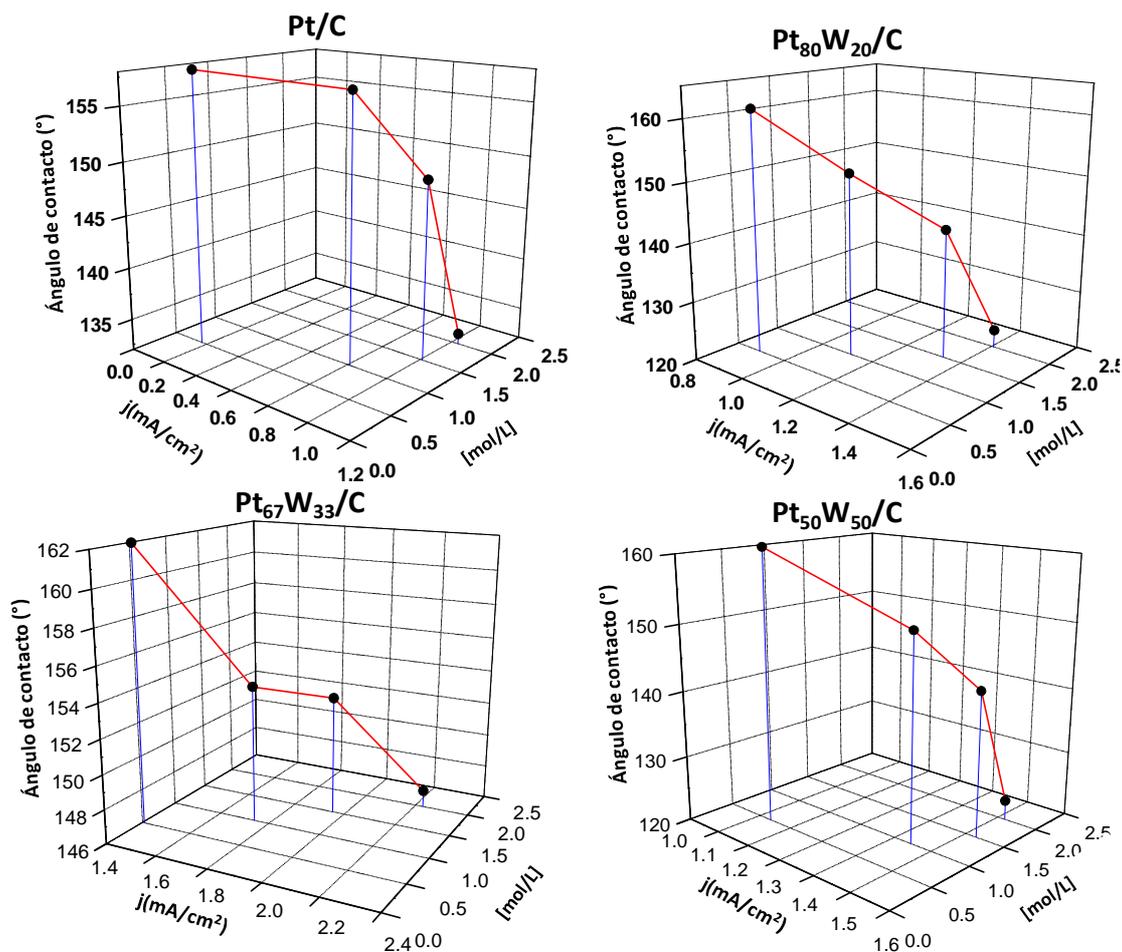


Figura 49. Comparación entre j (mA/cm^2) vs Concentración (mol/L) vs Ángulo de contacto ($^\circ$) para el *pico II*, en distintas concentraciones de EtOH.

En la figura 49, correspondiente a los resultados de densidad de corriente para el *pico II*, se muestra que se mantiene el mismo comportamiento: conforme aumenta el valor de la concentración, disminuye el ángulo de contacto e incrementa la densidad de corriente observada.

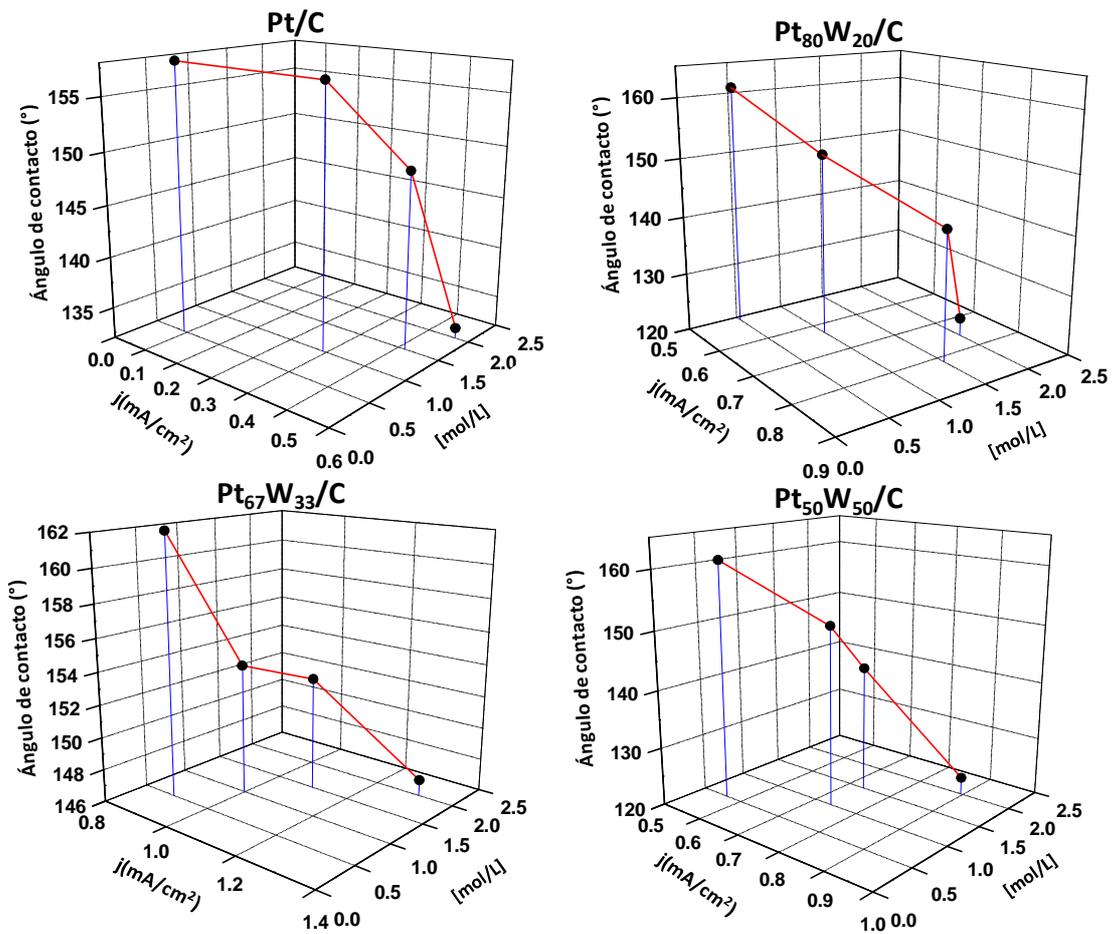


Figura 50. Comparación entre j (mA/cm²) vs Concentración (mol/L) vs Ángulo de contacto (°) para el pico IV, en distintas concentraciones de EtOH.

En la figura 50 se presenta el comportamiento del pico IV, y se confirma que existe el mismo comportamiento que el mostrado en los picos anteriores.

En las gráficas mostradas en las figuras 48 a 50, podemos observar que el catalizador Pt₆₇W₃₃/C muestra un mayor actividad catalítica para la oxidación de EtOH.

4.1.2 Ángulo de contacto en soluciones de Eto.

Por otro lado, para las soluciones de Eto, el comportamiento se muestra en las figuras 51 y 52 para los picos I y II respectivamente.

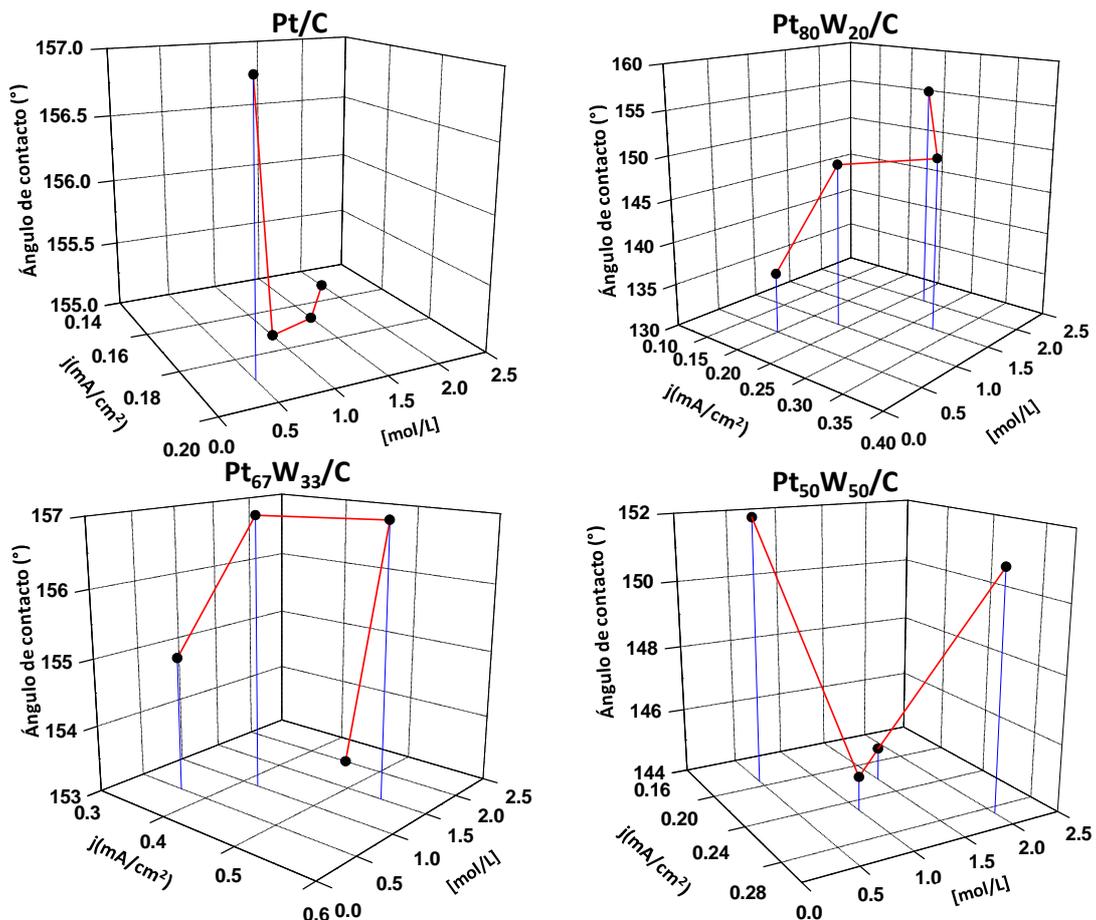


Figura 51. Comparación entre j (mA/cm^2) vs Concentración (mol/L) vs Ángulo de contacto ($^\circ$) para el pico I, en distintas concentraciones de Eto.

En la figura 51 se muestra la relación entre j (mA/cm^2) vs Concentración (mol/L) vs Ángulo de Contacto ($^\circ$). Como se puede observar, para este caso no existe una relación entre el ángulo de contacto y la densidad de corriente observada en la oxidación de la molécula de Eto.

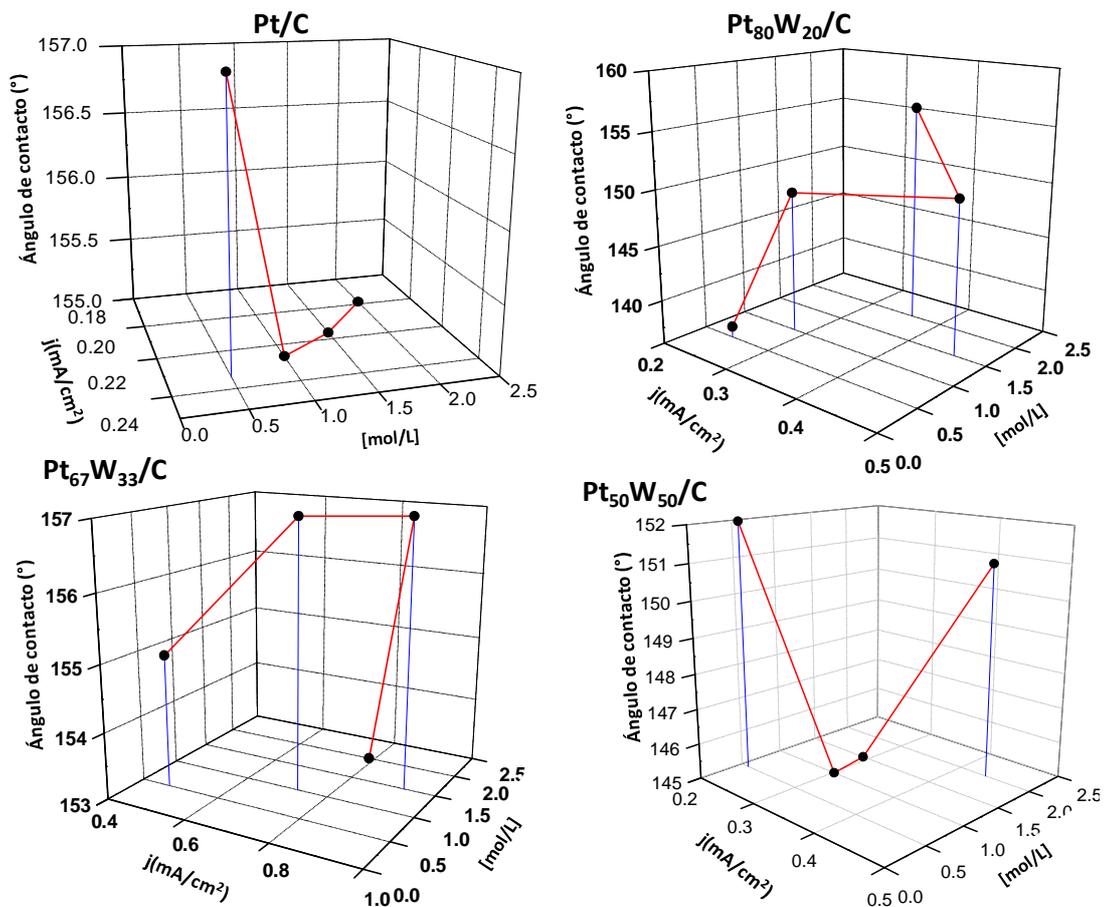


Figura 52. Comparación entre j (mA/cm^2) vs Concentración (mol/L) vs Ángulo de Contacto ($^\circ$) para el *pico II*, en distintas concentraciones de Etg.

La figura 52 muestra el comportamiento en el *pico II*, en donde podemos ver que al igual que el *pico I*, no existe relación alguna entre el valor del ángulo de contacto y la densidad de corriente. En el caso de la oxidación de Etg, el catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$ es el que muestra una mejor actividad catalítica, al igual que con la molécula de EtOH en términos de densidad de corriente.

Para estas condiciones experimentales, se ha confirmado que el ángulo de contacto es un indicativo de cómo será el comportamiento catalítico de los catalizadores, y la tensión superficial es un parámetro que está relacionado con el mismo. En el catalizador, las fases activas, Pt y WO_3 determinan el comportamiento de la superficie; por un lado, el Pt es promotor del mojado,

mientras que el WO_3 promueve el mejoramiento de la actividad catalítica de un catalizador. En este caso, el tipo de soporte utilizado no tiene influencia en el valor del ángulo de contacto, y únicamente ejerce influencia la cantidad de Nafion utilizada. Con estos valores de ángulo de contacto obtenidos y tomando en cuenta el concepto descrito en la sección 2.3, acerca de la clasificación del mojado de una superficie, se puede decir que a nivel mesoscópico, el ángulo de contacto puede describir el comportamiento de un catalizador^[96], y es claro que siendo los catalizadores estructuras porosas, el combustible penetra dentro de estos poros para entrar en contacto con las fases activas de Pt y WO_3 ; al disminuir la tensión superficial de la solución, disminuye el ángulo de contacto, por lo que una mayor cantidad de líquido penetra en de los poros y se obtiene una mayor densidad de corriente en términos de área efectiva.

4.1.3 Oxidación de moléculas orgánicas del tipo C2.

Los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica con Voltamperometría Cíclica serán comparados en esta sección. Primero se harán las comparaciones en los resultados de VC con una rapidez de barrido de 50 mV/s, a distintas concentraciones de EtOH y Etg. En las figuras 53, 54, 55 y 56 se presentan los resultados para la VC de los combustibles en concentraciones 0.5, 1, 1.5 y 2 M respectivamente.

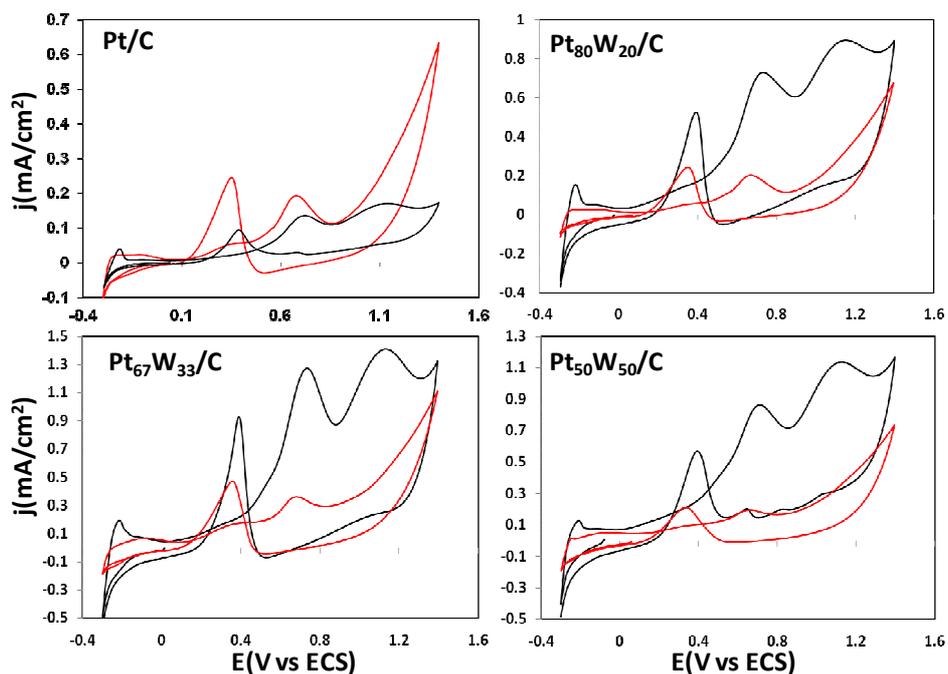


Figura 53. VC en los catalizadores sintetizados Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C en una concentración de 0.5 M. La línea roja corresponde al Etg y la negra al EtOH. La rapidez de barrido es de 50 mV/s.

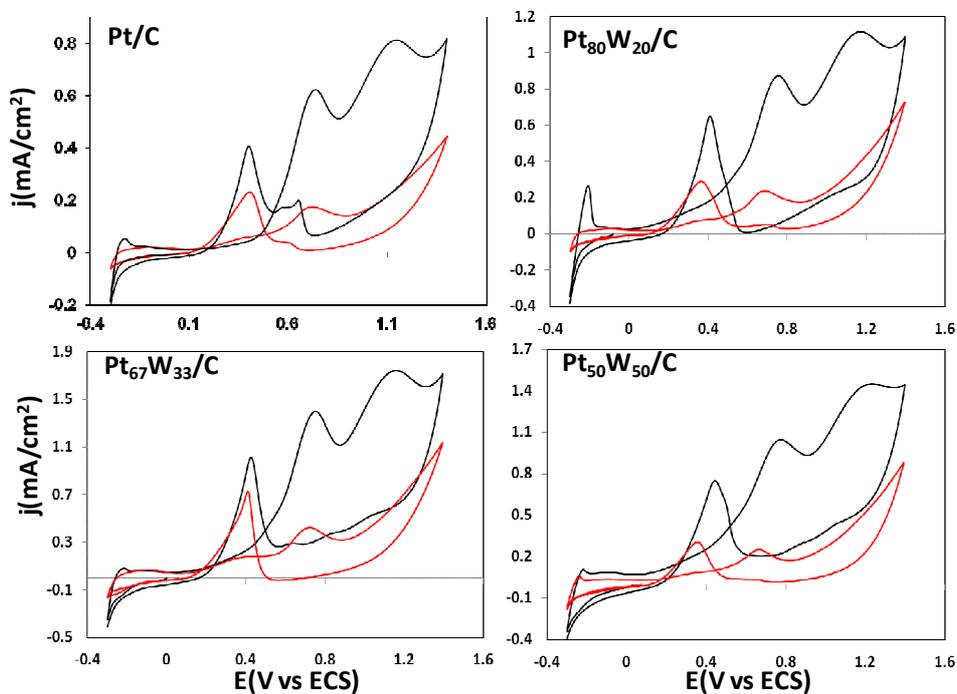


Figura 54. VC en los catalizadores sintetizados Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C en una concentración de 1 M. La velocidad de rapidez es de 50 mV/s.

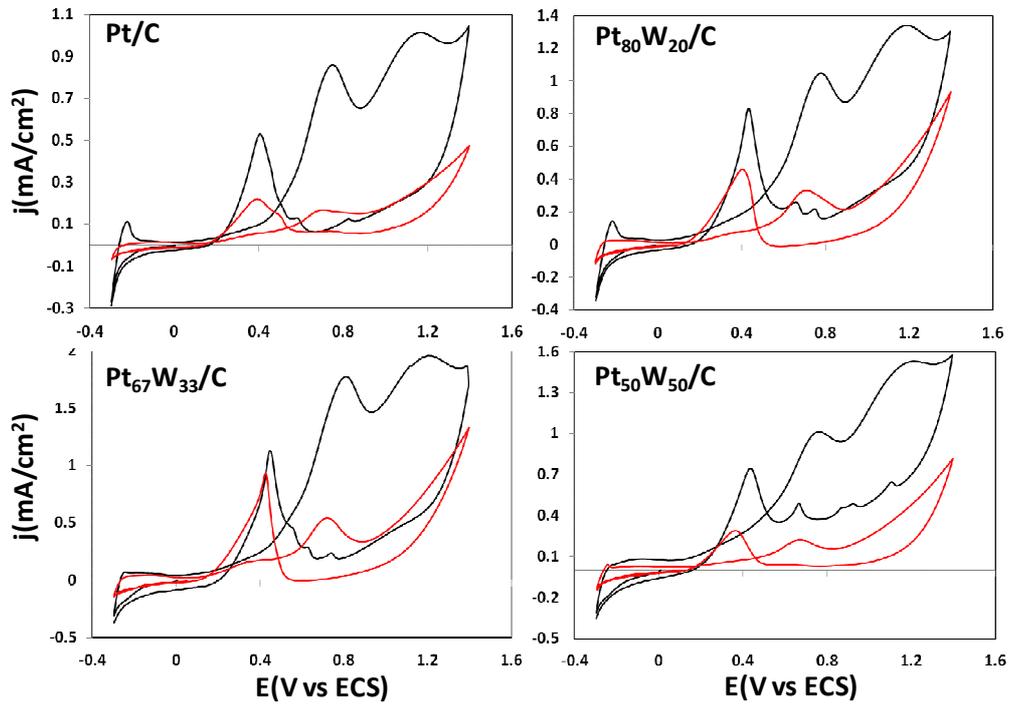


Figura 55. VC en los catalizadores sintetizados Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C en una concentración de 1.5 M. La rapidez de barrido es de 50 mV/s.

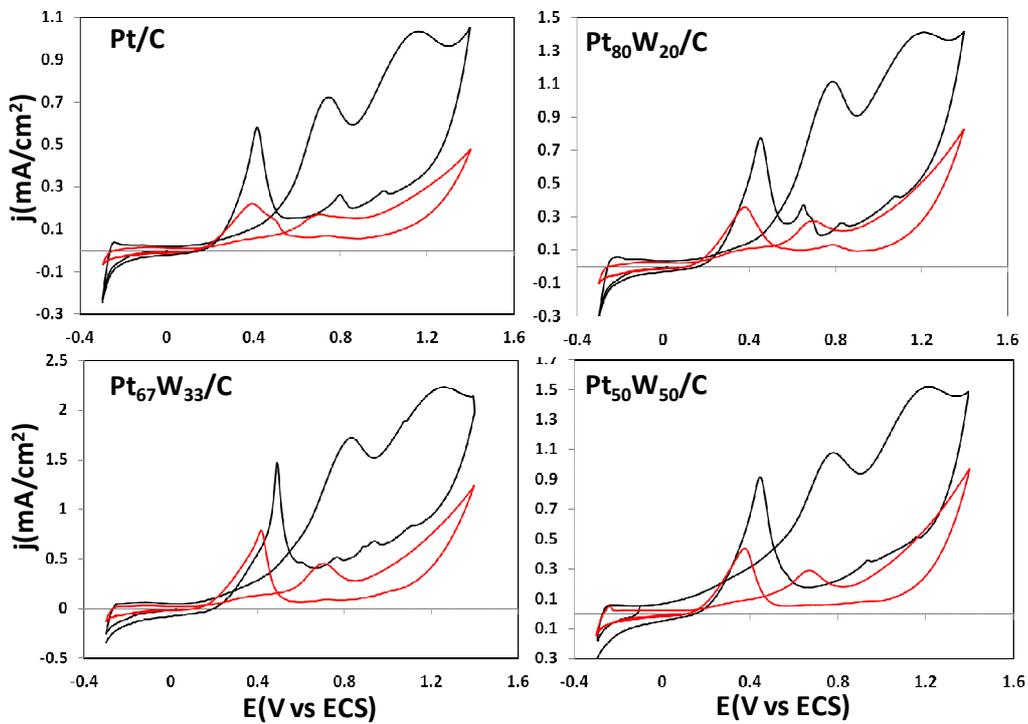


Figura 56. VC en los catalizadores sintetizados Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C en una concentración de 2 M. La rapidez de barrido es de 50 mV/s.

En las figuras mostradas, para todas las concentraciones, es evidente la mayor actividad catalítica de estos catalizadores en la oxidación de EtOH en comparación con la oxidación de Etg en los mismos catalizadores. Resultados similares fueron obtenidos por *J. M. Sieben y colaboradores* ^[95], donde encontraron que en catalizadores Pt-Sn soportados en nanotubos de carbón previamente oxidado, la oxidación de EtOH generaba mayor densidad de corriente que la oxidación de Etg. Atribuyeron este fenómeno a la diferencia en el comportamiento de la adsorción de los compuestos intermediarios en la superficie del catalizador; *M. Chatterjee y colaboradores* ^[97], estudiaron la oxidación de EtOH y Etg en nanocatalizadores de Pt y Pt-Ru soportados en carbón, donde encontraron que la oxidación de la molécula de EtOH conduce a una mayor densidad de corriente en comparación con el Etg. Finalmente, *E. Casado-Rivera y colaboradores* ^[98], oxidan distintos tipos de combustibles: ácido fórmico, metanol, EtOH y Etg en catalizadores formados con fases intermetálicas ordenadas, formadas por distintas aleaciones en distintas concentraciones, como Pt, PtBi, PdBi, PtPb, PtSn, Pt₃Sn, PtSb y PtMn. En sus resultados se reporta que la densidad de corriente obtenida de la oxidación de EtOH es mayor que la generada por Etg, en distintos electrolitos ácidos. Finalmente, únicamente a una concentración de 0.5 M, figura 53, en el catalizador Pt/C, la densidad de corriente generada en los picos de oxidación para Etg es mayor que para el EtOH. Esto puede ser atribuido a la influencia de la concentración en la formación de distintos compuestos intermediarios durante la oxidación de cada molécula, como se mencionó en las secciones 3.2.2 para EtOH y 3.2.6 para Etg. De los resultados obtenidos, podemos confirmar que los catalizadores Pt_xWy/C muestran una mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de EtOH en comparación con la oxidación de Etg. De acuerdo con esto, en la figura 57 se muestran las comparaciones en el E_{inicio} de oxidación para ambos combustibles en todos los catalizadores y en las concentraciones probadas.

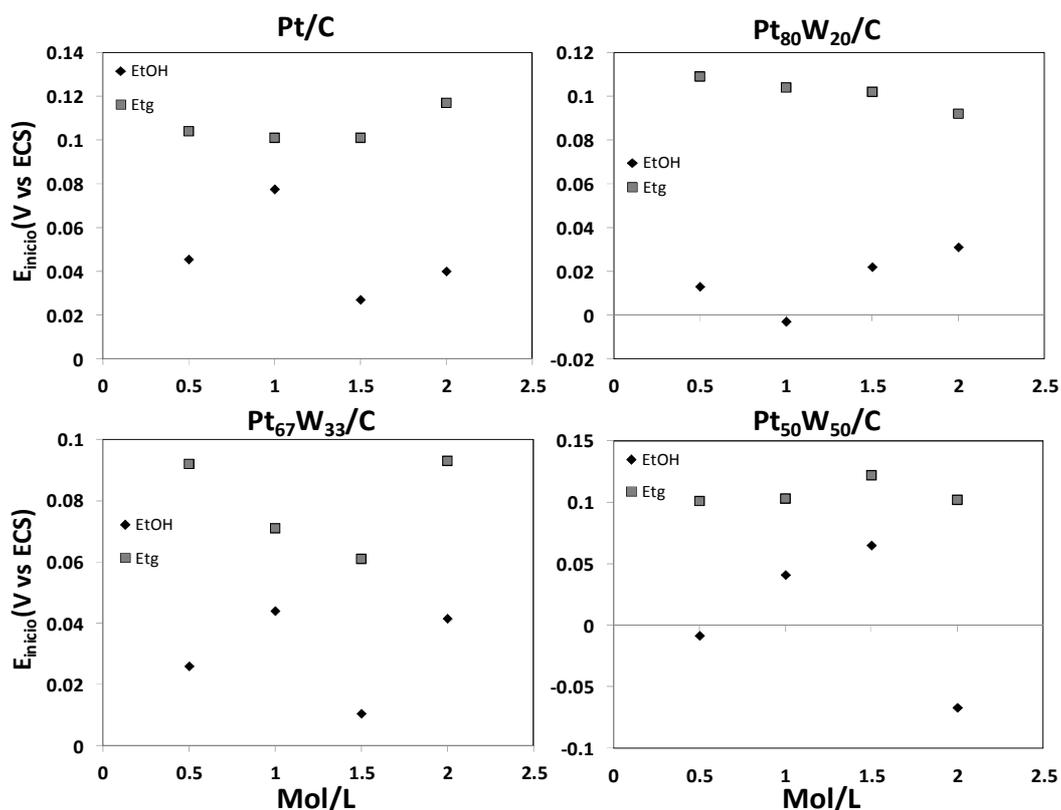


Figura 57. E_{inicio} vs Concentración de las VC realizadas a cada catalizador en distintas concentraciones.

Como puede observarse en la figura 57, el E_{inicio} en la oxidación de EtOH es menor al obtenido en la oxidación de Etg. Esto puede ser atribuido, como ya se mencionó anteriormente, al efecto del mecanismo bifuncional [26, 28, 44, 86] o al fenómeno de *hydrogen spillover* [44, 78, 86-90]. En la tabla 12, se muestran los valores correspondientes a E_{inicio} y j_{pico} obtenidos de las VC aplicadas en la oxidación de EtOH y Etg.

Tabla 12. Valores de E_{inicio} y $J_{pico I}$ en todos los catalizadores, en distintas concentraciones de EtOH y Etg.

Con [Mol/L]	Pt/C		Pt ₈₀ W ₂₀ /C		Pt ₆₇ W ₃₃ /C		Pt ₅₀ W ₅₀ /C	
	EtOH	Etg	EtOH	Etg	EtOH	Etg	EtOH	Etg
	E_{inicio} (V vs ECS)							
0.5	0.045	0.104	0.013	0.109	0.026	0.092	-0.0085	0.101
1	0.0775	0.101	-0.003	0.104	0.044	0.071	0.041	0.103
1.5	0.027	0.101	0.022	0.102	0.0105	0.061	0.065	0.122
2	0.04	0.117	0.031	0.092	0.0415	0.093	-0.067	0.102
	$J_{pico I}$ (mA/cm ²)							
0.5	0.134	0.189	0.745	0.199	1.268	0.363	0.861	0.194
1	0.619	0.173	0.869	0.237	1.391	0.421	1.04	0.250
1.5	0.852	0.168	1.04	0.327	1.764	0.544	1.013	0.222
2	0.719	0.151	1.106	0.27	1.708	0.452	1.075	0.286

En la tabla 12, se resume los resultados obtenidos en la oxidación de EtOH y Etg por medio de Voltamperometría Cíclica. Los resultados para EtOH muestran E_{inicio} más negativos respecto a los reportados para Etg, y la densidad de corriente es mayor para EtOH que para Etg.

La baja respuesta de Etg a la oxidación en este trabajo, puede estar relacionada con el hecho de que este combustible en particular conduce a mayores densidades de corriente en un medio alcalino que en un medio ácido ^[99-100]. Este comportamiento es atribuido a dos razones principales: la primera sustentada en el hecho de que tanto la molécula de Etg como los compuestos intermediarios necesitan especies reactivas del tipo $M(OH)_{ad}$, formadas por la adsorción del ion hidroxilo en la superficie del catalizador, por lo que un medio alcalino, es un más favorable la presencia de estas especies ^[99-100]; la segunda es que en medio alcalino se producen distintos compuestos intermediarios, como oxalato, glicolato y formiato, los cuales son muy estables en medios alcalinos y pueden estar en sus formas oxidadas, de manera estable y no adsorbida, en medios alcalinos ^[40].

4.1.4. Estabilidad a tiempos largos por medio de Voltamperometría Cíclica.

La estabilidad de los catalizadores fue mostrada en el capítulo anterior. En los resultados, mostrados en la figura 58, se observan las comparaciones en soluciones de EtOH y Etg. Los resultados muestran que en las soluciones de Etg hay una menor pérdida de corriente, y en algunos casos aumenta respecto al primer ciclo de VC, este comportamiento puede ser debido a la diferencia en el mecanismo de oxidación de cada molécula, así como al comportamiento de los compuestos adsorbidos en este electrolito soporte ^[95].

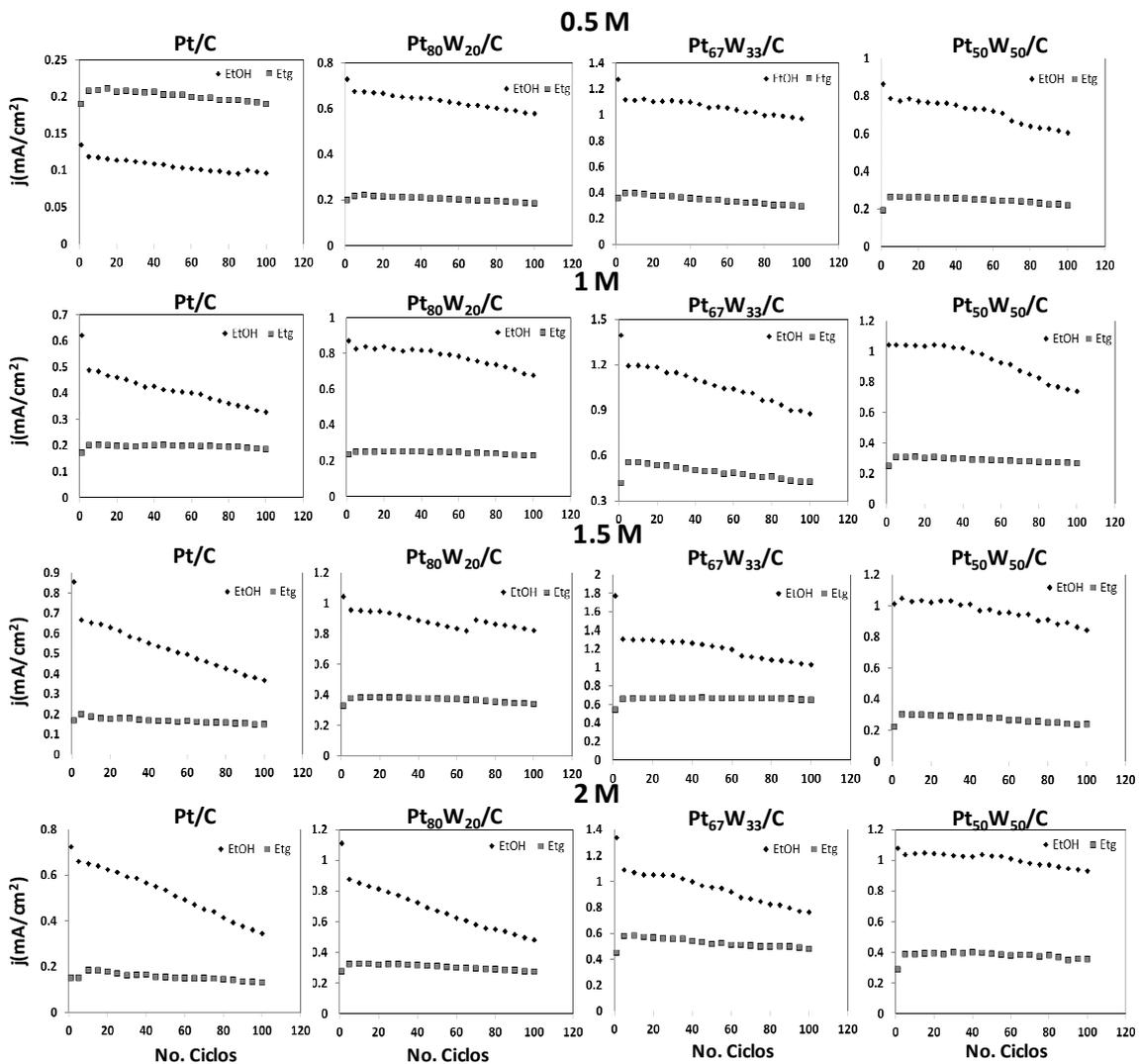


Figura 58. Comparaciones para el No de ciclos vs j (mA/cm²) en *pico I*, en soluciones de EtOH y Etg en distintas concentraciones y en todos los catalizadores.

Con los picos de recombinación, *pico IV* y *pico II* para EtOH y Etg respectivamente, ocurre el mismo fenómeno, por lo que el mecanismo de oxidación de Etg en medio ácido es determinante en el desempeño de los catalizadores empleados para oxidar esta molécula.

4.1.5. Voltamperometría de Muestreo de Corriente.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de Voltamperometría de Muestreo de Corriente han sido comparados en todos los catalizadores para ambos combustibles. Estos resultados se muestran en la figura 59.

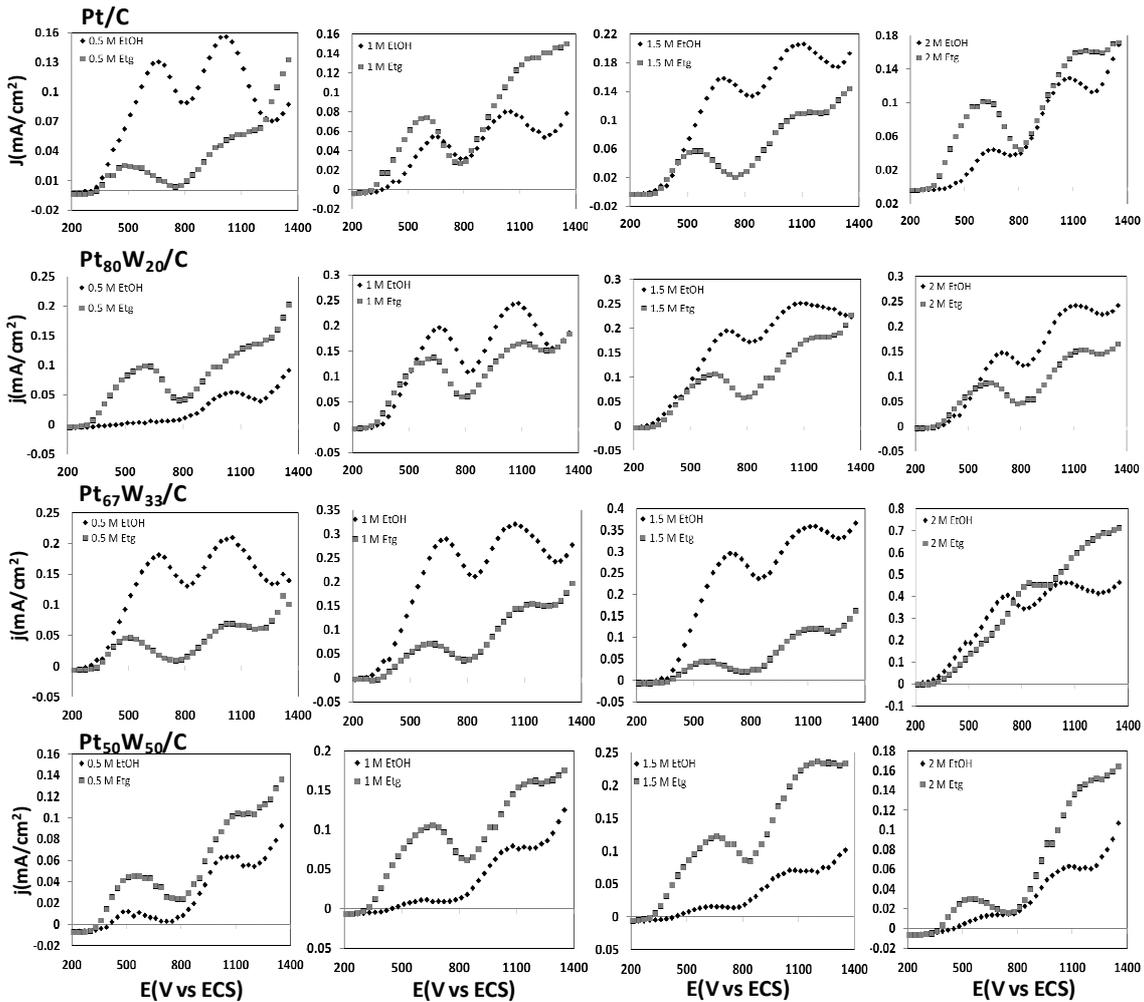


Figura 59. Comparaciones de las Voltamperometrías de Muestreo de Corriente para los dos combustibles utilizados en todos los catalizadores sintetizados y a distintas concentraciones.

La figura 59 muestra que, en condiciones donde se obtiene la respuesta del sistema en estado estacionario, el efecto de la concentración de la molécula orgánica en la oxidación de la misma toma mayor importancia y este efecto está

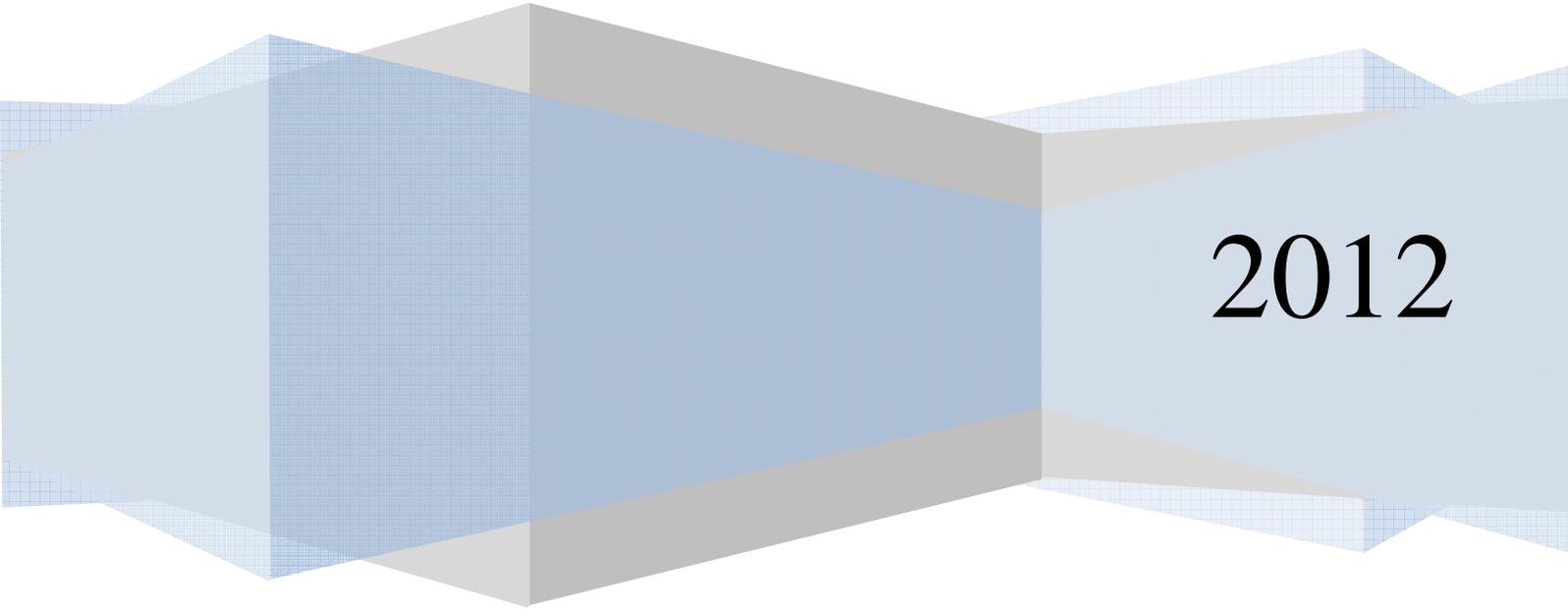
relacionado directamente con la formación de productos intermediarios. Tal es el caso del muestreo de corriente de Etg, en que se observan dos picos de oxidación que no se observaron en los experimentos de VC. Este efecto de la concentración también se refleja en el desempeño de los catalizadores, los cuales muestran comportamientos diferentes a lo observado en VC. Por un lado, el catalizador Pt/C muestra mayor densidad de corriente para la oxidación de la molécula de EtOH en concentraciones de 0.5 y 1.5 M, mientras que para la molécula de Etg es ligeramente mayor en concentraciones de 1 y 2 M. En el catalizador Pt₈₀W₂₀/C la densidad de corriente es mayor para EtOH en concentraciones de 1, 1.5 y 2 M, y para una concentración de 0.5 M es mayor la densidad de corriente para Etg. En el catalizador Pt₆₇W₃₃/C la densidad de corriente es mayor para la molécula de EtOH en concentraciones de 0.5, 1, 1.5 M mientras que para una concentración de 2 M es similar. En el catalizador Pt₅₀W₅₀/C, la mayor densidad de corriente se observa para la molécula de Etg.

Estos resultados también nos indican que el porcentaje en peso de cada fase activa tiene una influencia en el desempeño de los catalizadores, y afecta tanto su distribución, como ya fue demostrado con los resultados de TEM, como el desempeño catalítico de cada uno.

Facultad de Química, UNAM

Capítulo 5

CONCLUSIONES



2012

5 Conclusiones

Con el método de síntesis de termólisis de carbonilos fue posible obtener catalizadores con distintas cantidades de fases activas dispersas en el soporte y homogéneas en tamaño y forma. Mediante la caracterización por TEM, se determinó la presencia de Pt^0 y WO_3 . El tamaño de partícula de la fase activa de Pt^0 permanece invariante en presencia y ausencia de WO_3 , mostrando ese efecto en la disponibilidad de sitios de Pt^0 . Esto fue evidenciado en la determinación del área electroactiva, que disminuye conforme aumenta la cantidad de WO_3 . Por otra parte, a pesar de esta disminución de área efectiva, la actividad de los catalizadores formulados con tungsteno fue mayor que la del material Pt/C.

La medición del ángulo de contacto entre la superficie del catalizador y fases líquidas, con distintas concentraciones de EtOH muestra una dependencia clara entre la carga de fase activa de Pt y su distribución en los catalizadores, así como de la tensión superficial del combustible. La presencia de la fase WO_3 contribuye al mojado de la superficie. El Etg no muestra una tendencia similar, independientemente de las fases activas presentes, pero hay que recordar que la disminución de la tensión superficial de esta mezcla Agua-Etg, en función de la concentración de la molécula orgánica, no disminuye en la misma proporción que en la mezcla Agua-EtOH. La adición de otra fase activa distinta al Pt sí tuvo un efecto en el ángulo de contacto, pero este efecto depende del combustible utilizado y de cómo se encuentran distribuidas estas fases en el catalizador.

Las técnicas electroquímicas de corriente directa, permitieron hacer una evaluación de las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores. Por medio de esto fue posible determinar que la adición de la fase activa de tungsteno incrementa la actividad catalítica de los mismos. De acuerdo con investigaciones anteriores, y tal como ya fue mencionado en la sección 3, se asume que este incremento en la actividad catalítica se debe a dos mecanismos, uno conocido

como el mecanismo bifuncional; y el otro, conocido como *hydrogen spillover*. Esta aseveración fue postulada por la morfología de los catalizadores que fue observada en las imágenes de TEM y por la respuesta electroquímica obtenida.

En este estudio se encontró que, conforme disminuía el ángulo de contacto, aumentaba la actividad electrocatalítica de los catalizadores, en términos de corriente generada y esto involucra los siguientes factores:

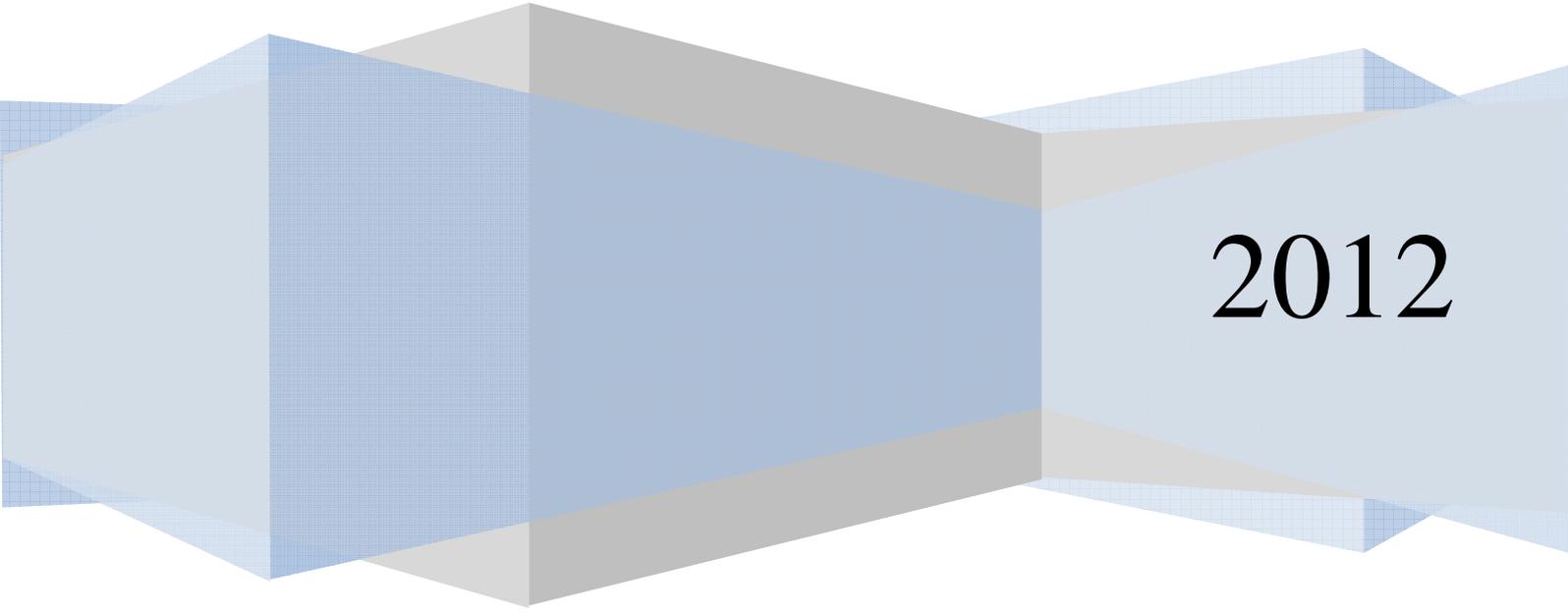
- *El tipo de combustible utilizado.* Al aumentar la concentración de la especie orgánica, la tensión superficial de la mezcla disminuía, y en el caso de EtOH, esta disminución fue mayor que para el Etg. Entonces el área superficial expuesta al combustible es mayor conforme disminuye el ángulo de contacto. Posiblemente, ampliando la concentración de las soluciones de Etg, se pueda disminuir más su tensión superficial, con esto disminuir el valor de ángulo de contacto y por lo tanto lograr incrementar la interacción del combustible con la superficie, lo que se debería traducir en mayor corriente generada. Esta predicción debe tener un límite, pues para lograr la oxidación total de etilenglicol a CO₂, se requiere de dos moléculas de agua por molécula de etilenglicol. Por otra parte, en los experimentos de voltamperometría cíclica con altas concentraciones de especies orgánicas, se pudo ver que la superficie del catalizador llega a una saturación de especies adsorbidas y esto representa una forma de pasivación del electrodo.
- *El porcentaje en peso de las fases activas.* La presencia de una fase activa de tungsteno, adicional al Pt, incrementa la actividad catalítica, pero este aumento es mayor en el catalizador Pt₆₇W₃₃/C, por lo que existe una estrecha relación entre la carga de las fases activas y como se encuentran expuestas al combustible utilizado.
- *La distribución de las fases activas.* Es fundamental para el buen funcionamiento de un catalizador, las imágenes de TEM permitieron confirmar que por este método de síntesis, es posible obtener una

distribución homogénea, lo cual permite que el área de mojado involucre fases activas de Pt y W.

El ángulo de contacto, es un parámetro que puede indicar si un determinado catalizador, en su interacción con un combustible, puede tener o no buenas propiedades electrocatalíticas para su aplicación en una celda de combustible. Una forma de corroborar lo demostrado en este proyecto, sería implementando una metodología que involucrara la experimentación con distintos tipos de catalizadores y en distinto tipo de soporte, para cuantificar la influencia del ángulo de contacto en la respuesta electroquímica de otros arreglos experimentales.

Facultad de Química, UNAM

Bibliografía



2012

Referencias Bibliográficas

1. L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming. *Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, Fuel Cells, **2001**, Vol. 1, No. 1.
2. G. Hoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*.**2003**, CRC Press LLC, New York.
3. EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation. *Fuel Cell Handbook*, **2002**, West Virginia.
4. M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, **2007**, 52, pp. 2328.
5. F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J. M. Leger and C. Lamy. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Topics in Catal*, **2006**, 40, 1-4, pp. 111.
6. C. M. A. Brett and A. M. Oliveira Brett. *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press, Oxford, New York. **1993**.
7. C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J. M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compound. *Electrochim Acta*, **2008**, 53, pp. 6865.
8. T. Schultz, U. Krewer, T. Vidakovic, M. Pfafferodt, M. Christov, K. Sundmacher. Systematic analysis of the direct methanol fuel cell. *J. A. Electrochem*, **2007**, 37, pp. 111.
9. G. An, P. Yu, L. Mao, Z. Sun, Z. Liu, S. Miao, Z. Miao, K. Ding. Síntesis of PtRu/carbon nanotube composites in supercritical fluid and their application as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Carbon*, **2007**, Vol. 45, pp 536-542.
10. Y. Zhao, Y. E, L. Fan, Y. Qiu, S. Yang. A new route for the electrodeposition of platinum-nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochim Acta*, **2007**, Vol. 52, pp. 5873.

11. J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, M. Ye. Pt-Co supported on single-walled carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim Acta*, **2008**, article in press.
12. F. Xie, H. Meng, P. K. Shen. Diffusion study in a novel three-dimensional electrode for direct methanol fuel cells. *Electrochim Acta*, **2008**, Vol. 53, pp. 5039.
13. J. T. Moore, D. Chu, R. Jiang, G. A. Deluga and C. M. Lukehart. Synthesis and Characterization of Os and Pt-Os/Carbon nanocomposites and their Relative Performance as Methanol Electrooxidation Catalysts. *Chem. Mater.* **2003**, Vol. 15, pp. 1119.
14. X. Li, Q. Huang, Z. Zou, B. Xia, H. Yang. Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, **2008**, Vol. 53, pp. 6662.
15. L. Zhang, K. Lee, J. Zhang. Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd-Co alloy electrocatalysts. *Electrochim Acta*, **2007**, Vol. 52, pp. 7964.
16. T. Seiler, E. R. Savinova, K. A. Friedrich, U. Stimming. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cells: a DEMS study. *Electrochim Acta*, **2004**, Vol. 49, pp. 3927.
17. W. H. Vizcano-Valbuena, D. C. Azevedo, E. R. Gonzalez. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Electrochim Acta*, **2004**, Vol. 49, pp. 1289.
18. S. Tominaka, T. Momma, T. Osaka. Electrodeposited Pd-Co catalysts for direct methanol fuel cell electrodes: preparation and Characterization. *Electrochim Acta*, **2008**, Vol. 53, pp. 4679.
19. L. Xiong, A. Manthiram. Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Electrochim Acta*, **2004**, Vol. 49, pp. 4163.
20. C. H. Yen, K. Shimizu, Y. Y. Lin, F. Bailey, I. F. Cheng and C. M. Wai. Chemical Fluid Deposition of Pt-Based Bimetallic Nanoparticles on

- Multiwalled Carbon Nanotubes for Direct Methanol fuel Cell Application. *Energy and Fuels*, **2007**, Vol. 21, pp. 2268.
21. K. Bergamaski, E. R. Gonzales, F. C. Nart. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. *Electrochim Acta*. **2008**, Vol. 53, pp. 4396.
 22. K. Taneda, Y. Yamazaki. Study of direct type ethanol fuel cells. Analysis of anode products and effect of acetaldehyde. *Electrochim Acta*, **2006**, 52, pp. 1627.
 23. Y. S. Li, T. S. Zhao, Z. X. Liang. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. *J. of Power Sources*, **2009**, Vol. 187, pp. 387.
 24. V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp and M. Zhiani. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol= methanol, ethanol, glycerol). *J. of Power Sources*, **2009**, Vol. 190, pp. 241.
 25. N. A. Tapan, A. Kök. Characterization of Cerium oxide and carbon supported Ag-Cu electrocatalysts for anode electrode in Direct Ethanol Fuel Cells. *Chemical Engineering Communications*, **2009**, Vol. 196, pp. 131.
 26. M. Zhu, G. Sun, Q. Xin. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. *Electrochim Acta*, **2009**, Vol. 54, pp. 1511.
 27. A. Kowal, S. Lj. Gojković, K-S- Lee, P. Olszewski, Y. -E. Sung. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt-Rh, Pt-SnO₂ and Pt-Rh-SnO₂ nanoclusters. *Electrochemical Communications*, **2009**, Vol. 11, pp. 724.
 28. Z. B. Wang, G. P. Yin, Y. G. Lin. Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell. *J. of Power Sources*, **2007**, Vol. 170, pp. 242

29. P. Bommersbach, M. Chaker, M. Mohamedi and D. Guay. Physico-Chemical and Electrochemical Properties of Platinum-Tin Nanoparticles Synthesized by Pulse Laser Ablation for Ethanol Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, Vol. 112, pp. 14672.
30. N. M. Suleimanov, S. M. Khantimerov, E. F. Kukovitsky, V. L. Matukhin. Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes-nickel nanoparticles composites in alkaline media. *J. Solid State Electrochem*, **2008**, Vol. 12, pp. 1021.
31. F. H. B. Lima, E. R. Gonzalez. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochim Acta*, **2008**, Vol. 53, pp. 2963.
32. T. Ioroi, T. Akita, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda. Comparative study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts. *Electrochim Acta*, **2006**, Vol. 52, pp. 491.
33. R. Chetty, K. Scott. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. *Electrochim Acta*, **2007**, Vol. 52, pp. 4073.
34. V. Selvaraj, M. Vinoba, M. Alagar. Electro-catalytic oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt-Ru nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Of Colloid and Interface Science*, **2008**, Vol. 322, pp. 537.
35. V. Livshits, M. Philosoph, E. Peled. Direct ethylene glycol fuel-cell stack- Study of oxidation intermediate products. *J. of Power Sources*, **2008**, Vol. 178, pp. 687.
36. D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna, F. J. Rodriguez Varela. Evaluation of Pt₄₀Pd₆₀/MWCNT electrocatalyst as ethylene glycol-tolerant oxygen reduction cathodes. *Electrochemistry Communications*, **2009**, Vol. 11, pp. 1414.
37. R. B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. *Electrochim Acta*, **2003**, Vol. 49, pp. 85.
38. B. Wu, Y. Gao, G. Li, W. Qu, Z. Jiang. Effect of surface activation treatment on Pt/C catalyst for electrooxidation of ethylene glycol and adsorbed CO. *Catalysis Letters*, **2006**, Vol. 106, No. 3-4, pp. 167.

39. H. J. Kim, S. M. Choi, S. Green, G. A. Tompsett, S. H. Lee, G. W. Huber, W. B. Kim. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, Vol. 101, pp. 366.
40. A. Serov, C. Kwak. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, Vol. 97, pp. 1.
41. H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm. Electrochemical oxidation kinetics and mechanism of ethylene glycol on carbon supported Pt Catalyst: A quantitative DEMS study. *J. of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, Vol. 595, pp. 23.
42. A. Jin, Y. Song, Z. Chen. A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acid media. *Electrochim Acta*, **2009**, Vol. 54, pp. 4136.
43. J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. L. H. Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll. Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer electrolyte membranes. *J. of Power Sources*, **2007**, Vol. 173, pp. 194.
44. J. Zhang. *PEM Fuel Cell, electrocatalysts and catalyst layers, Fundamentals and Applications*. Springer, **2008**, Canada.
45. L. C. Ordoñez, P. Roquero, P. J. Sebastian, J. Ramírez. CO oxidation on carbon-supported Po-Mo electrocatalysts: effect of the platinum particle size. *Int. J. Of Hydrogen Energy*, **2007**, Vol. 32, pp. 3147.
46. L. C. Ordoñez, P. Roquero, P. J. Sebastian, J. Ramírez. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. *Catalysis Today*, **2005**, Vol. 107-108, pp. 46.
47. A. J. Dickinson, L. P. L. Carrette, J. A. Collins, K. A. Friedrich, U. Stimming. Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cells applications. *Electrochim Acta*, **2002**, Vol. 47, pp. 3733.
48. G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*, **1997**, Vol. 34, pp. 307.

49. G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina. Catalyst characterization: applications. *Catalysis Today*, **1997**, Vol. 34, pp. 329.
50. H. M. Yu, C. Ziegler, M. Oszcipok, M. Zobel, C. Hebling. Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, **2006**, Vol. 51, pp. 1199.
51. K. Jiao, X. Li. Effect of surface dynamic wettability in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2010**, Vol. 35, pp. 9095.
52. M. Stamm. *Polymer surfaces and Interfaces, Characterization, Modification and Applications*. Springer, Germany, **2008**.
53. ASTM Standards, D 724-99, Surface Wettability of Paper (Angle of Contact Method). **2003**, pp. 69-71.
54. ASTM Standards, D 7490-08 Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements. **2008**.
55. J. Heinze. Cyclic Voltammetry, Electrochemical Spectroscopy. *Adgewandte Chemie*, **1984**, Vol. 23, Num. 11, pp. 831.
56. D. K. Gosser. *Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VHC Publishers. **1993**, New York, USA.
57. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "*Electrochemical Methods*". John Wiley and Sons, **2001**, New York, USA.
58. D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileidis, A. R. Kucernak. Investigation of reactant transport within a polymer electrolyte fuel cell using localised CO stripping voltammetry and adsorption transients. *J. of Power Sources*, **2004**, Vol. 133, pp. 205.
59. D. Cántora Juárez, "Estudio del catalizador Pt-W/C para la electrooxidación de metanol en celdas de combustible", Facultad de Química, UNAM, **2008**, Tesis de Licenciatura.
60. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. *Electrochim Acta*, **2001**, Vol. 46, pp. 799.

61. G. Sasikumar, J. W. Ihm, H. Ryu. Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer. *J. of Power Sources*, **2004**, Vol. 132, pp. 11.
62. R. Stray, Y. Viisanen, M. Aratono, J. P. Kratochvil, Q. Yin, E. Friberg. On the Necessity of Using Activities in the Gibbs Equation. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, Vol. 103, pp. 9112.
63. J. Sung, K. Park, D. Kim. Surfaces of Alcohol-Water Mixtures Studied by Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, Vol. 109, pp. 18507.
64. A. W. Adamson. "Química Física", Ed. Reverte, **1979**, España.
65. N. G. Tsierkezos, I. Molinou. Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15 and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, Vol. 43, pp. 989.
66. E. Antolini. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, Vol. 74, pp. 324.
67. D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A. R. Kucernak. Investigation of reactant transport within a polymer electrolyte fuel cell using localised CO stripping voltammetry and adsorption transients. *J. Of Power Sources*, **2004**, Vol. 133, pp. 205.
68. L. X. Yang, C. Bock, B. MacDougall, J. Park. The role of the WO_x ad-component to Pt and PtRu catalysts in the electrochemical CH₃OH oxidation reaction. *J of Applied Electrochemistry*, **2004**, Vol. 34, pp. 427.
69. H. Razmi, E. Habibi, H. Heidari. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. *Electrochim Acta*, **2008**, Vol. 53, pp. 8178.
70. F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Oliver, M. Chatenet, E. Chaînet, R. Faure. Is carbon-supported Pt-WO₃ composite a Co-tolerant material?. *Electrochim Acta*, **2007**, Vol. 52, pp. 1958.
71. B. Bozzini, G. P. De Gaudenzi, B. Busson, C. Humbert, C. Six, A. Gayral, A. Tadjeddine. In situ spectroelectrochemical measurements during the

- electro-oxidation of ethanol on WC-supported Pt-black on sum-frequency generation spectroscopy. *J. of Power Sources*, **2010**, Vol. 195, pp. 4119.
72. D. J. Guo, X. P. Qiu, L. Q. Chen, W. T. Zhua. Multi-walled carbon nanotubes modified by sulfated TiO₂ - A promising support for Pt catalyst in a direct ethanol fuel cell. *Carbon*, **2009**, Vol. 47, pp. 1680.
73. D. J. Guo. Electrooxidation of ethanol on novel multi-walled carbon nanotube supported platinum-antimony tin oxide nanoparticle catalysts. *J. of Power Sources*, **2011**, Vol. 196, pp. 679.
74. T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso. Ethanol and CO electro-oxidation with amorphous alloys as electrodes. *J. of Power Sources*, **2011**, Vol. 196, pp. 4337.
75. G. A. Camara, T. Iwasita. Parallel pathways of ethanol oxidation: Effect of ethanol concentration. *J. of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, Vol. 578, pp. 315.
76. C. G. Lee, M. Umeda, I. Uchida. Cyclic voltammetric analysis of C₁-C₂ alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes. *J. of Power Sources*, **2006**, Vol. 160, pp. 78.
77. A. P. M. Camargo, B. A. F. Previdello, H. Varela, E. R. Gonzalez. The impact of water concentration on the catalytic oxidation of ethanol on platinum electrode in concentrated phosphoric acid. *Electrochemistry Communications*, **2010**, Vol. 12, pp. 140.
78. D. Y. Zhang, Z. F. Ma, G. Wang, K. Konstantinov, X. Yuan, H. K. Liu. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt-WO₃/C Electrocatalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2006**, Vol. 9, No. 9, pp. A423.
79. D. J. Díaz, N. Greenleth, A. Solanki, A. Karakoti, S. Seal. Novel Nanoscale Ceria-Platinum Composite Electrodes for Direct Alcohol Electro-Oxidation. *Catal Lett*, **2007**, Vol. 119, pp. 319.
80. E. M. Cunha, J. Ribeiro, K. B. Kokoh, A. R. de Andrade. Preparation, characterization and application of Pt-Ru-Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2011**, Vol. 36, pp. 11034.

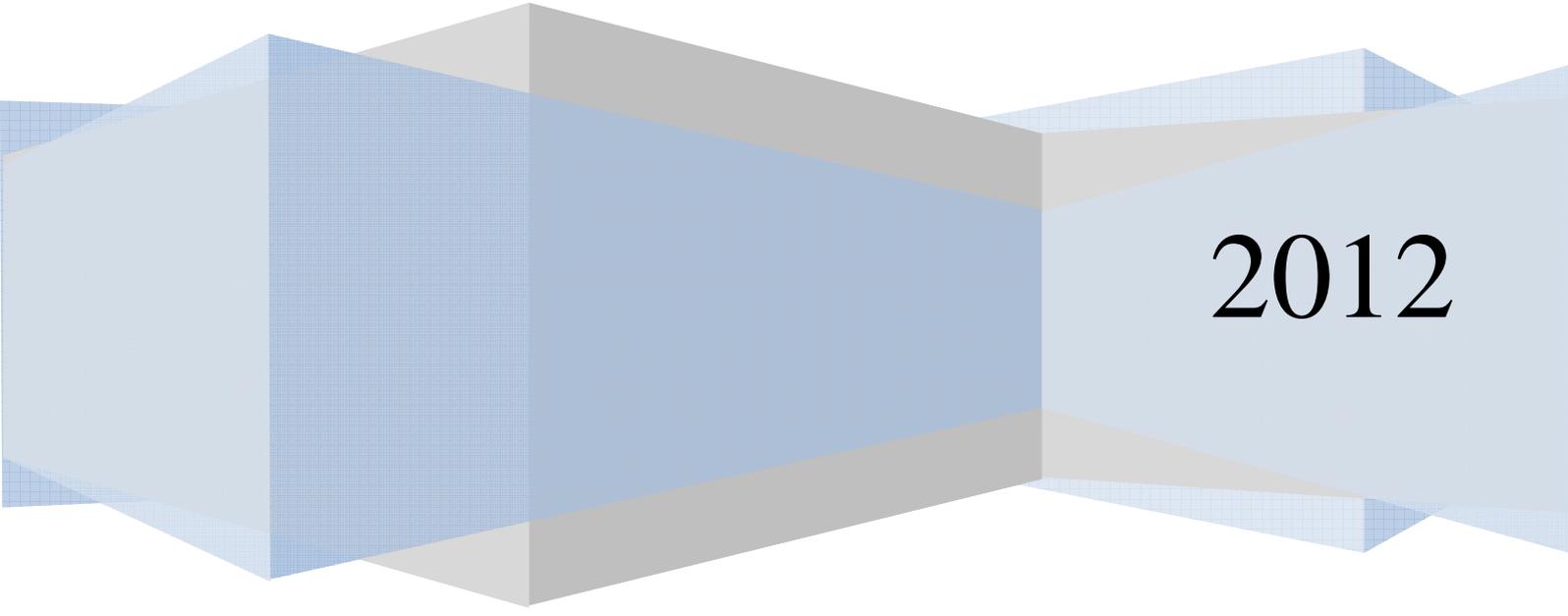
81. S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J. M. Léger. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *J. of Power Sources*, **2006**, Vol. 158, pp. 18.
82. F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir, C. Lamy. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *J of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, Vol. 563, pp. 81.
83. J. Melke, A. Schoekel, D. Dixon, C. Cremers, D. E. Ramaker, C. Roth. Ethanol Oxidation on Carbon-Supported Pt, PtRu, and PtSn Catalysts Studied by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, Vol. 114, pp. 5914.
84. X. H. Xia, H. D. Liess, T. Iwasita. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *J. of Electroanalytical Electrochemistry*, **1997**, Vol. 437, pp. 233.
85. E. Antolini. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. of Power Sources*, **2007**, Vol. 170, pp. 1.
86. W. Feng, L. Yanhong, W. Chuan. Nanostructure and Formation Mechanism of Pt-WO₃/C Nanocatalyst by Ethylene Glycol Method. *J. of Wuhan University of Tech.-Mater. Sci*, **2011**, june, pp. 377.
87. A. C. C. Tseung, K. Y. Chen. Hydrogen spill-over effect on Pt/WO₃ anode catalysts. *Catalysis Today*, **1997**, Vol. 38, pp. 439.
88. P. K. Shen, A. C. C. Tseung. Anodic Oxidation of Methanol on Pt/WO₃ in Acidic Media. *J. of Electrochem. Soc.*, **1994**, Vol. 141, No. 11, pp. 3082.
89. S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura, I. Uchida. Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol. *J. of Power Sources*, **2005**, Vol. 152, pp. 34.
90. E. Antolini, E. R. Gonzalez. Tungsten-based materials for fuel cell applications. *App. Catalysis B: Environmental*, **2010**, Vol. 96, pp. 245.

91. Q. Zhang, Z. Li, S. Wang, W. Xing, R. Yu, X. Yu. The electro-oxidation of dimethyl ether on platinum-based catalyst. *Electrochim Acta*, **2008**, Vol. 53, pp. 8298.
92. Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Tang, W. Deng, Y. Kuang. Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation. *Materials Chemistry and Physics*, **2004**, Vol. 85, pp. 396.
93. H. Pang, J. Chen, L. Yang, B. Liu, X. Zhong, X. Wei. Ethanol electrooxidation on Pt/ZSM-5 zeolite-C catalyst. *J. of Solid State Electrochem*, **2008**, Vol. 12, pp. 237.
94. F. Kosaka, Y. Oshima, J. Otomo. Electrochemical performance for the electro-oxidation of ethylene glycol on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperature. *Electrochim Acta*, **2011**, Vol. 56, pp. 10093.
95. J. M. Sieben, M. M. E. Duarte. Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electrooxidation. *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2011**, Vol. 36, pp. 3313.
96. M. Stamm, *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer, **2008**.
97. M. Chatterjee, A. Chatterjee, S. Ghosh, I. Basumallick. Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and PtRu catalyst in acid solution. *Electrochim Acta*, Vol. 54, **2009**, pp. 7299.
98. E. Casado-Rivera, D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vázquez-Alvarez, A. C. D. Angelo, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña. Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic Phases for Fuel Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, Vol. 126, No. 12, pp. 4043.
99. C. Jin, Y. Song, Z. Chen. A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalyst in alkaline, neutral and acidic media. *Electrochim Acta*, **2009**, Vol. 54, pp. 4136.
100. N. Maxakato, C. J. Arendse, K. I. Ozoemena. Insights into the electro-oxidation of ethylene glycol at Pt/Ru nanocatalysts supported on

MWCNTs: Adsorption-controlled electrode kinetics. *Electrochemistry Communications*, 2009, Vol. 11, pp. 534.

Facultad de Química, UNAM

Anexos



2012

A. 1. Cálculos Estequiométricos para los catalizadores.

Los cálculos correspondientes para Pt y W en cada catalizador, se muestran a continuación:

Para el Pt, cantidad necesaria de H_2PtCl_6 , recordando que en todos los casos, el Pt esta en un porcentaje de 20 de 1 g de catalizador.

$$0.2 \text{ g Pt} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.09 \text{ g Pt}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol Pt}} \times \frac{408.816 \text{ g } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol } H_2PtCl_6} = 0.42 \text{ g } H_2PtCl_6$$

Cantidad necesaria para W, en $Pt_{80}W_{20}/C$,

$$0.05 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol } W(CO)_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g } W(CO)_6}{1 \text{ mol } W(CO)_6} = 0.096 \text{ g } W(CO)_6$$

Para el catalizador $Pt_{67}W_{33}/C$,

$$0.1 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol } W(CO)_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g } W(CO)_6}{1 \text{ mol } W(CO)_6} = 0.191 \text{ g } W(CO)_6$$

Para el catalizador $Pt_{50}W_{50}/C$,

$$0.2 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol } W(CO)_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g } W(CO)_6}{1 \text{ mol } W(CO)_6} = 0.382 \text{ g } W(CO)_6$$

Finalmente, para el catalizador W/C los cálculos son los siguientes,

$$0.2 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol } W(CO)_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g } W(CO)_6}{1 \text{ mol } W(CO)_6} = 0.382 \text{ g } W(CO)_6$$

A. 2. Imágenes obtenidas de TEM para todos los catalizadores sintetizados.

Imágenes obtenidas por microscopia para los catalizadores sintetizados, donde se observa el tamaño de partícula, así como la distribución de las mismas en el soporte.

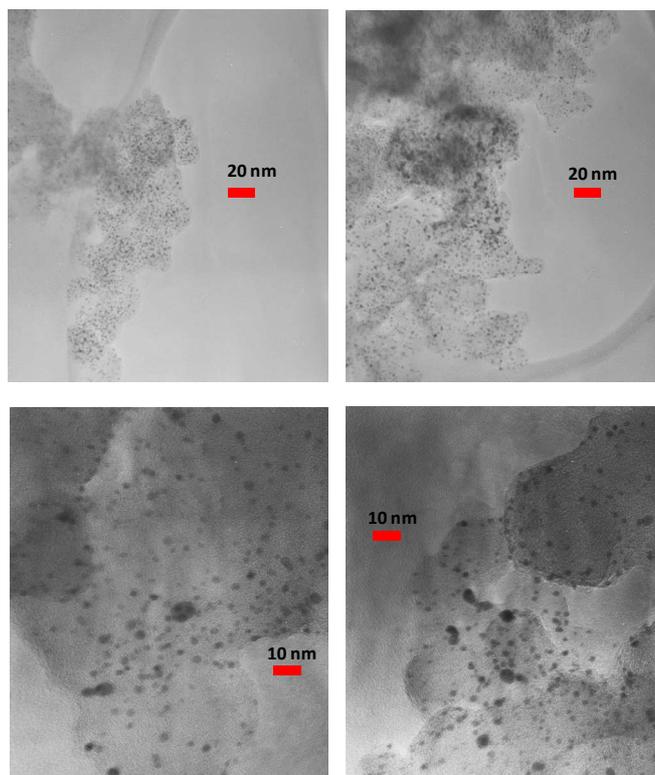


Figura 60. Imágenes de TEM para el catalizador Pt/C.

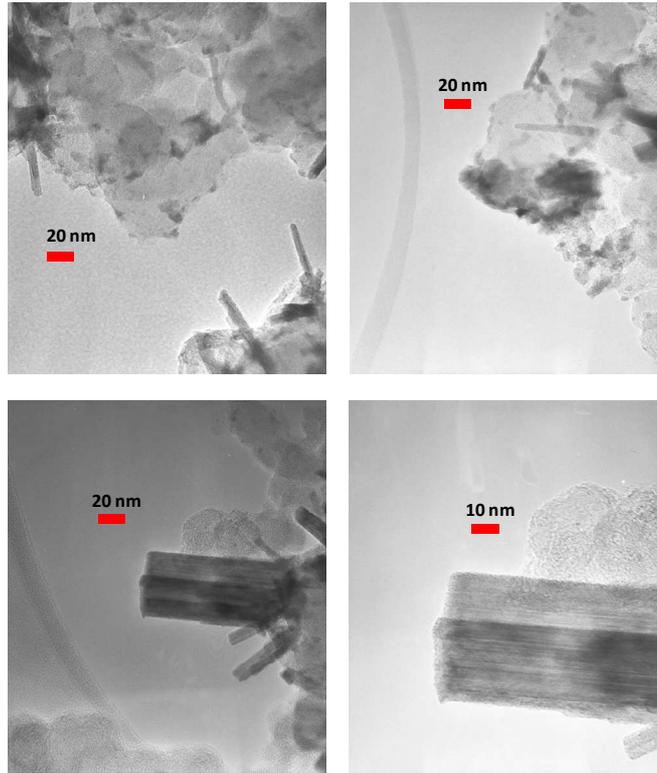


Figura 61. Imágenes de TEM para el catalizador W/C.

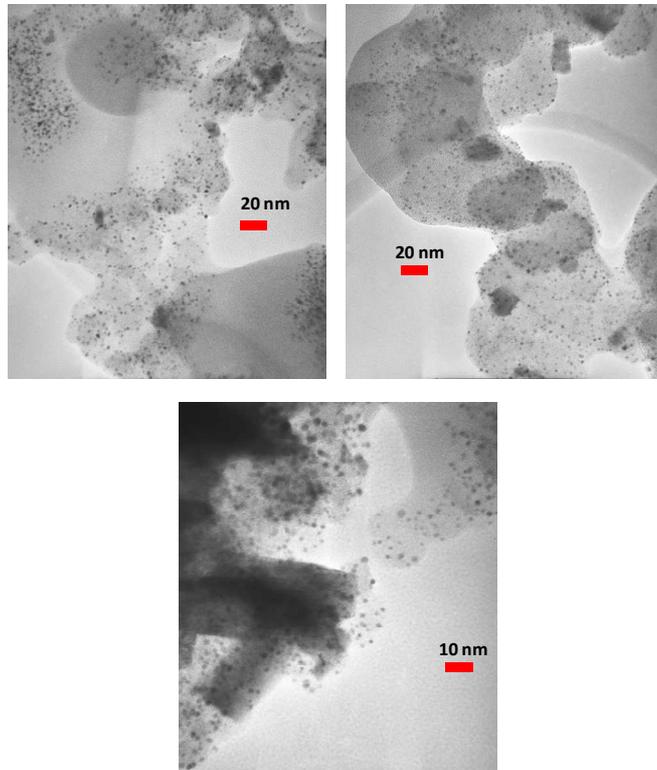


Figura 62. Imágenes de TEM para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C.

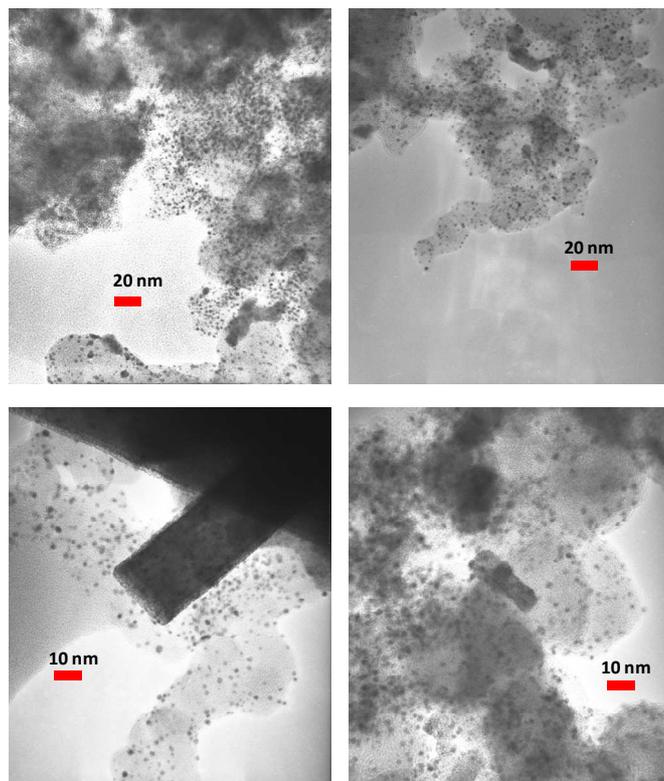


Figura 63. Imágenes de TEM para el catalizador Pt₆₇W₃₃/C.

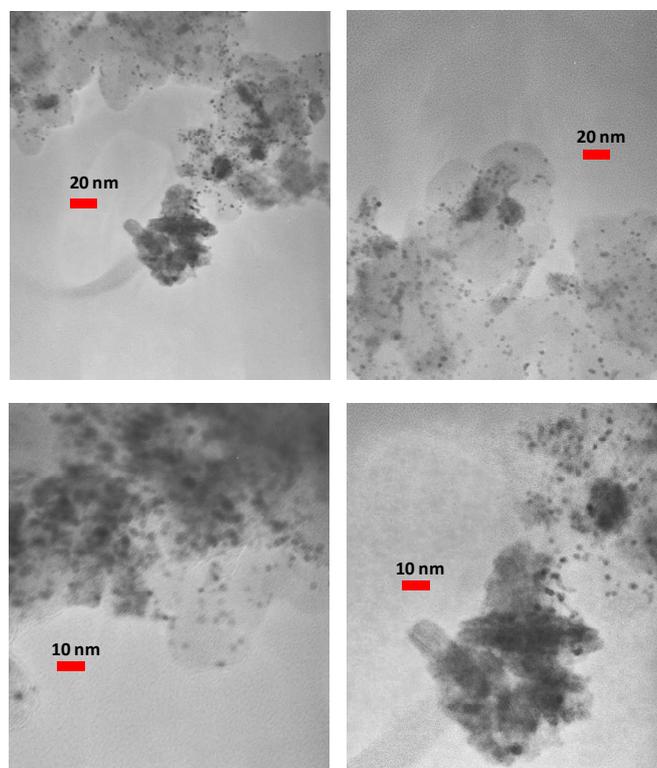


Figura 64. Imágenes de TEM para el catalizador Pt₅₀W₅₀/C.

A. 3. Imágenes del ángulo de contacto en todos los catalizadores.

En la siguiente sección, se mostraran las imágenes tomadas al ángulo de contacto, en las soluciones de EtOH y Etg a distintas concentraciones, en todos los catalizadores, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C, Pt₅₀W₅₀/C, así como en el catalizador W/C y en la superficie preparada con el carbón Vulcan y Nafion.

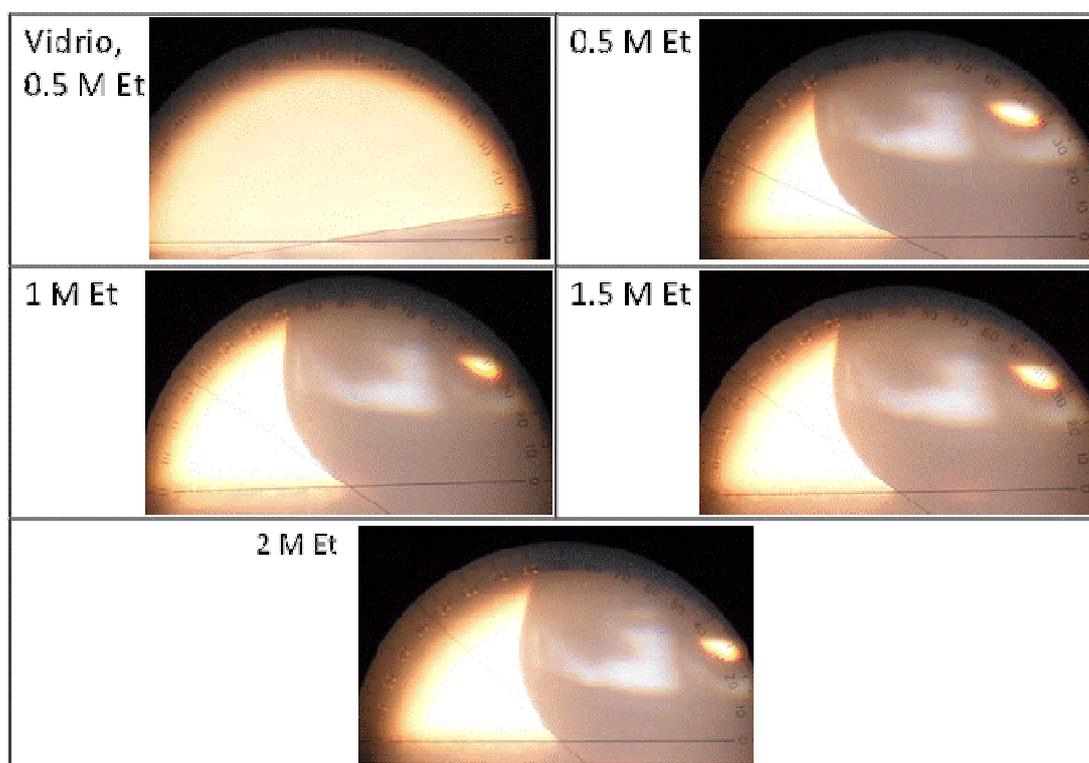


Figura 65. Angulo de contacto en el catalizador Pt₈₀W₂₀/C en EtOH.

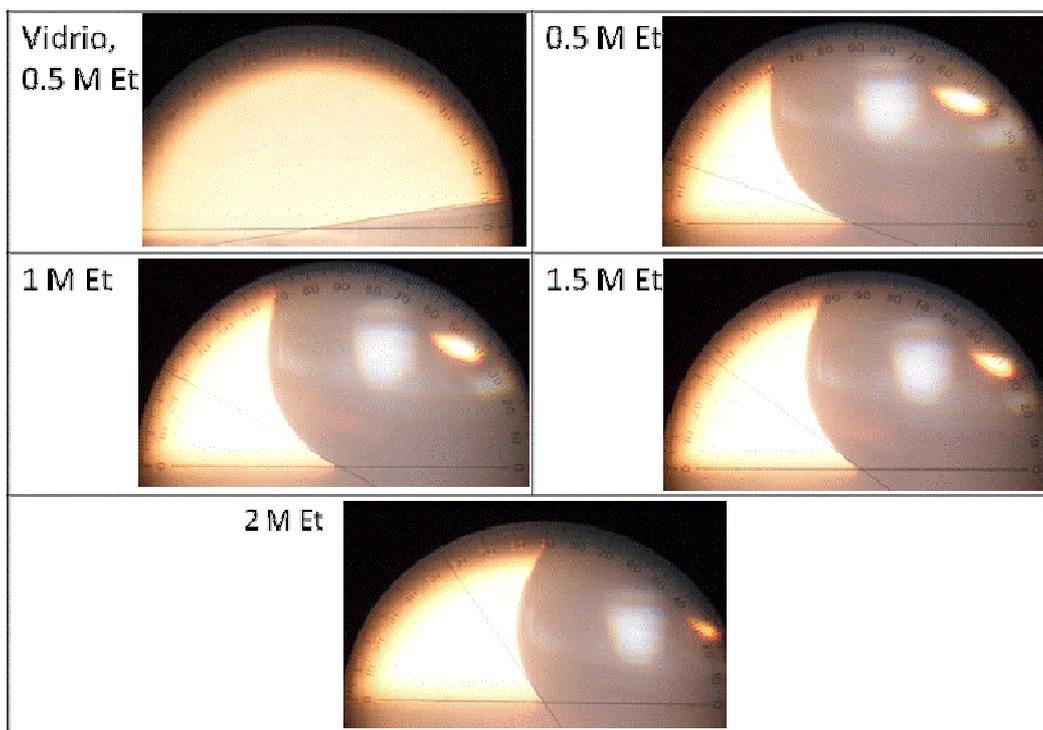


Figura 66. Angulo de contacto en el catalizador $Pt_{67}W_{33}/C$ en EtOH.

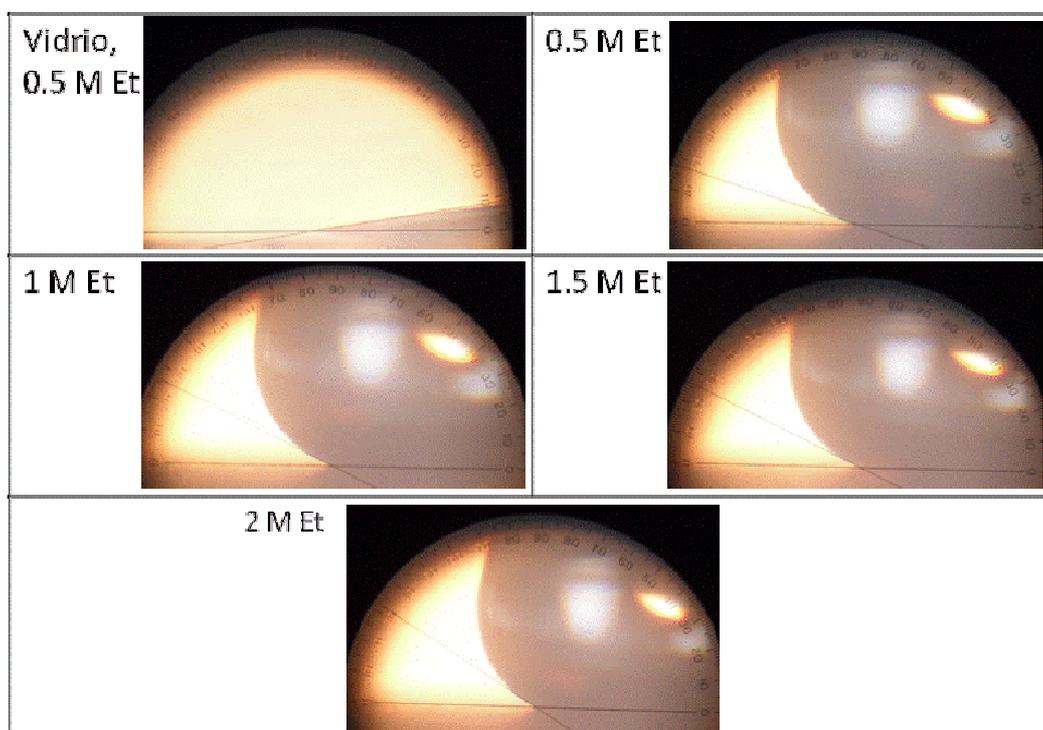


Figura 67. Angulo de contacto en el catalizador $Pt_{50}W_{50}/C$ en EtOH.

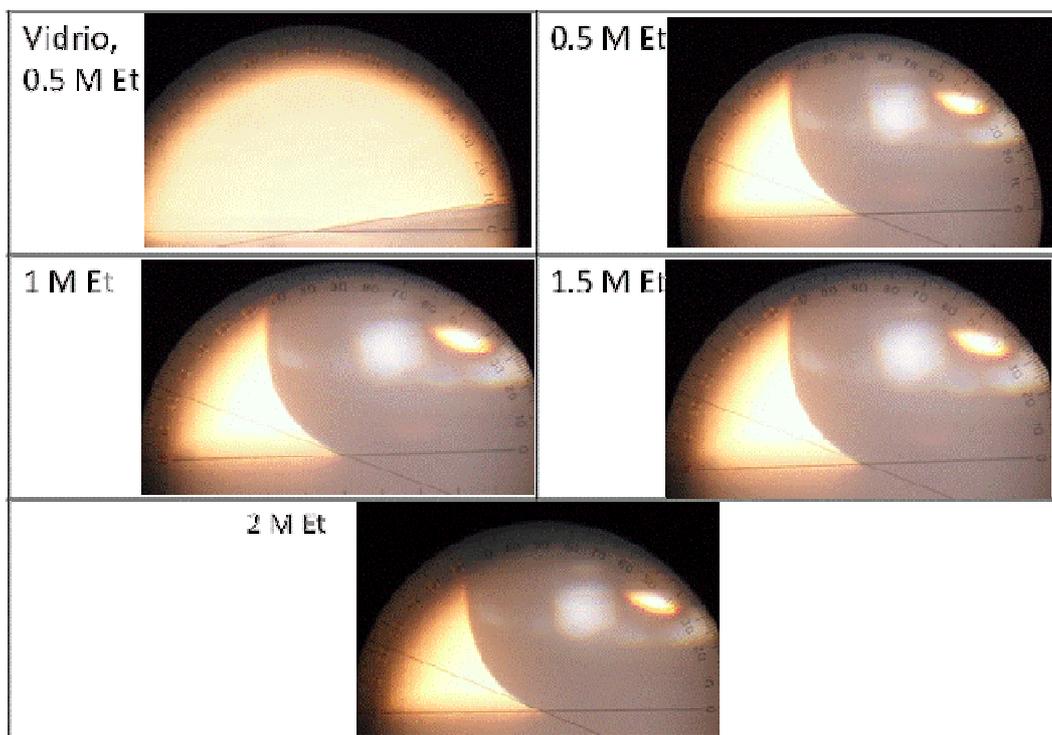


Figura 68. Angulo de contacto en el catalizador W/C en EtOH.

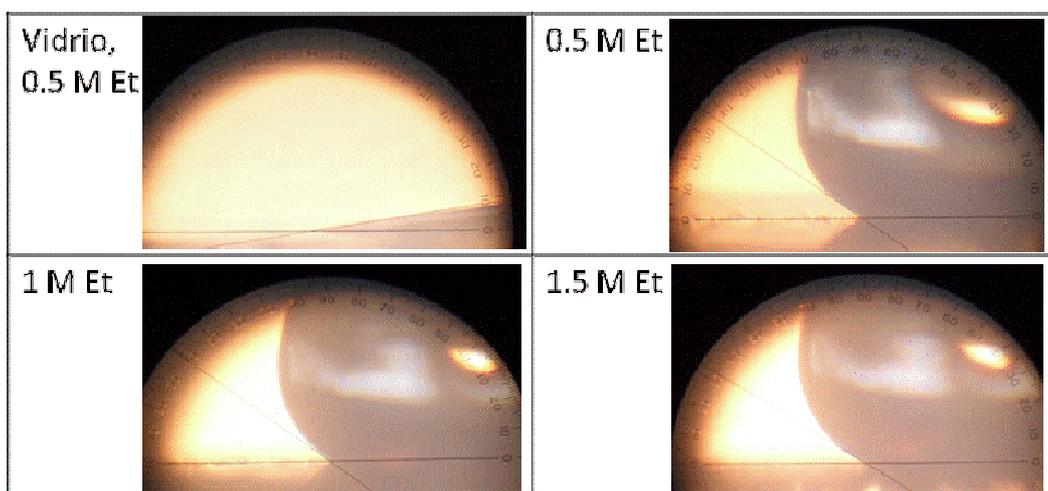


Figura 69. Angulo de contacto en la muestra de Carbon-Nafion en EtOH.

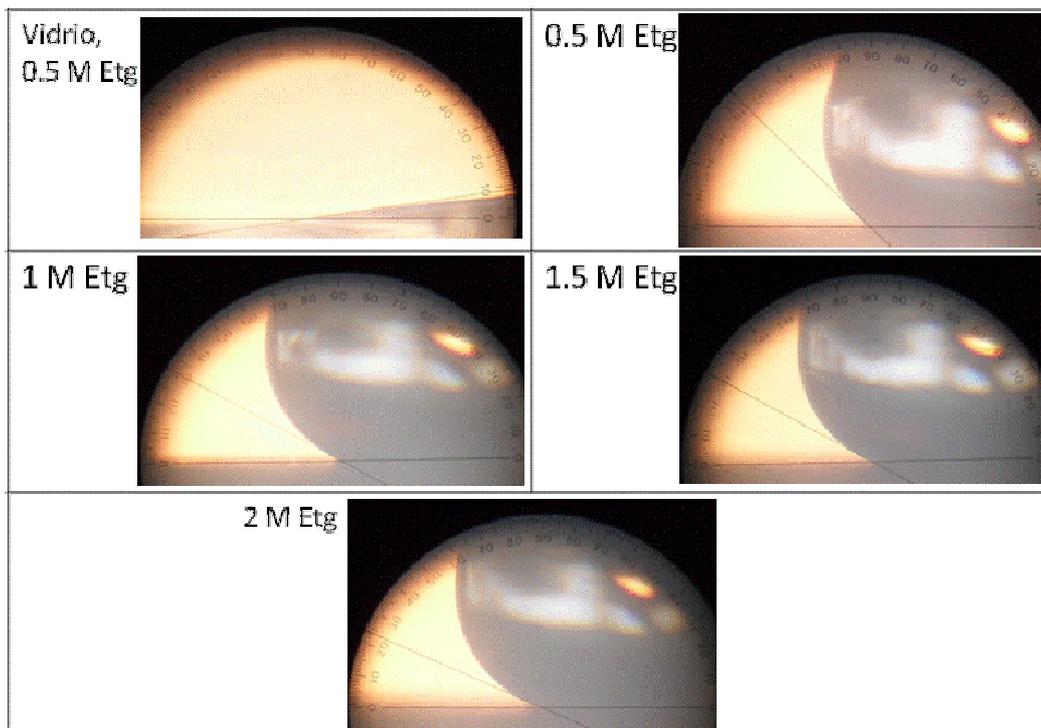


Figura 70. Angulo de contacto en el catalizador Pt₈₀W₂₀/C en Etg.

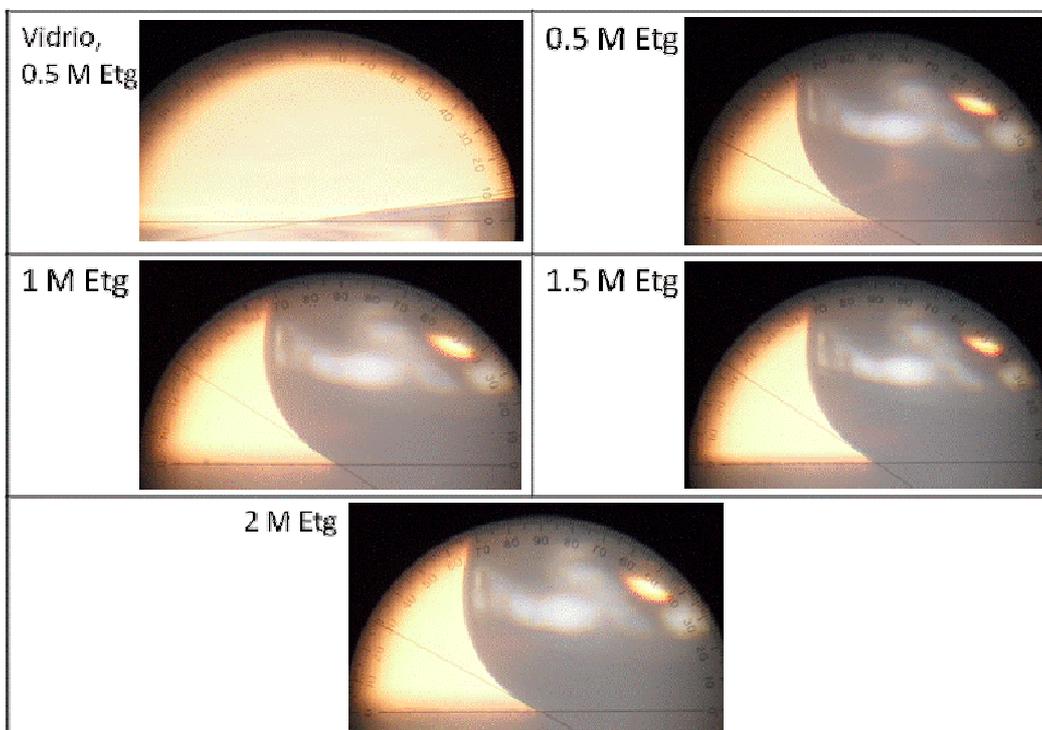


Figura 71. Angulo de contacto en el catalizador Pt₆₇W₃₃/C en Etg.

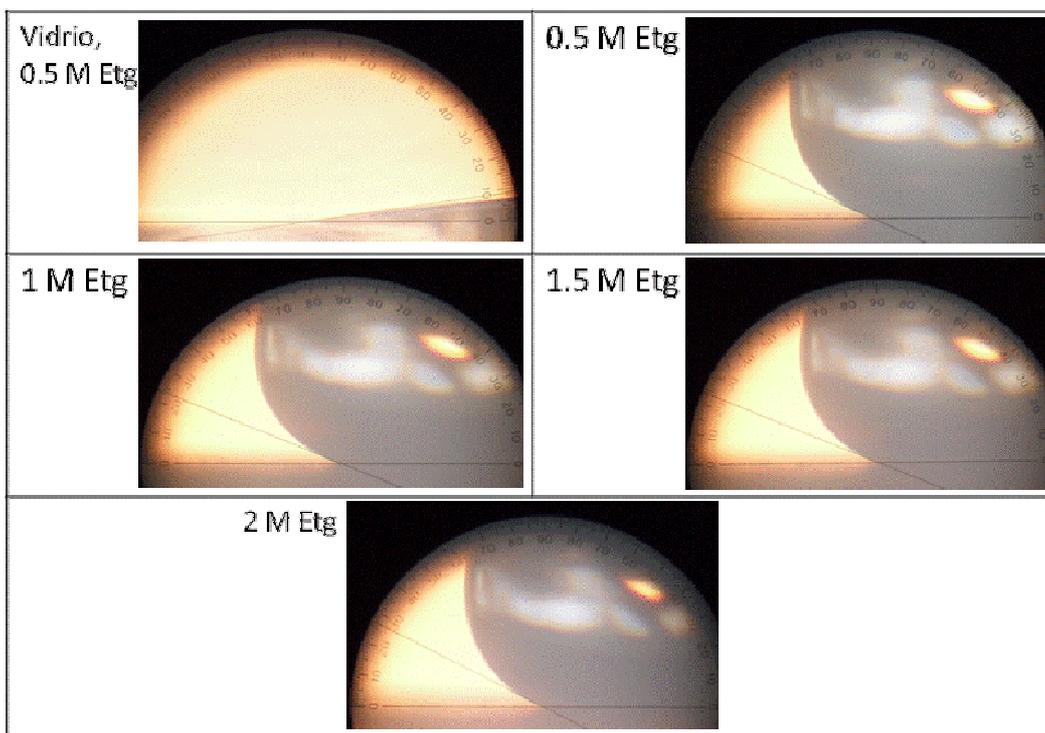


Figura 72. Angulo de contacto en el catalizador Pt₅₀W₅₀/C en Etg.

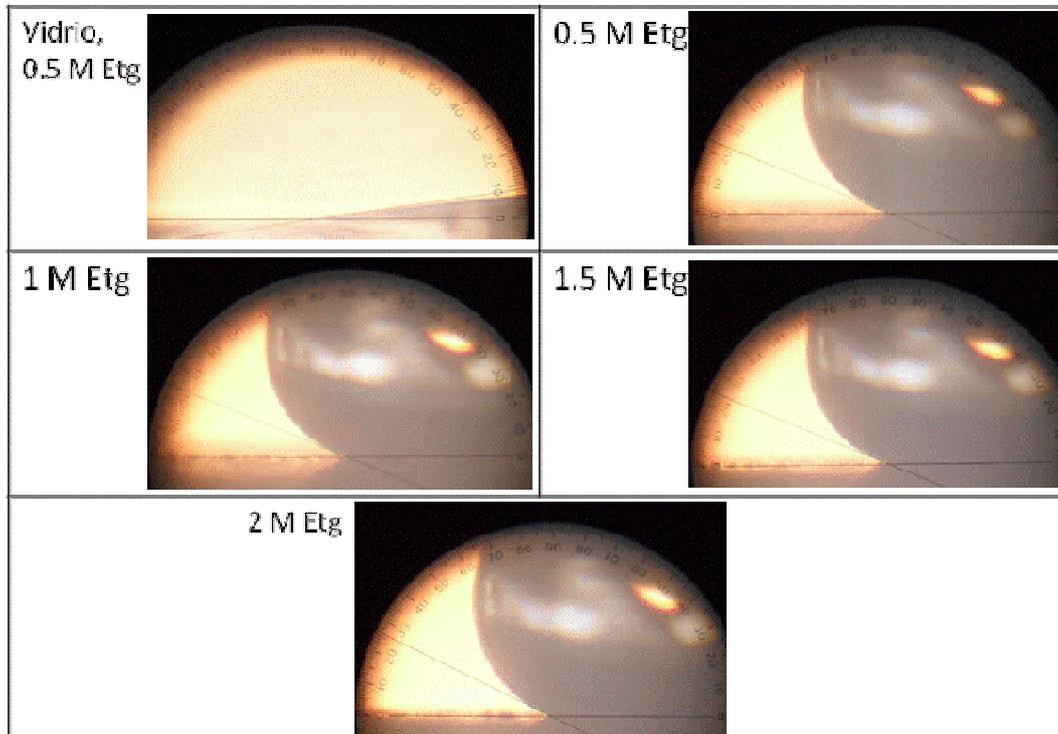


Figura 73. Angulo de contacto en el catalizador W/C en Etg.

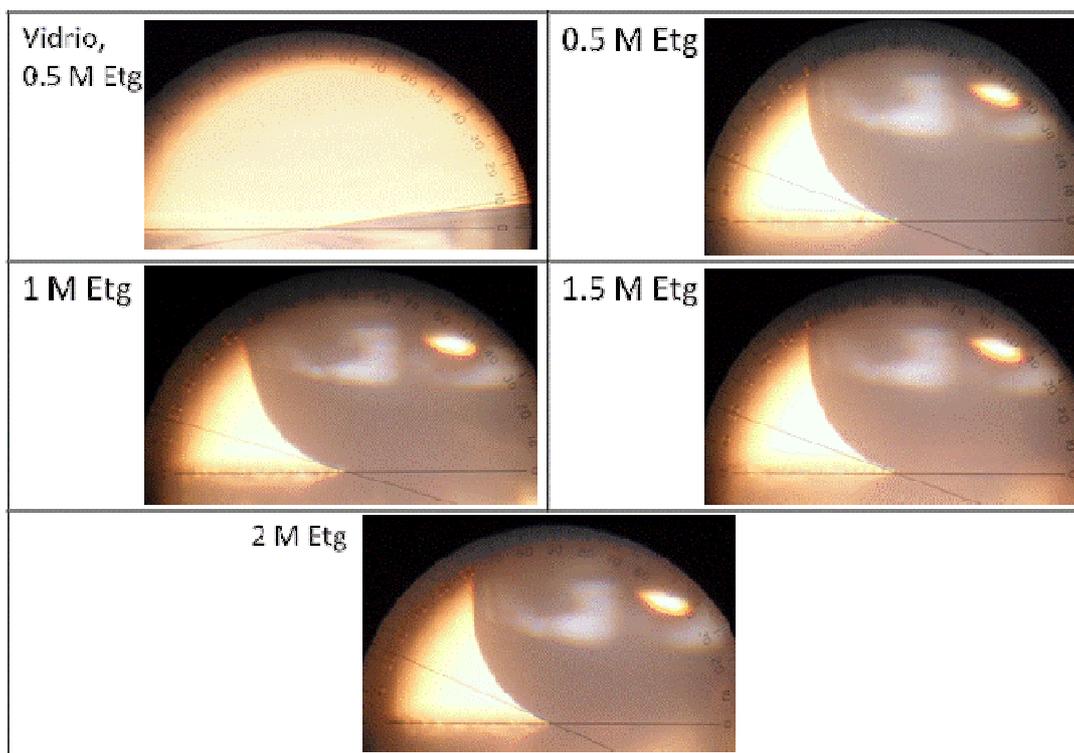


Figura 74. Angulo de contacto en la muestra de Carbón-Nafion en Etg.

A.4. Voltamperometrías Cíclicas a Distinta Rapidez de Barrido.

En esta anexo, se mostraran las VC's a distintas velocidades de barrido, en todos los catalizadores sintetizados, Pt/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₆₇W₃₃/C y Pt₅₀W₅₀/C a bajas velocidades (5, 10, 20, 30, 50, 75 y 100 mV/s) y altas velocidades (100, 250, 500 y 1000 mV/s), en distintas concentraciones de EtOH y Etg. Para el caso del catalizador Pt/C, únicamente se mostraran los resultados para altas velocidades, ya que los resultados a bajas velocidades ya fueron mostrados en el Capitulo 3. La VC roja, corresponde al primer barrido, ya sea 5 mV/s o 100 mV/s, para bajas y altas velocidades respectivamente.

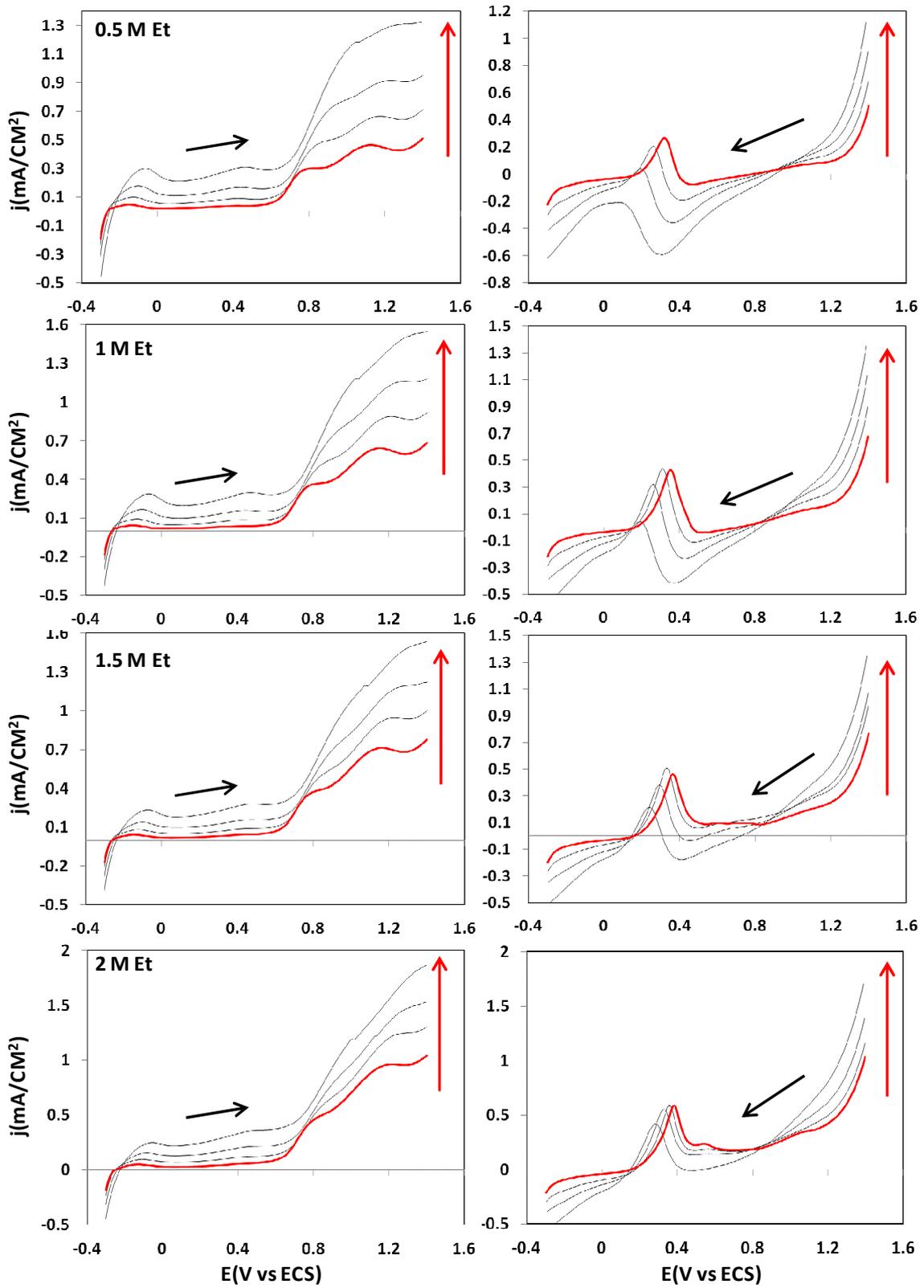


Figura 75. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt/C en EtOH.

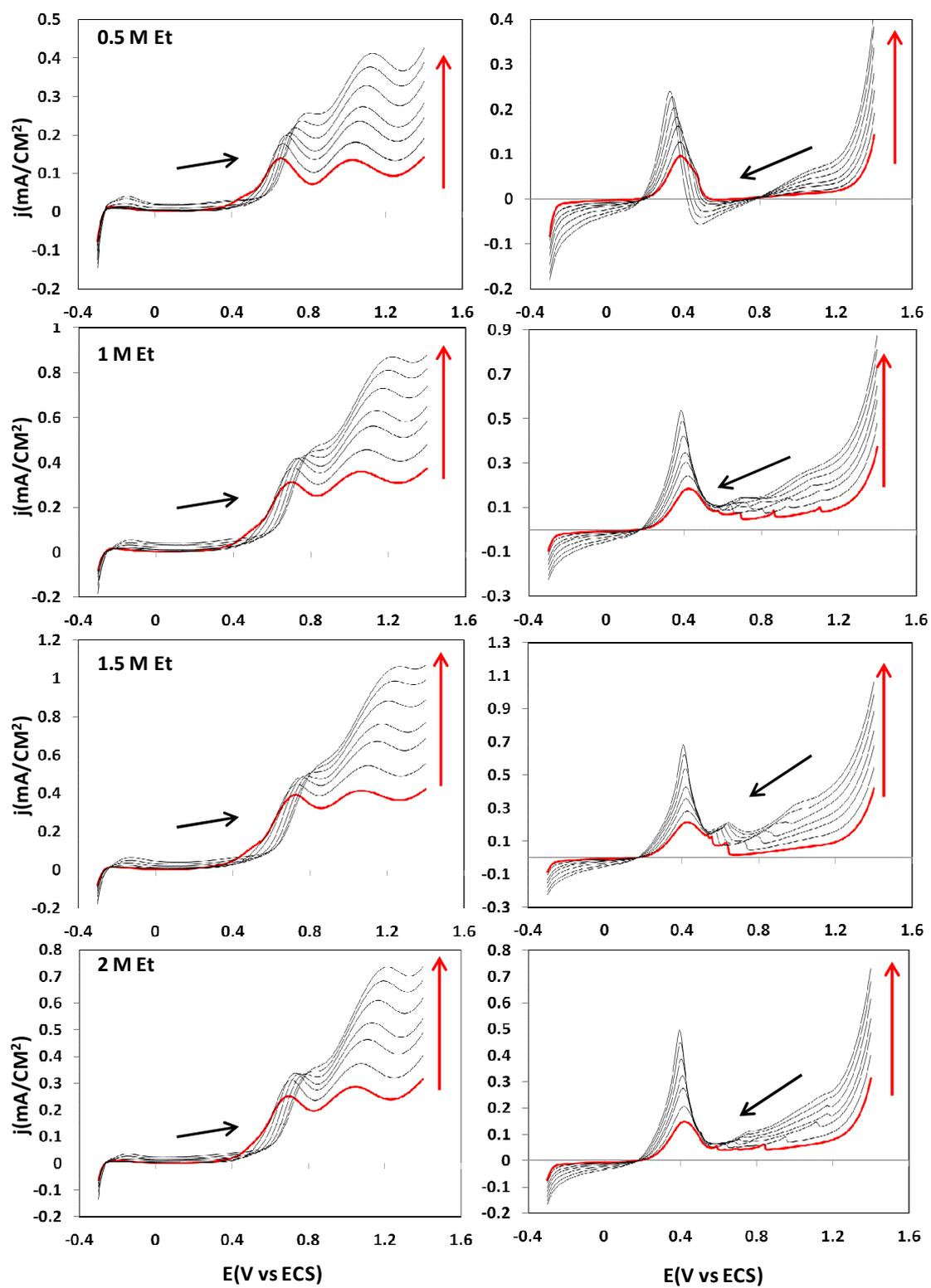


Figura 76. VC's en bajas velocidades de barrido para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C en EtOH.

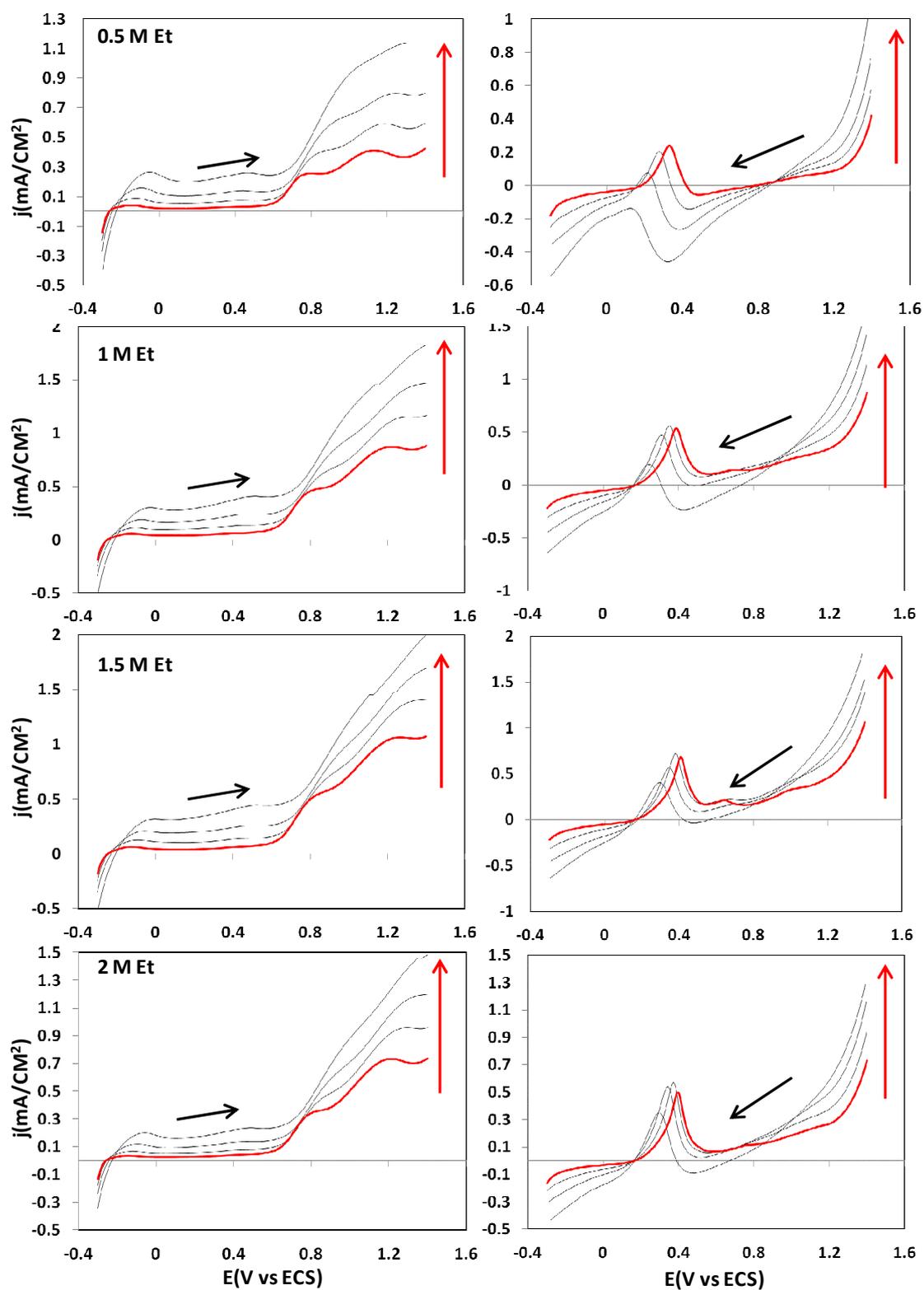


Figura 77. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C en EtOH.

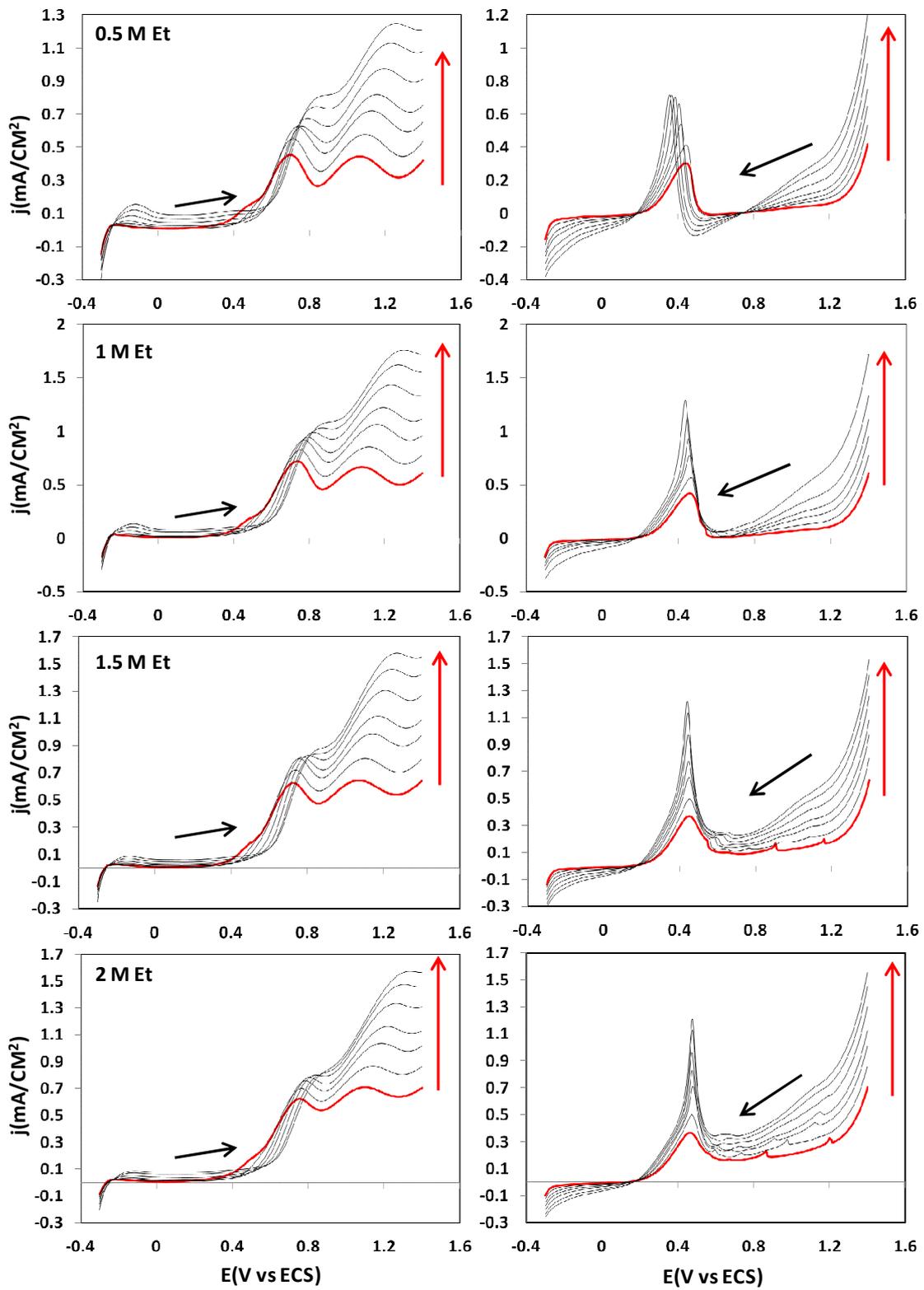


Figura 78. VC's en bajas velocidades de barrido para el catalizador Pt₆₇W₃₃/C en EtOH.

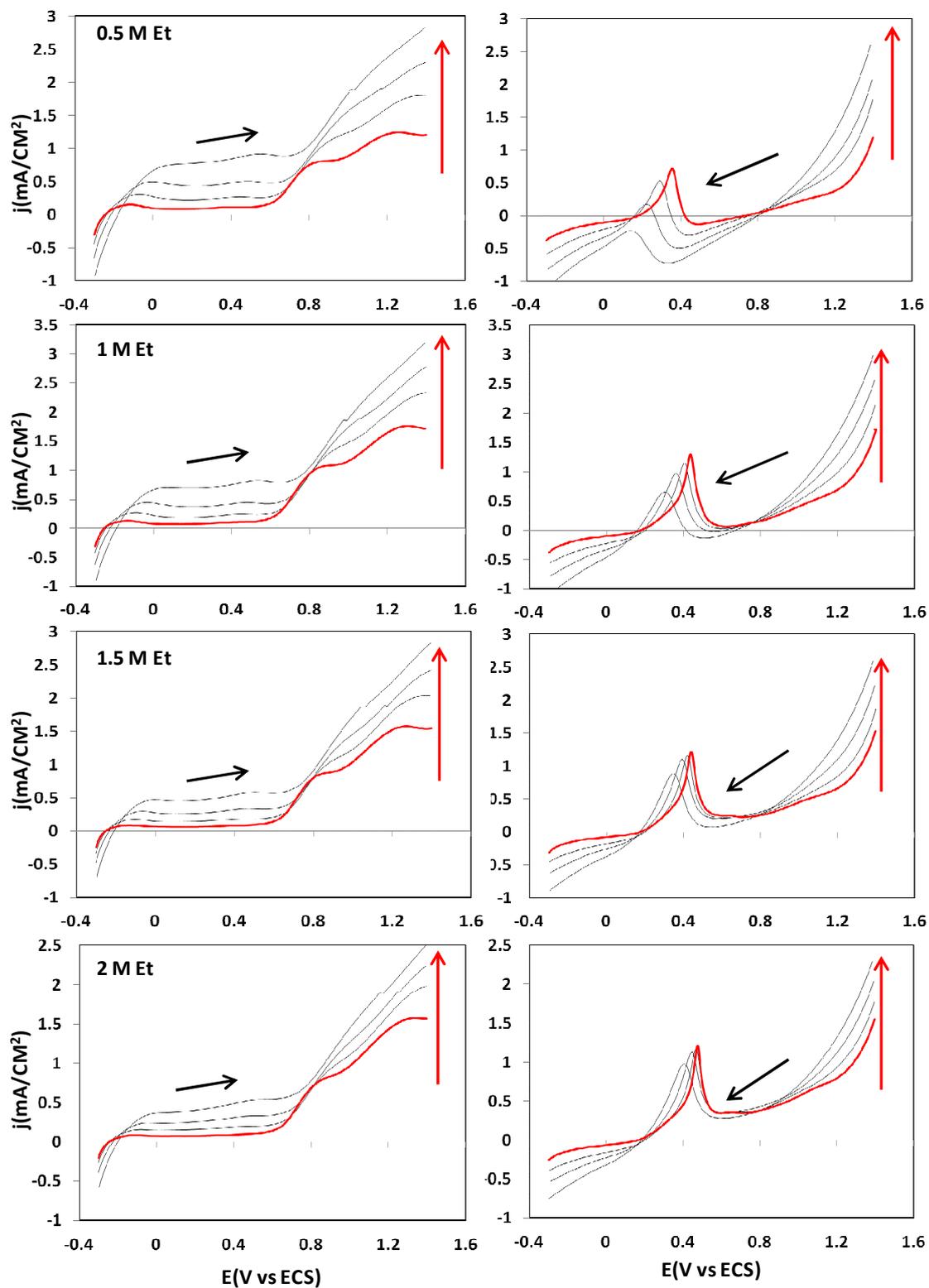


Figura 79. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador $\text{Pt}_{67}\text{W}_{33}/\text{C}$ en EtOH.

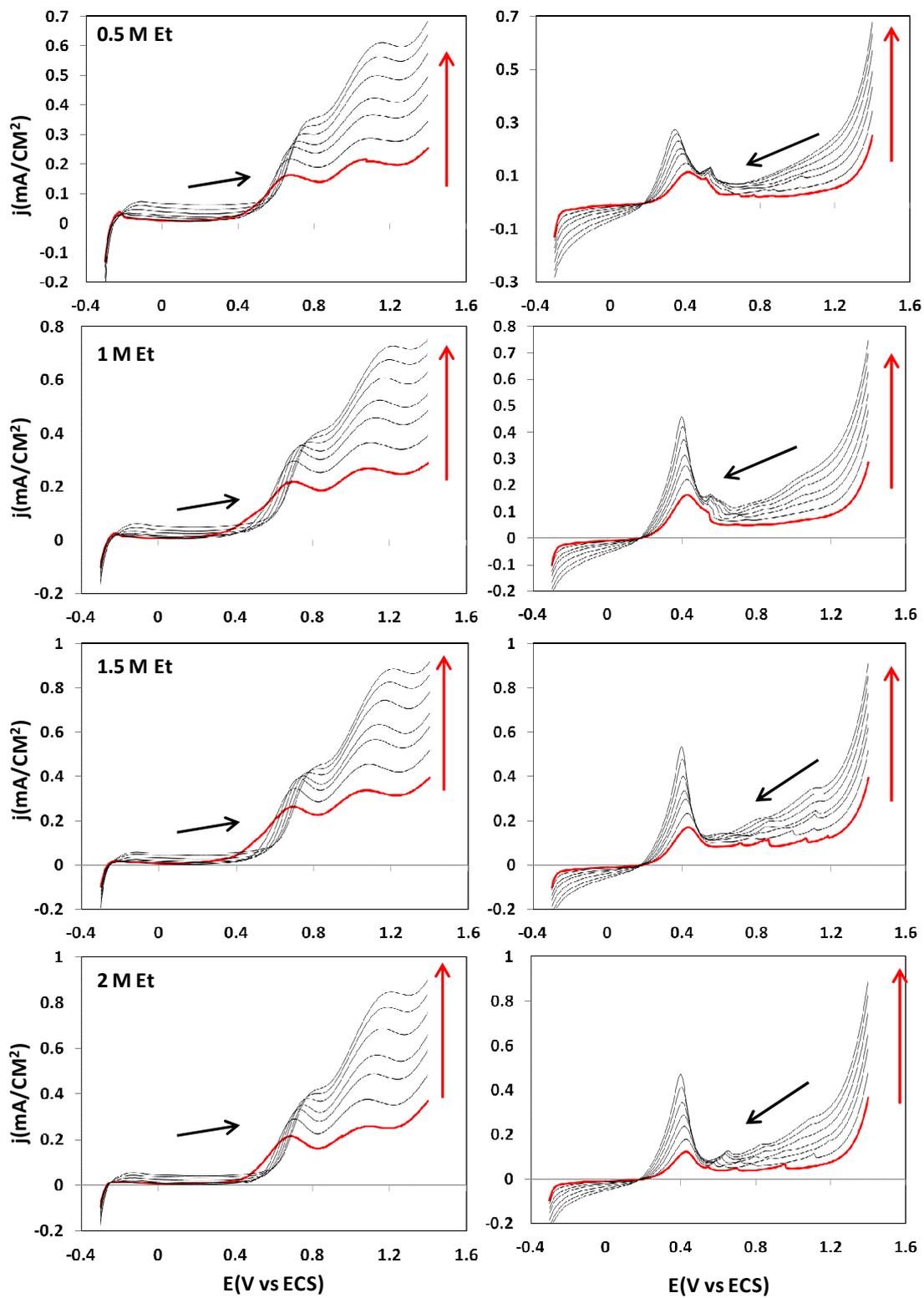


Figura 80. VC's en bajas velocidades de barrido para el catalizador Pt₅₀W₅₀/C en EtOH.

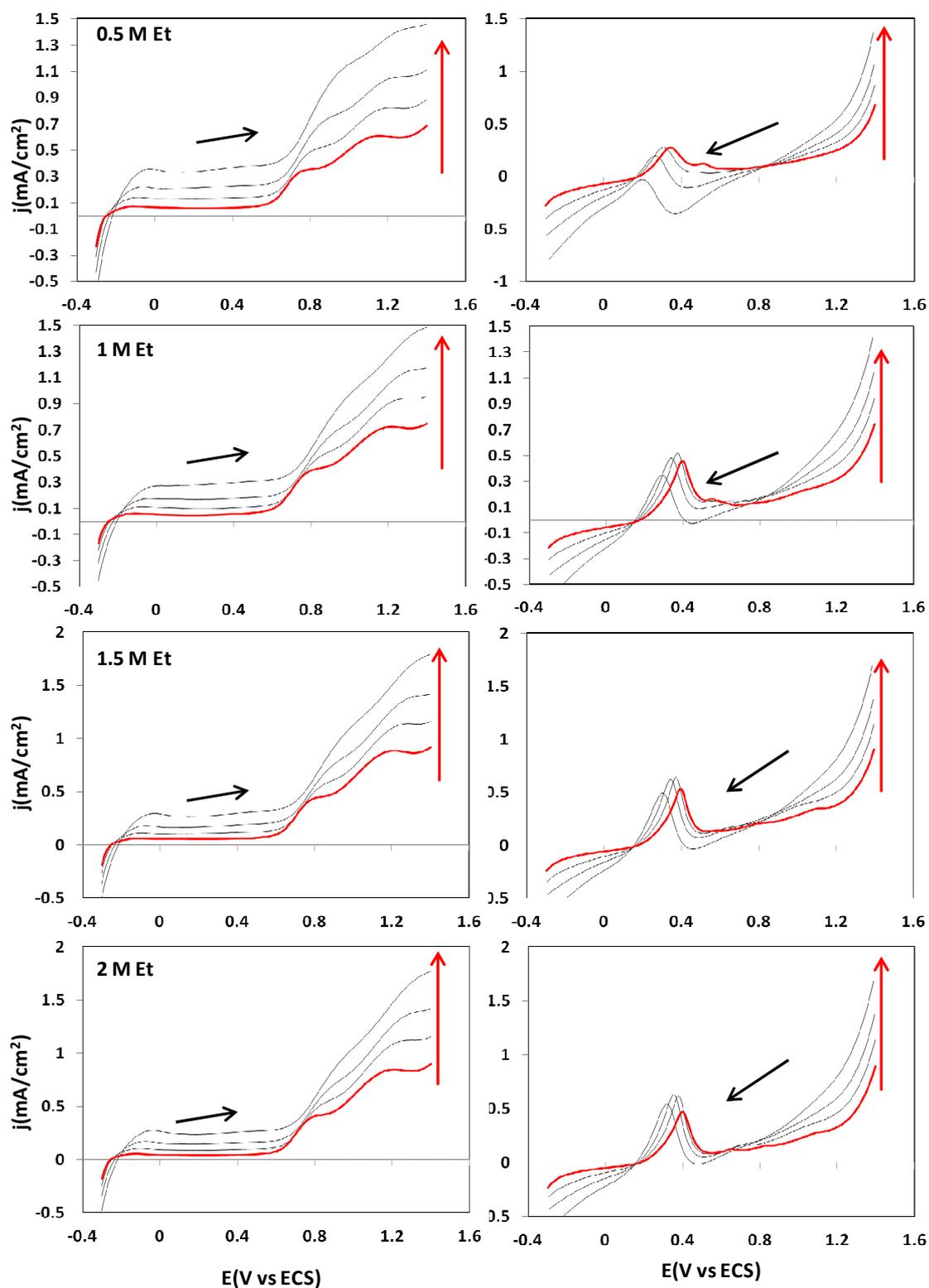


Figura 81. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt₅₀W₅₀/C en EtOH.

Los resultados para la Voltamperometría Cíclica en la oxidación de Etg se muestran a continuación.

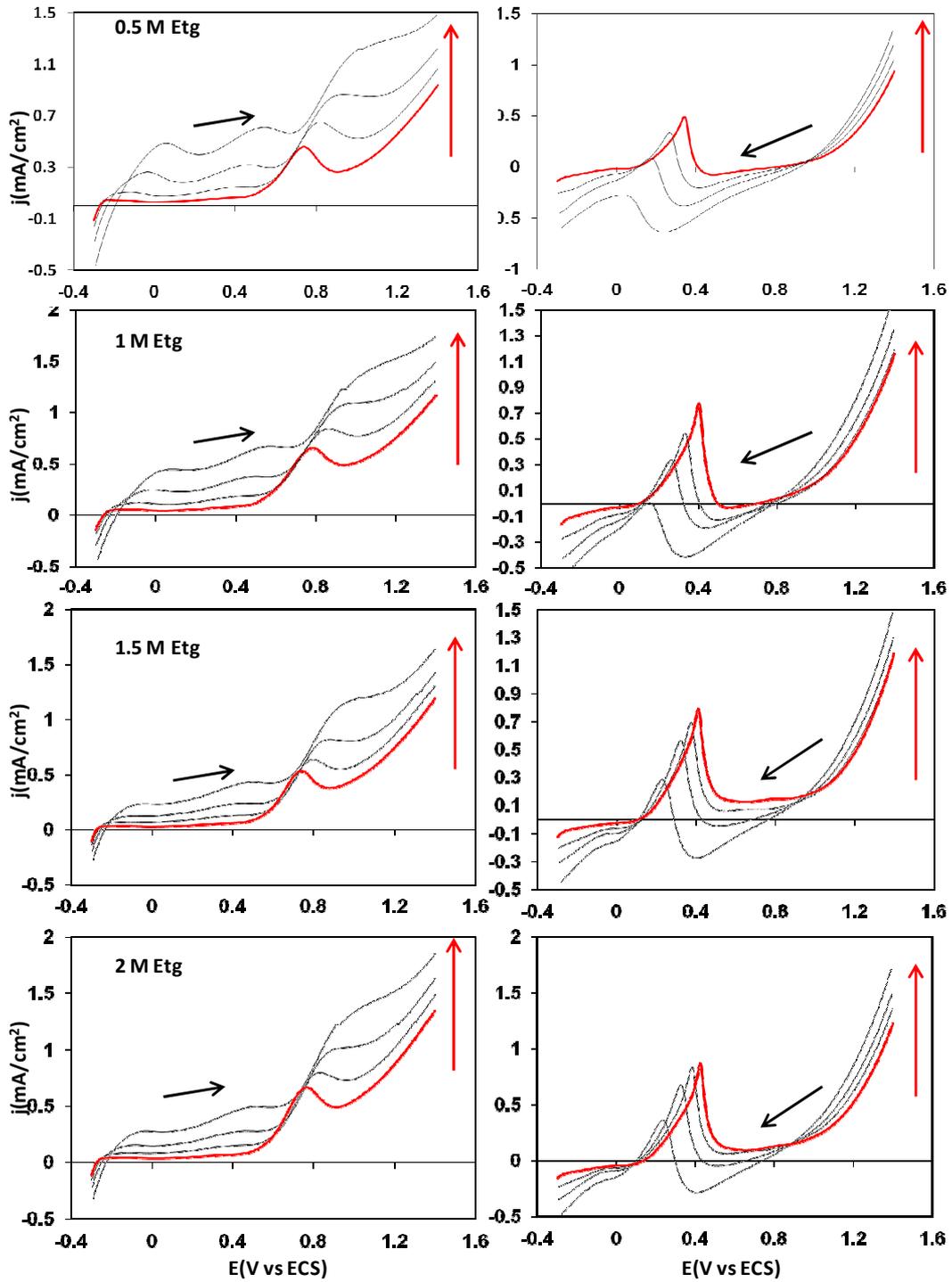


Figura 82. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt/C en Etg.

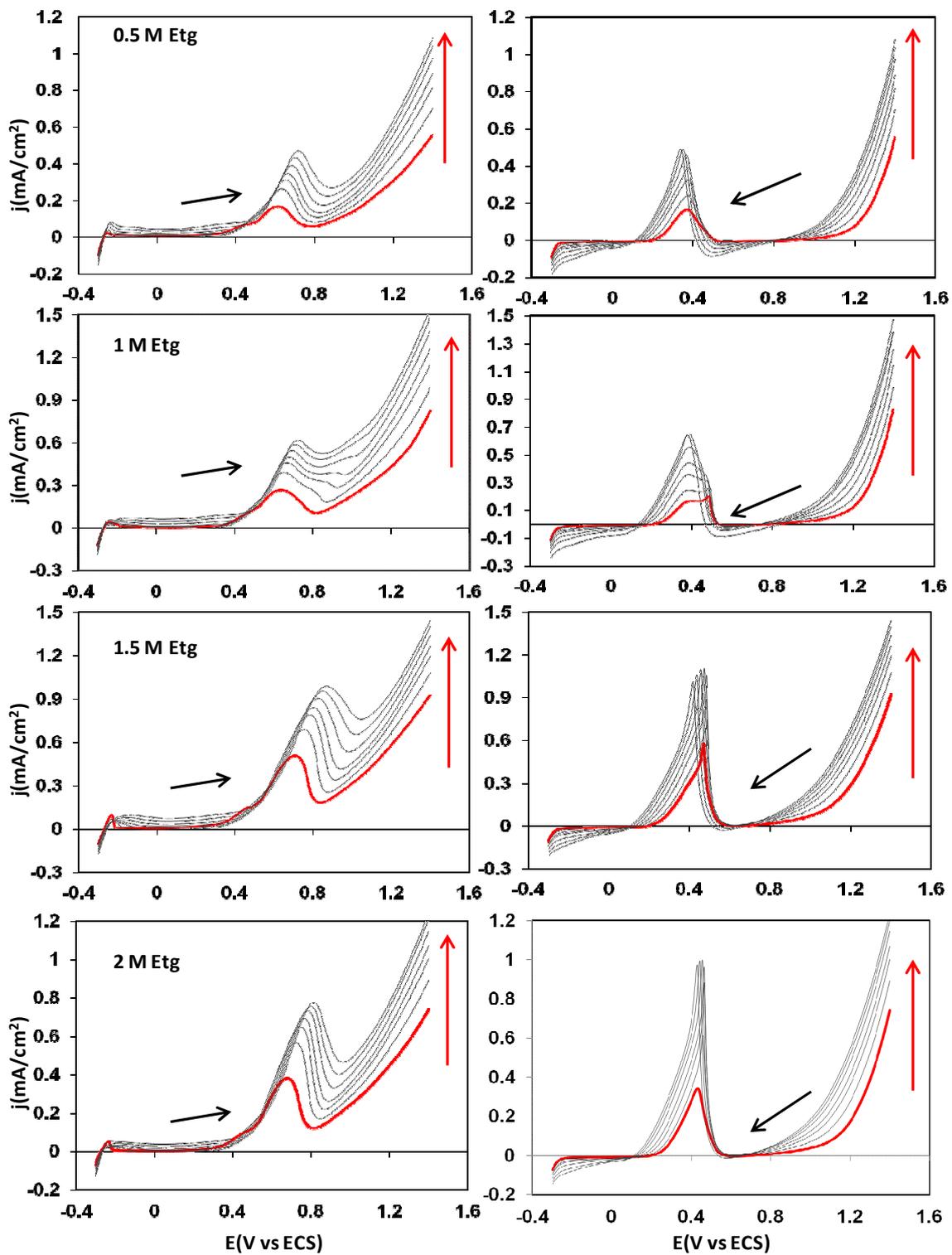


Figura 83. VC's en bajas velocidades de barrido para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C en Etg.

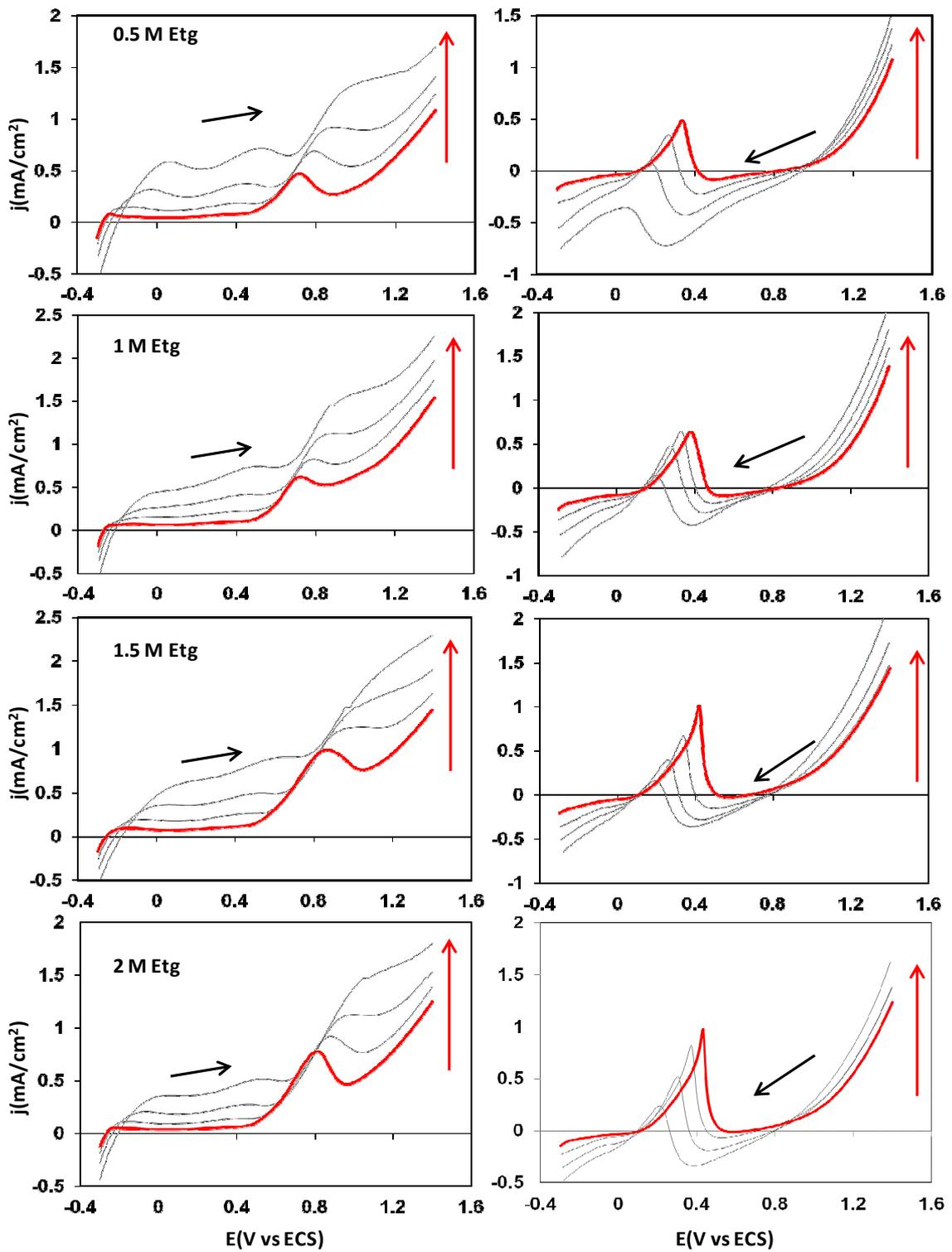


Figura 84. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt₈₀W₂₀/C en Etg.

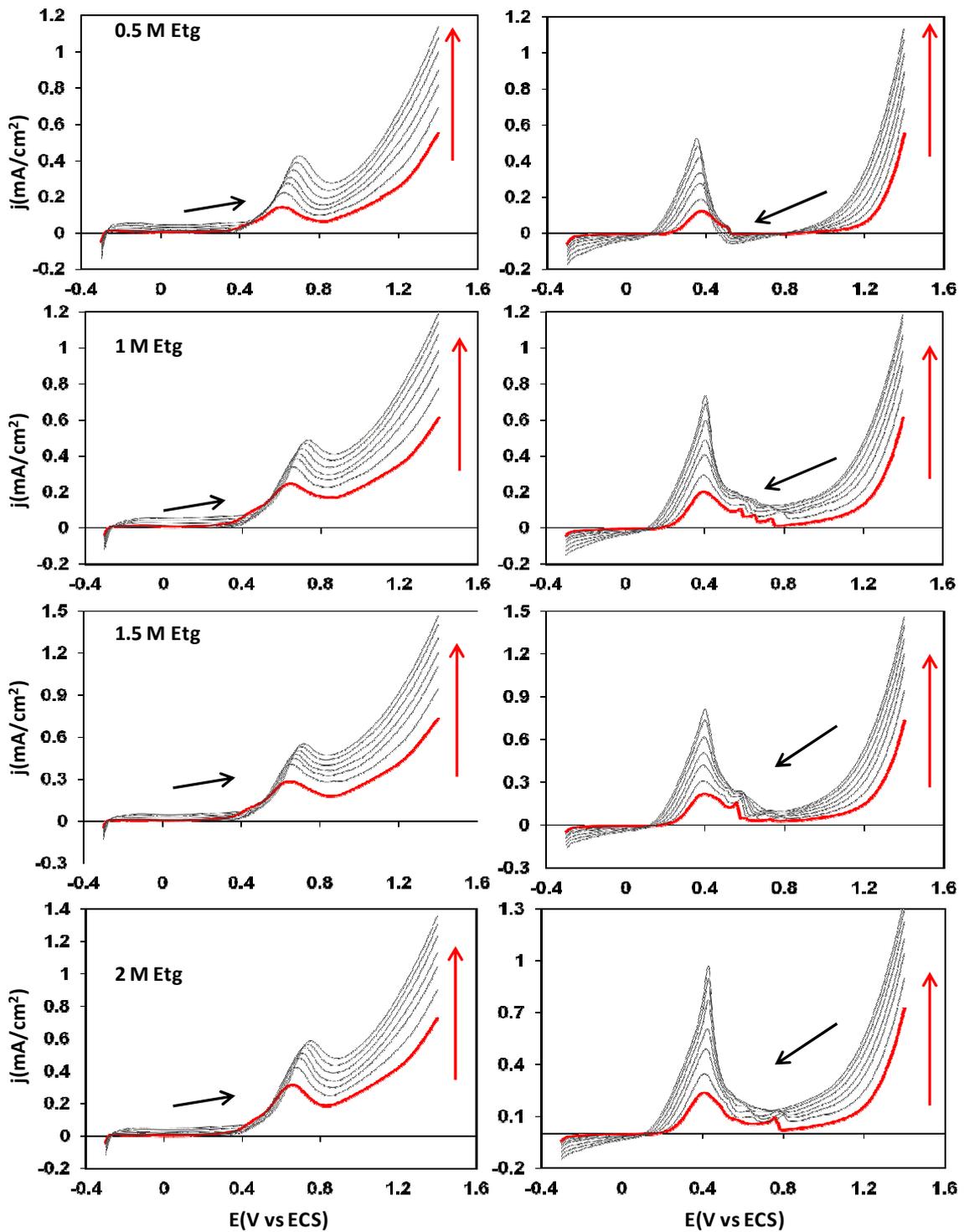


Figura 85. VC's en bajas velocidades de barrido para el catalizador Pt₆₇W₃₃/C en Etg.

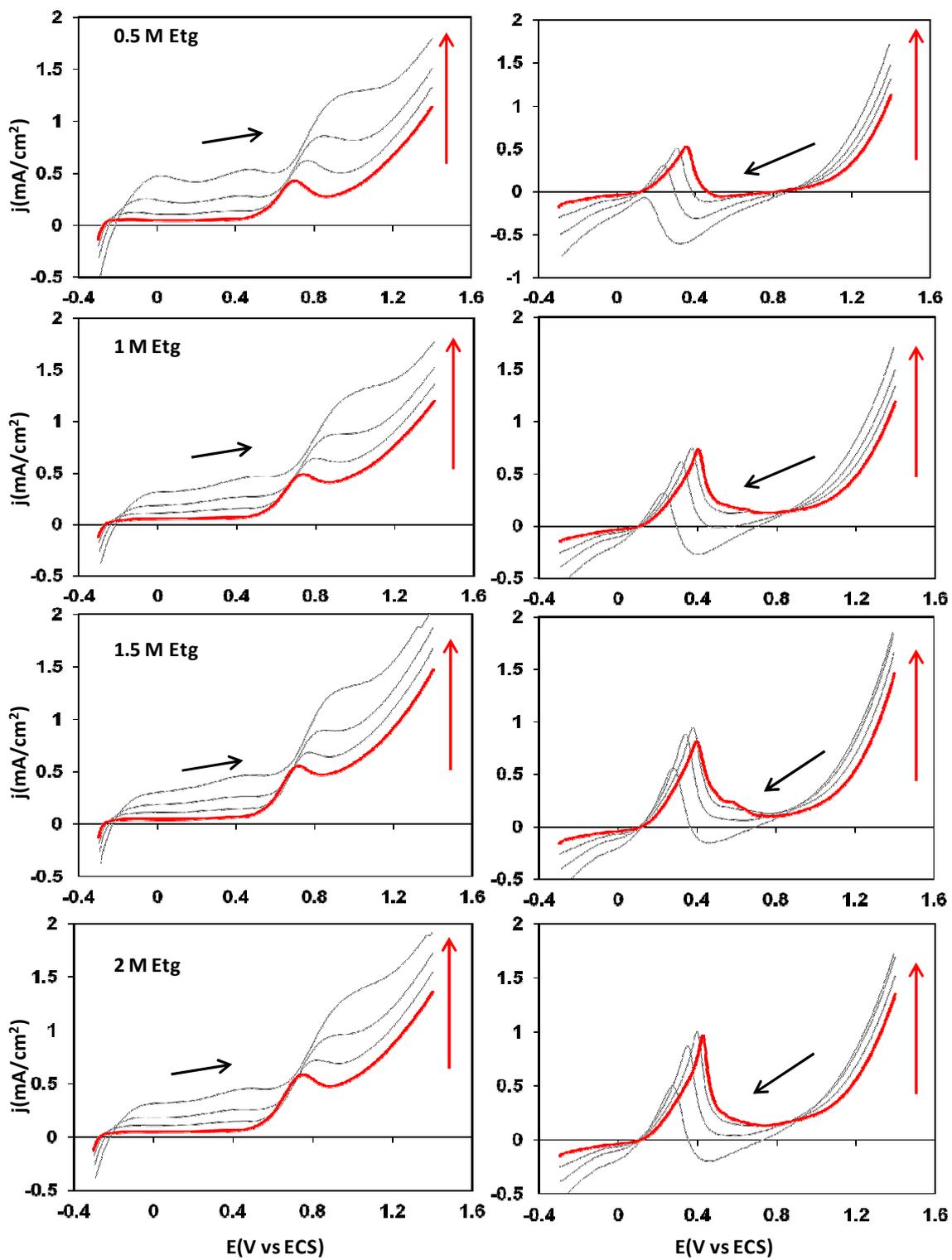


Figura 86. VC 's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt₆₇W₃₃/C en Etg.

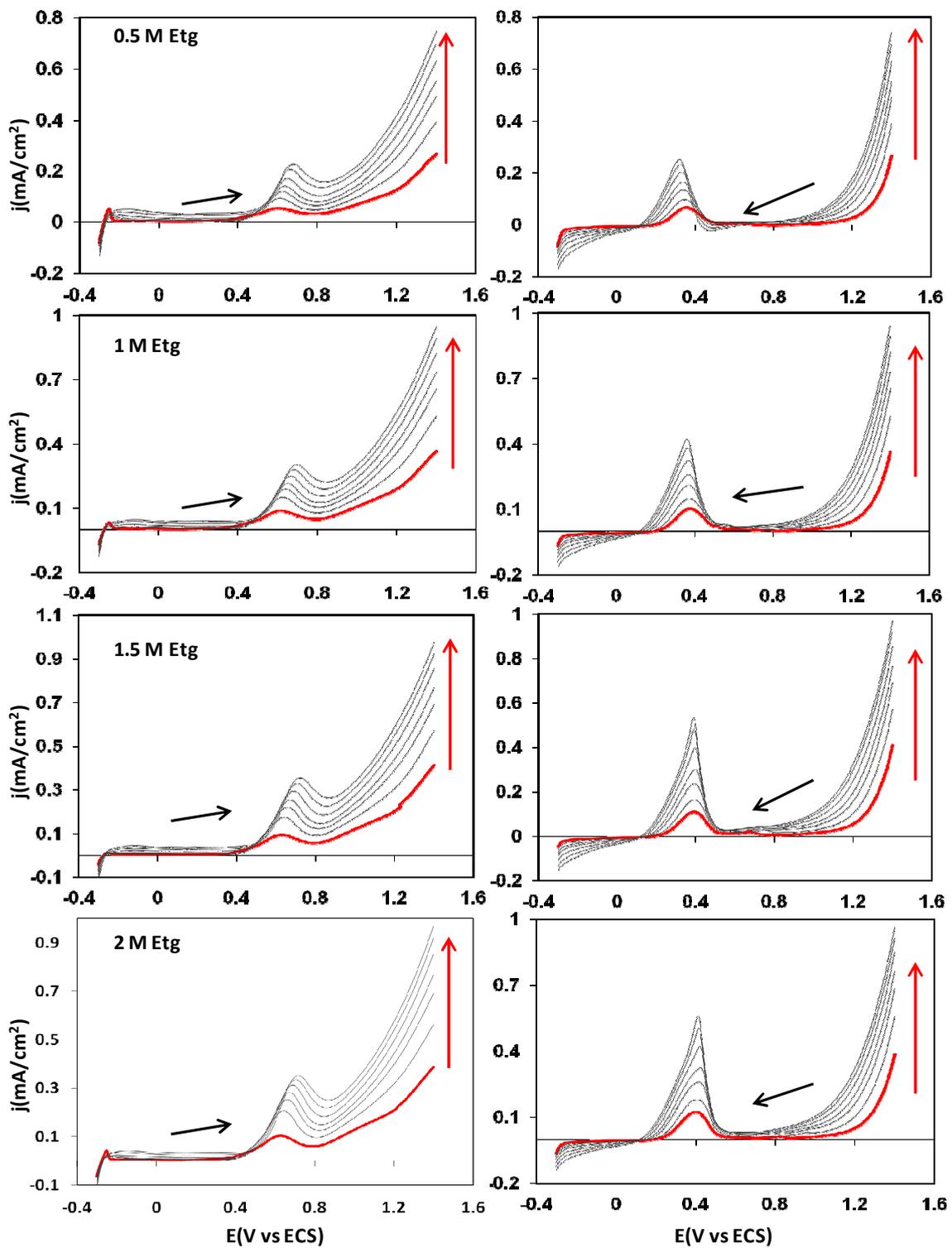


Figura 87. VC's en bajas velocidades de barrido para el catalizador Pt₅₀W₅₀/C en Etg.

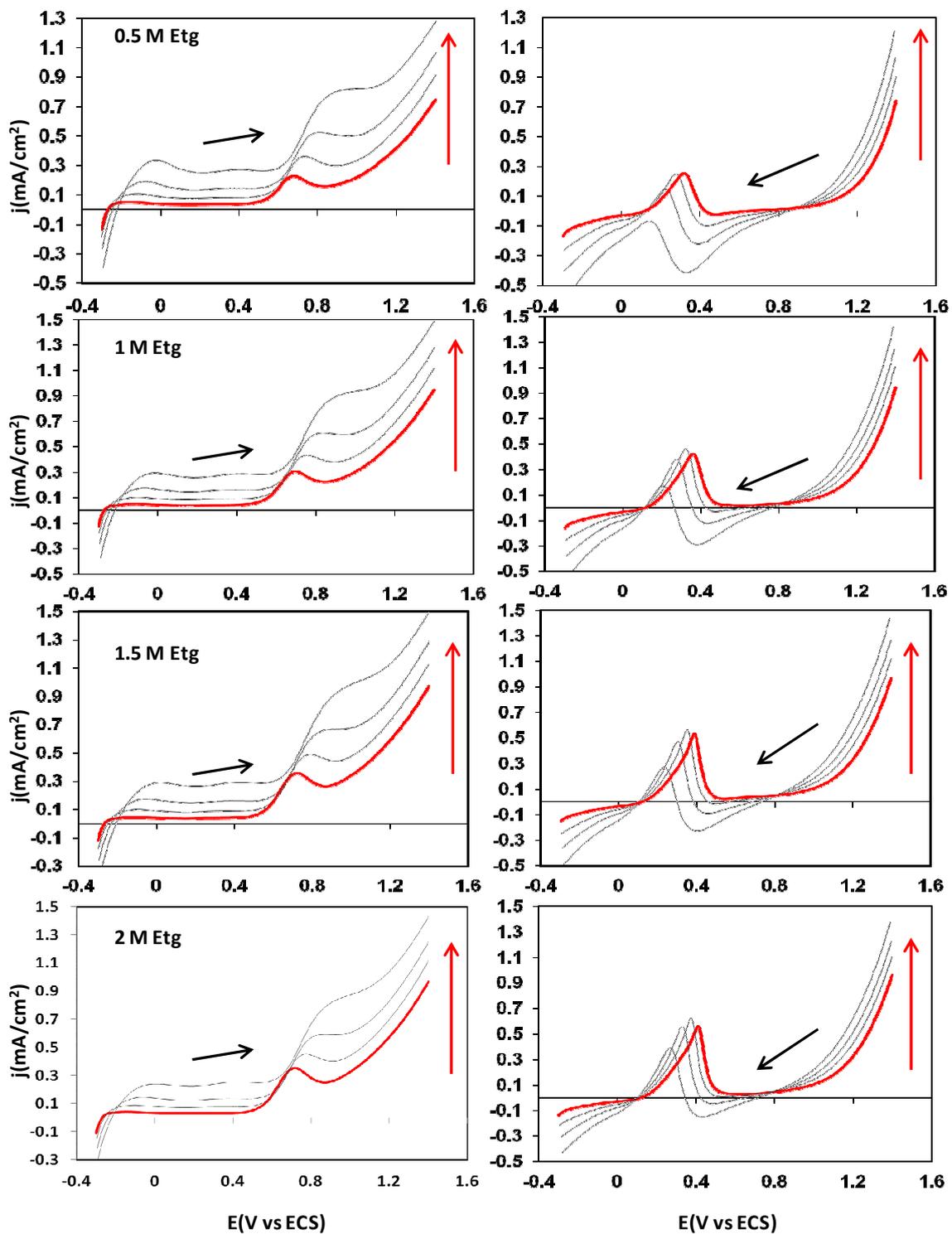


Figura 88. VC's en altas velocidades de barrido para el catalizador Pt₅₀W₅₀/C en Etg.

A. 5. Estabilidad de los catalizadores Pt_x-W_y/C .

La estabilidad de los catalizadores fue medida realizando 100 ciclos continuos de VC en distintas concentraciones de cada combustible probado, los resultados se muestran a continuación para los catalizadores $Pt_{80}W_{20}/C$, $Pt_{67}W_{33}/C$, $Pt_{50}W_{50}/C$ en EtOH y Etg respectivamente.

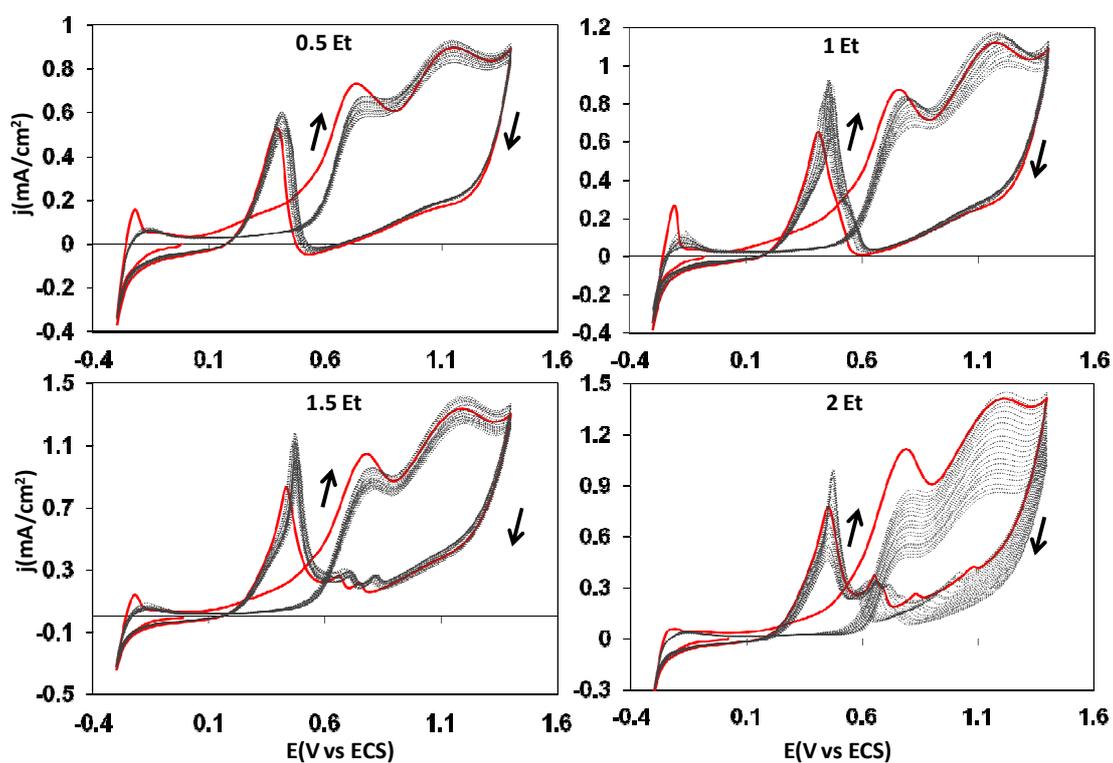


Figura 89. 100 ciclos de VC, en EtOH en el catalizador $Pt_{80}W_{20}/C$.

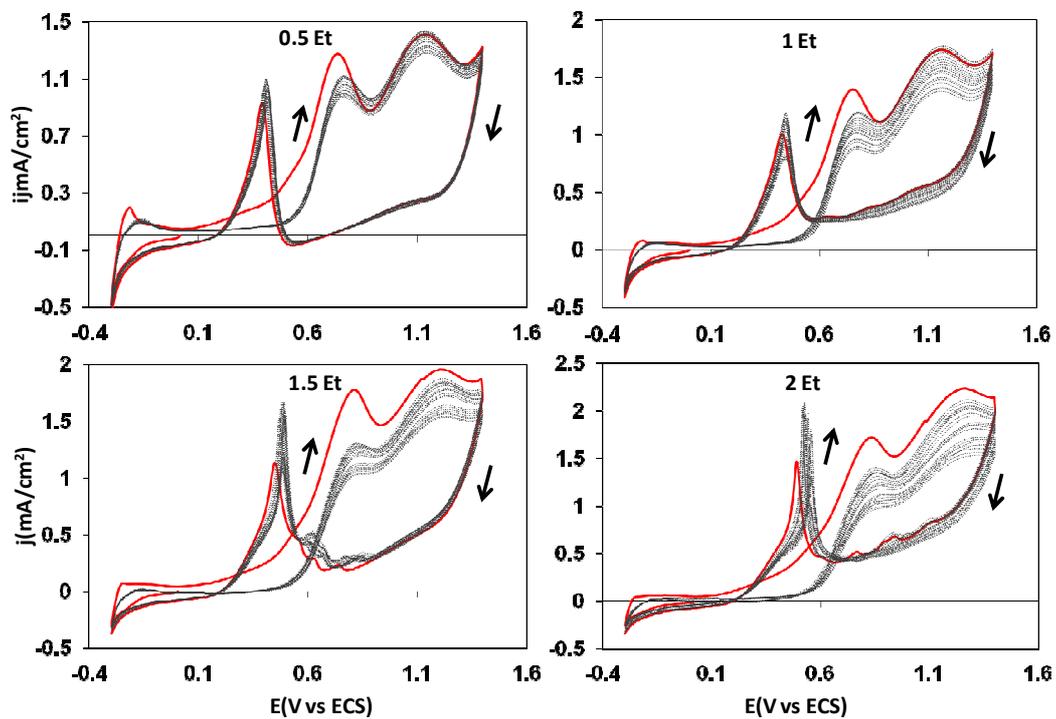


Figura 90. 100 ciclos de VC, en EtOH en el catalizador $Pt_{67}W_{33}/C$.

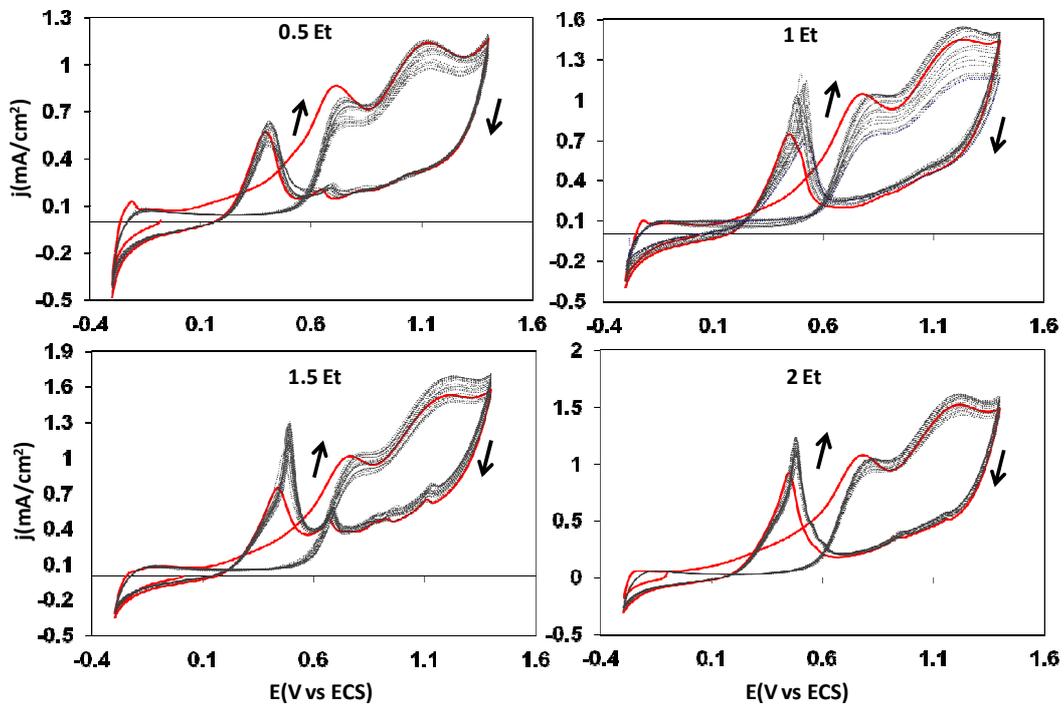


Figura 91. 100 ciclos de VC, en EtOH en el catalizador $Pt_{50}W_{50}/C$.

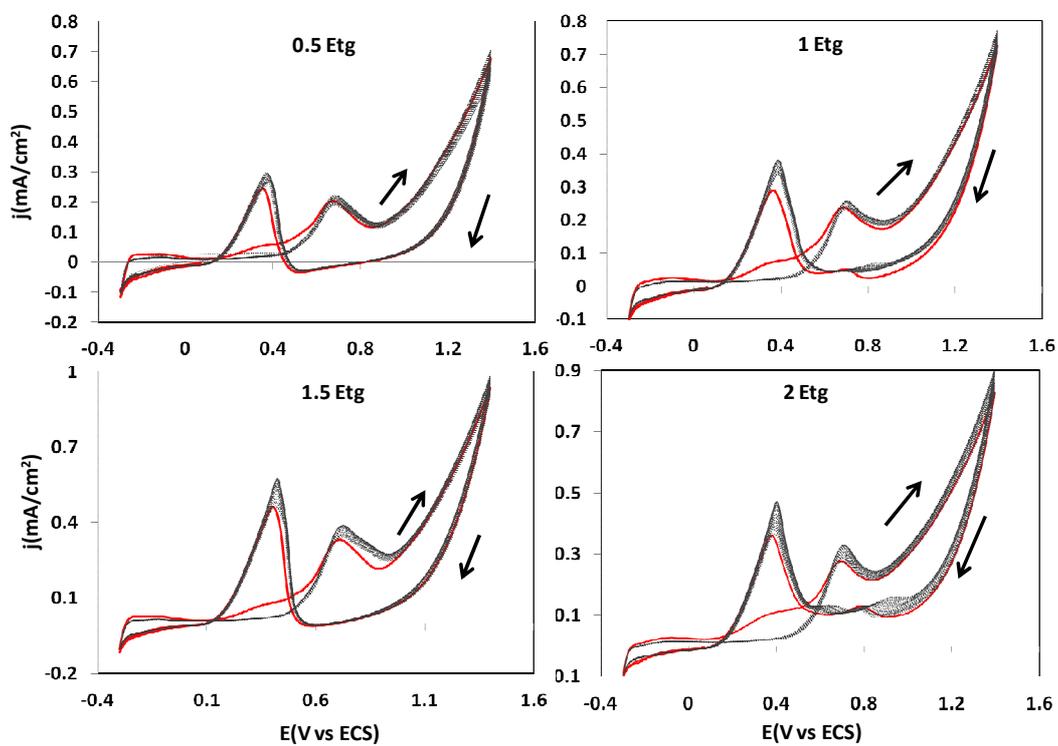


Figura 92. 100 ciclos de VC, en Etg en el catalizador Pt₈₀W₂₀/C.

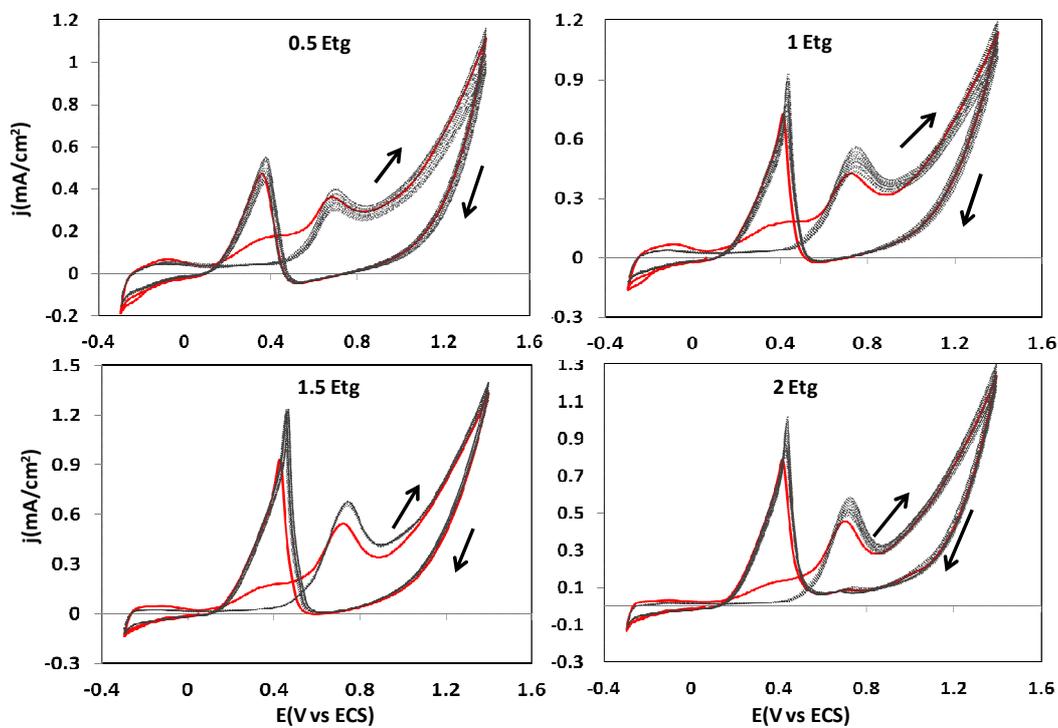


Figura 93. 100 ciclos de VC, en Etg en el catalizador Pt₆₇W₃₃/C.

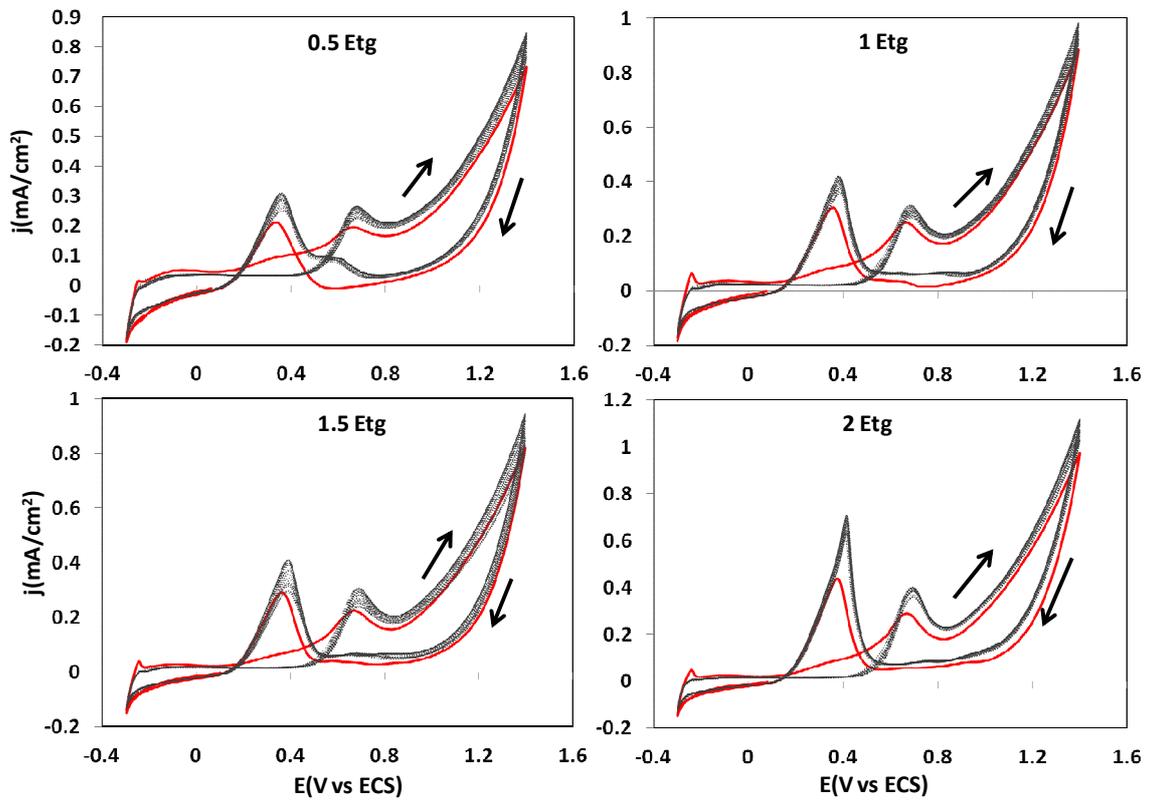


Figura 94. 100 ciclos de VC, en Etg en el catalizador Pt₅₀W₅₀/C.