



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES TRI-METÁLICOS Pt-Ru-Mo
SOPORTADOS EN CARBÓN PARA LA REACCIÓN
DE OXIDACIÓN DE METANOL EN MEDIO ÁCIDO.**

**TESIS QUE PRESENTA LA:
Q. Yara del Carmen Márquez Navarro.**

**Para obtener el grado de
Doctorado en Ciencias
(Química)**

Asesor:

Dra. Laura Galicia Luis.

**Departamento de Química. Área de Electroquímica
Unidad Iztapalapa.
División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

AGRADECIMIENTOS

Al **CONACYT**, por la beca económica otorgada para la realización de los estudios de Posgrado.

A la **UAM-Iztapalapa**, por abrirme sus puertas y darme la oportunidad para realizar los estudios de Posgrado.

A **Victor Hugo Lara** de la **UAM-Iztapalapa Depto. de Química** por la ayuda otorgada en los estudios de Espectroscopia de rayos-X.

Al Departamento de Química, **Área de Electroquímica** por brindarme un lugar para el desarrollo de este trabajo.

A mi asesora, **Dra. Laura Galicia Luis**, por toda su paciencia y por sus sabias aportaciones en la realización de este trabajo. Gracias por todo su apoyo.

Al comité del Jurado: **Dra. Laura Galicia Luis, Dra. Elsa M. Arce Estrada, Dr. Omar Solorza Feria, Dr. Fransisco Javier Tzompanzi M. y Dr. Manuel Eduardo Polomar P.** Por el tiempo que dedicaron en la revisión y por sus sugerencias para mejorar este trabajo de tesis.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar este trabajo especialmente a una personita que me ha acompañado todo el tiempo, en esta etapa de mi carrera. A mi Hijo **José Juan Moreno Márquez** con todo mi cariño.

A **José Antonio Moreno Razo**, porque has compartido conmigo los momentos importantes desde que nos conocimos, por todo tu apoyo y comprensión . Te amo.

A mi madre: **Irma Navarro Bello**, con todo mi cariño, por darme el mejor ejemplo de vida, y porque siempre me ha apoyado, por su amor y confianza.

A mis hermanos **Alma Esperanza y Carlos Enrique**, por el apoyo que he recibido de ustedes y porque creen en mi. Los quiero mucho. También a **Reyna e Israel** por ser parte de nuestra familia. Y a mis pequeños sobrinos **Carlos, Enrique, María Fernanda y a mi sobrinita** que pronto estará en nuestros brazos. Los quiero mucho.

A **Mauro Castro Castro**, una gran persona, que me abrió las puertas de su hogar y que desde un principio me brindo un gran apoyo y confianza. Gracias.

A mis amigas **María Luisa Lozano y Dora Patricia Nava**, por brindarme su amistad incondicional. Y a mis amigas y amigos de la sección de Electroquímica por todos los momentos tan lindos.

ÍNDICE

Abreviaturas	VI
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tablas	XIII
Resumen	XV

Capítulo I

Introducción	1
Hipótesis	5
Objetivo General	5
Objetivos Particulares	6

Capítulo II

Antecedentes	9
II.1 Celdas de Combustible	10
II.1.1. Tipos de Celdas de Combustible y sus Aplicaciones	12
II.1.2. Ventajas y desventajas de las celdas de combustible	15
II.2. Celdas de combustible de metanol directo (CCMD).	16
II.2.1. Mecanismo de la oxidación anódica del metanol sobre electrodo de platino.	18
II.2.2. Oxidación de metanol sobre sistemas bi-metálicos.	24
II.2.3. Oxidación de metanol sobre sistemas tri-metálicos.	26
II.3. Síntesis de catalizadores.	30
II.3.1 Catalizadores soportados en carbón.	30
II.3.1.1 Papel del carbón como soporte.	31
II.3.2. Métodos de síntesis.	31
II.3.2.1. Método Coloidal.	32
II.3.2.2. Método por microemulsión.	33
II.3.2.3. Método de impregnación.	34

II.4. Bibliografía	37
Capítulo III	
Metodología	44
III.1. Síntesis de catalizadores mono-metálicos.	45
III.2. Síntesis de catalizadores bi-metálicos.	46
III.3. Síntesis de catalizadores tri-metálicos.	47
III.3.1. Síntesis de catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C por el método de impregnación.	47
III.3.2. Síntesis de catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C por el método de co-impregnación.	48
III.4. Caracterización de catalizadores mono, bi y tri-metálicos.	49
III.4.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR).	49
III.4.2. Difracción de rayos-X.	50
III.4.3. Microscopia Electrónica de Transmisión y de Barrido (TEM) y (SEM).	52
III.4.4. Desorción a Temperatura Programada de H ₂ (TPD).	53
.4.4.1. Dispersión.	54
III.4.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS).	54
III.4.6. Caracterización Electroquímica.	55
III.4.6.1. Preparación de electrodos de trabajo.	55
III.4.6.2. Montaje electroquímico.	56
III.4.6.3. Reacción de oxidación de metanol (ROM).	57
III.4.6.3.1. Preparación del electrodo de trabajo.	57
III.4.6.4.2. Montaje Electroquímico para el estudio por EDR.	59
Capítulo IV	
Caracterización	60
IV.1. Análisis por Reducción a Temperatura Programada (TPR).	61
IV.1.1. TPR sobre las sales precursoras mono-metálicas.	61

IV.1.2. TPR de las sales precursoras de los sistemas tri-metálicos sintetizados por los métodos de impregnación y co-impregnación.	65
IV.2. Difracción de rayos X.	68
IV.2.1. Difracción de rayos-X de catalizadores mono-metálicos.	68
IV.2.2. Difracción de rayos-x de catalizadores bi-metálicos.	71
IV.2.3. Difracción de rayos-X de catalizadores tri-metálicos.	73
IV.3. Estudio a partir de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Transmisión (TEM) sobre catalizadores tri-metálicos.	75
IV.3.1. Estudio por SEM sobre catalizadores tri-metálicos.	75
IV.3.2. Estudio por TEM sobre catalizadores tri-metálicos.	77
IV.4. Desorción a Temperatura Programada (TPD).	81
IV.4.1. TPD de los catalizadores mono-metálicos.	81
IV.4.2. TPD de los catalizadores tri-metálicos.	82
IV.5. Análisis por Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X (XPS).	85
IV.5.1. Análisis por XPS sobre los catalizadores tri-metálicos.	85
IV.6. Caracterización por Voltamperometría Cíclica (VC).	94
IV.6.1. Caracterización por VC de los catalizadores mono-metálicos en medio ácido.	95
IV.6.2. Caracterización por VC de los catalizadores bi-metálicos en medio ácido.	98
IV.6.3. Caracterización por VC de los catalizadores tri-metálicos en medio ácido.	101
IV.6.3.1. Capacitancia.	104
IV.7. Conclusiones.	107
IV.8. Bibliografía.	109

Capítulo V

Estudio Voltamperométrico en la oxidación de metanol.	113
V.1. Oxidación de metanol sobre el electrodo mono-metálico de platino soportado en carbón (Pt/C).	114

V.2. Oxidación de metanol sobre electrodos bi-metálicos soportado en carbón.	117
V.2.1.Oxidación de metanol sobre el catalizador bi-metálico Pt-Ru/C (B1/C).	117
V.2.2. Oxidación de metanol sobre el catalizador bi-metálico Pt-Mo/C (B2/C).	122
V.3. Conclusiones.	126
V.4. Oxidación de metanol sobre el catalizador tri-metálicos soportados en carbón.	127
V.4.1 Oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos IM/C y CoIM/C.	127
V.4.2. Oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos previamente calcinados con un flujo de oxígeno a 300 y 500°C (CoIM3/C y CoIM5/C).	130
V.5. Determinación de la tolerancia de los catalizadores tri-metálicos al envenenamiento por CO	136
V.6. Conclusiones.	140
V.7. Bibliografía.	142
Capítulo VI	
Reacción de electrooxidación de metanol.	144
VI.1. Estudio Electroquímico para la ROM.	145
VI.2. Bibliografía.	154
Conclusiones Generales.	155
Perspectivas futuras.	157
Anexo A.	159
Anexo B.	171

Abreviaturas

Å	Amstrong
TPD	Desorción a Temperatura Programada
TPR	Reducción a Temperatura Programada
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
DRX	Difracción de rayos-X
XPS	Espectroscopía de fotoemisión de rayos-X
VC	Voltamperometría Cíclica
CCMIP	Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico
CCA	Celdas de combustible alcalinas
CCAF	Celdas de combustible de ácido fosfórico
CCCF	Celdas de combustible de carbonato fundido
CCOS	Celdas de combustible de óxido sólido
CCMD	Celdas de combustible de metanol directo
DE	Difraccion de Electrones
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
ESS	Electrodo de Sulfato Saturado
EPC	Electrodo de Pasta de Carbono
ROM	Reacción de Oxidación Metanol
EDR	Electrodo de Disco Rotatorio
OCP	Potencial a Circuito Abierto
CH ₃ OH	Metanol
C ₂ H ₅ OH	Etanol
HClO ₄	Acido Clorhídrico
H ₂ PtCl ₆	Hexacloroplatinato
RuCl ₃	Tricloruro de rutenio
MoCO ₆	Hexacarbonilo de molibdeno
PDF	Powder Diffraction File
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standards

nm	Nanómetro
n	Numero de electrones transferidos
F	Constante de Faraday (96485 coulombmol ⁻¹)
θ	ángulo de Bragg
EE	Energía de Enlace (eV)
ΔG°	Energía Libre (kJmol ⁻¹)
E°	Potencial estandar (V)
E°_a	Potencial anódico estándar (V)
E	Potencial (V)
λ	Longitud de onda (nm)
$\bar{d}_{(hkl)}$	Tamaño medio de las partículas (nm)
A	Area geométrica del electrodo (cm ²)
v	Velocidad de barrido (mVs ⁻¹)
f	Velocidad de rotación (rpm)
I	Intensidad (%)
L _{TEM}	Tamaño promedio de partículas
j	Densidad de corriente (μAcm ⁻²)
I _c	Corriente capacitiva (
C _{dl}	Capacitancia de la doble capa (mFcm ⁻²)
i	Corriente (μA)
i _k	Corriente cinética (μA)
i _L	Corriente límite (μA)
i _o	Corriente de intercambio (μAcm ²)
α	Coefficiente de transferencia
b	Pendiente de Tafel (Vdec ⁻¹)

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
II.1	Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de membrana polimérica de intercambio protónico.	12
II.2	Curvas de polarización para la oxidación de 1 M de metanol en 0.1 M de HClO ₄ sobre diferentes electrodos tri-metalicos Pt-Ru-X, registrados después de mantener el potencial por 5min: (--▲--) PAni/Pt-Ru, (●) PAni/Pt-Ru-Mo, (■) PAni/Pt-Ru-Co, (◆) PAni/Pt-Ru-W, (◇) PAni/Pt-Ru-Fe, (×) PAni/Pt-Ru-Ni, (▲) PAni/Pt-Ru-Cu (○)PAni/Pt-Ru-Sn, (◆)PAni/Pt-Ru-Au.	27
II.3	Densidad de corriente para la oxidación de metanol 1 M en 0.1 M de HClO ₄ de varios electrodos registradas después de mantener el potencial por 5 y 30min respectivamente. A 400mV vs. ENH: (a) después de 5min y (b) después de 30min. A 450mV vs. ENH: (c) después de 5min y (d) después de 30 min. (1) PAni/Pt-Ru, (2) PAni/Pt-Ru-Mo, (3) PAni/Pt-Ru-Co, (4) PAni/Pt-Ru-W, (5) PAni/Pt-Ru-Fe, (6) PAni/Pt-Ru-Ni, (7) PAni/Pt-Ru-Cu (8) PAni/Pt-Ru-Sn, (9) PAni/Pt-Ru-Au.	28
III.1	Rejilla de cobre utilizada para la adhesión de las partículas de las muestras en el estudio por TEM.	52
III.2	Electrodo de pasta de carbón (EPC) empleado como electrodo de trabajo.	56
III.3	Celda Electroquímica convencional de tres electrodos: Electrodo de referencia (ESS), electrodo auxiliar (barra de grafito) y Electrodo de trabajo (mezcla del material catalítico y Nujol en una relacion 1:1).	57
III.4	Electrodo de trabajo para el análisis de EDR.	58
IV.1	Perfil de TPR de la sal precursora de H ₂ PtCl ₆ llevada a una temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con flujo constante de H ₂ .	62
IV.2	Perfil de TPR de la sal precursora de RuCl ₃ , llevada a una temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con flujo constante de H ₂ .	64
IV.3	Perfil de TPR de la sal precursora de Mo(CO) ₆ , llevada a una	65

temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con un flujo constante de H₂.

- IV.4 Perfil de TPR de los sistemas tri-metálicos en forma de sales precursoras, sintetizados por: (a) impregnación (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación previamente calcinada a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación previamente calcinada a 500°C (CoIM5/C) llevados a una temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con un flujo constante de H₂. 66
- IV.5 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores mono-metálicos sintetizados por el método de impregnación y reducidos con flujo de H₂, manteniendo una temperatura constante de 300°C: a) Pt/C, b) Ru/C y c) Mo. 70
- IV.6 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores bi-metálicos: a) B1/C y b) B2/C sinterizados por el método de impregnación sucesiva y reducidos con un flujo constante de H₂ a una temperatura de 300°C. 72
- IV.7 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores tri-metálicos: a) IM/C y b) CoIM/C sinterizados por el método de impregnación sucesiva, reducidos con flujo de H₂ a 300°C y de los catalizadores tri-metálicos: c) CoIM3/C y d) CoIM5/C sintetizados por el método de co-impregnación, sometidos a una previa oxidación con flujo de O₂ a 300 y 500°C respectivamente y posteriormente reducidos con un flujo de H₂ a 300 y 500°C respectivamente. 73
- IV.8 Micrografías obtenidas a partir del análisis de SEM a 1000x ampliaciones sobre los catalizadores tri-metálicos sintetizados por los métodos de: a) impregnación (IM/C), b) co-impregnación (CoIM/C) y catalizadores tri-metálicos sintetizados por el método de co-impregnación previamente calcinados con flujo de O₂ a una temperatura de: c) 300°C (CoIM3/C) y d) 500°C (CoIM5/C). 76
- IV.9 Micrografías de TEM de los catalizadores tri-metálicos sintetizados por: (a) impregnación sucesiva (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 500°C (CoIM5/C). 77
- IV.10 Distribuciones de tamaño de partícula estimadas de las micrografías de TEM a partir del conteo de aproximadamente 2000 partículas sobre los catalizadores tri-metálicos sintetizados por: impregnación sucesiva (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 500°C (CoIM5/C). 79

IV.11	Termogramas de desorción de H ₂ sobre los catalizadores tri-metálicos sintetizados por: impregnación sucesiva (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H ₂ a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H ₂ a 500°C (CoIM5/C).	83
IV.12	Perfiles de XPS de las regiones: a) C _{1s} y b) O _{1s} del catalizador tri-metálico sintetizado por el método de impregnación sucesiva IM/C.	87
IV.13	Perfiles de XPS de las regiones: a) Pt _{4f} , b) Ru _{3p} y c) Mo _{3d} del catalizador tri-metálico sintetizado por el método de impregnación sucesiva IM/C.	91
IV.14	Perfil potenciodinámico obtenido por VC para un electrodo de Pt Policristalino en una solución electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M, a una Temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial al circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	96
IV.15	Perfil potenciodinámico obtenido por VC para un electrodo de Pt disperso en grafito (Pt/C) preparado a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	97
IV.16	Perfil potenciodinámico obtenido por VC para el electrodo bi-metálico Pt-Ru/C sintetizado por el método de impregnación sucesiva, preparado a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	99
IV.17	Perfil potenciodinámico obtenido por VC para el electrodo bi-metálico Pt-Mo/C sintetizado por el método de impregnación sucesiva, preparado a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	100
IV.18	Perfil potenciodinámico obtenidos por VC de los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C sintetizados por los métodos de: (a) impregnación sucesiva y (b) co-impregnación. Catalizadores ternarios sintetizados por el método de co-impregnación previamente calcinados a: (c) 300°C y (d) 500°C,	103

preparados a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs^{-1} bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

- IV.19 (a) Voltamperograma Cíclico para el catalizador tri-metálico CoIM3/C a velocidades de barrido de 5, 10, 20, 40, 80, 100, 120, 140, 150 y 200 mVs^{-1} en una región de potencial cercano al OCP en H_2SO_4 0.5 M a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de N_2 ; (b) Corriente Capacitiva como una función de la velocidad de barrido de las medidas voltamperometricas realizadas sobre el catalizador tri-metálico CoIM3/C. 106
- V.1 Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre el catalizador mono-metálico Pt/C preparados a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 . 116
- V.2 Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre el catalizador bi-metálico B1/C preparado a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 . 121
- V.3 Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre el catalizador bi-metálico B2/C preparado a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 . 123
- V.4 Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre los catalizadores tri-metálicos: a) IM/C y b) CoIM/C, sintetizados por los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación respectivamente, reducidos directamente con flujo de H_2 a 300°C preparados a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 . 129

V.5	Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre los catalizadores tri-metálicos co-impregnados previamente calcinados: a) 300°C (CoIM3/C) y b) 500°C (CoIM5/C) y posteriormente reducidos con flujo de H ₂ a 300°C, preparados a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M y CH ₃ OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹ a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	131
V.6	Voltamperogramas Cíclicos para la ROM sobre los catalizadores tri-metálicos: a) IM/C, b) CoIM/C, c) (CoIM3/C) y d) (CoIM5/C).	138
VI.1	Curvas de corriente-potencial para la ROM con una mezcla electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M y CH ₃ OH 2 M sobre los electrodos tri-metálicos: a) IM/C, b) CoIM/C, c) CoIM3/C y d) CoIM5/C a una velocidad de barrido de 1 mVs ⁻¹ y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800 y 3000 rpm, a temperatura ambiente de 25°C y bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	146
VI.2	Micrografía obtenida a partir del análisis de SEM a 5000x ampliificaciones sobre el catalizador tri-metálico sintetizados por el método de co-impregnación previamente calcinados con flujo de O ₂ a una temperaturas de 300°C (CoIM3/C).	148
VI.3	Grafico 1/i vs. 1/f ^{1/2} para la reacción de oxidación de metanol, sobre los electrodos tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C. Datos tomados a partir de la figura VI.1 a un potencial constante de 1 V vs. ENH a temperatura ambiente de 25°C y bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	149
VI.4	Grafico de Tafel para la oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos en H ₂ SO ₄ 0.5 M, a una velocidad de rotación de: a) 600 y b) 2000 rpm . Datos tomados a partir de la figura VI.1, la corriente límite a 1 V vs. ENH fue usado para i _L a temperatura ambiente de 25°C y bajo una atmósfera inerte con flujo de N ₂ .	151
A.1	Estructura de mosaico de los cristales reales.	162
A.2	Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos-X o emisión de electrones Auger.	168
B.1	Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.	173

B.2	Instrumentos para VC. Designación de electrodos: o— Trabajo, — auxiliar, ← referencia.	174
B.3	Patrones de flujo creados por el electrodo de disco rotatorio (a) movimiento tangencial en el plano del electrodo, (b) movimiento perpendicular hacia el electrodo.	177
B.4	Forma de las curvas densidad de corriente-potencial en un electrodo de disco rotatorio. Las zonas etiquetadas con números romanos se describen en el texto.	179

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Página
II.1	Composición de electrodos y electrolitos de las diferentes celdas de combustible.	13
II.2	Temperatura de operación y poder producido de las diferentes celda de combustible relacionados con los requerimientos de energía de varias aplicaciones.	14
II.3	Datos termodinámicos de los productos de oxidación del metanol a 25°C, usando como estado estándar para los gases 1 atm y 1 moldm ⁻³ para los líquidos. Datos calculados de los potenciales químicos estándar dados por Pourbaix.	18
II.4	Datos de la adsorción de oxígeno sobre distintos metales nobles y su relación con el grado del carácter de la banda <i>d</i> del metal.	25
IV.1	Temperaturas de reducción y consumo de H ₂ obtenidas sobre las sales precursoras utilizadas para la obtención de los diferentes catalizadores.	67
IV.2	Resultados obtenidos por DRX sobre los catalizadores mono-metálicos sintetizados por impregnación.	70
IV.3	Intensidad relativa de los picos de Mo o Ru en función del pico de Pt (111).	74
IV.4	Promedio del tamaño de partícula de los catalizadores tri-metálicos estimados estadísticamente de las micrografías de TEM.	80
IV.5	Temperaturas obtenidas por TPD para la desorción de hidrógeno sobre catalizadores mono-metálicos.	81

IV.6	Porcentaje de dispersión obtenido a partir del perfil de TPD sobre los catalizadores tri-metálicos.	84
IV.7	Grupos funcionales asignados a las energías de enlace (EE) de los picos obtenidos en la deconvolución de las regiones espectrales de C _{1s} y O _{1s} de los catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C y CoIM3/C.	86
IV.8	Energías de enlace (eV) de las regiones C1s y O1s de los catalizadores tri-metálicos sintetizados por impregnación sucesiva (IM/C), co-impregnación (CoIM/C), co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H ₂ a 300°C (CoIM3/C) y co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H ₂ a 500°C (CoIM5/C).	88
IV.9	Energías de enlace (EE) de las regiones Pt _{4f} , Ru _{3p} y Mo _{3d} de los catalizadores tri-metálicos, % másico de Pt _{XPS} , Ru _{XPS} y Mo _{XPS} .	89
IV.10	Relaciones %Pt _{XPS} /%Pt _{Total} , %Ru _{XPS} /%Ru _{Total} y %Mo _{XPS} /%Mo _{Total} .	89
IV.11	Resultados obtenidos por el análisis de XPS sobre los sistemas tri-metálicos: IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C.	93
IV.12	Valores de la Capacitancia de la doble capa obtenidos a partir de los voltamperogramas ciclicos de los catalizadores tri-metálicos.	106
V.1	Datos obtenidos por VC sobre los catalizadores: Pt/C, B1/C y B2/C.	124
V.2	Actividad electrocatalítica para la ROM sobre catalizadores tri-metálicos en una mezcla electrolítica de H ₂ SO ₄ 0.5 M + metanol 2 M.	133
V.3	Resultados obtenidos por VC sobre los catalizadores tri-metálicos: IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C.	134
V.4	Resultados obtenidos por VC sobre los catalizadores tri-metálicos: IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C sometidos a un proceso de ciclado.	139
VI.1	Parámetros cinéticos obtenidos de la reacción de oxidación de metanol, sobre los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25°C.	148

Resumen

El presente trabajo de Tesis Doctoral está estructurado en VI capítulos. Se incluyen, un capítulo de Introducción (I), uno de revisión bibliográfica (II), cuyo objetivo es situar y relacionar los resultados que aquí se presentan con los que se han publicado anteriormente en el campo; en el capítulo III se presenta la metodología seguida para la obtención y caracterización de nuestros catalizadores y finalmente, en los capítulos IV-VII se presentan los resultados, discusión y conclusiones generales.

El principal objetivo de esta investigación fue la obtención de catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo soportados en grafito. La metodología experimental se dividió en dos partes. En la primera, se realizó la síntesis y caracterización de los sistemas ternarios empleando sales precursoras de los correspondientes metales. Se emplearon dos métodos de síntesis; uno llamado método de impregnación y el otro método llamado co-impregnación, la diferencia entre estos métodos es la incorporación de las sales al soporte; por ejemplo, para el caso del método de impregnación la incorporación de las sales precursoras se realizó a diferentes tiempos y por el método de co-impregnación las sales precursoras fueron incorporadas al soporte de manera simultánea.

Por el método de impregnación, se obtuvo un catalizador tri-metálico etiquetado como IM/C, este catalizador fue sometido a un proceso de reducción, el cual consistió en hacer pasar un flujo constante de H_2 a $300^\circ C$ y así obtener los correspondientes estados metálicos de dichas sales.

Utilizando el método de co-impregnación, se sintetizaron los catalizadores tri-metálicos etiquetados como CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C, el primero de ellos fue sometido a las mismas condiciones de reducción que las utilizadas en el catalizador IM/C. Para los sistemas CoIM3/C y CoIM5/C, antes de ser reducidos con el flujo de H_2 , se sometieron a un proceso de calcinación con un flujo de O_2 a temperatura de 300 y $500^\circ C$ respectivamente.

En todos los casos se obtuvieron polvos de color negro, los cuales fueron caracterizados por reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), desorción a temperatura programada (TPD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

A partir de los estudios antes mencionados se observó que el catalizador tri-metálico IM/C presenta tamaños de partícula entre 3 y 6 nm; para el caso de los catalizadores tri-metálicos CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C estos tamaños de partículas aumentan en función del tratamiento térmico a que fueron sometidos.

Por otro lado, en todos los sistemas tri-metálicos los estados de oxidación determinados por XPS, fueron predominantemente Pt⁰, Ru⁰ y Mo⁶⁺.

La segunda parte, consistió en el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados utilizando la reacción de oxidación de metanol para ello, todos los catalizadores se sometieron a un estudio electroquímico a partir de la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC).

La caracterización voltamperométrica reveló que todos los catalizadores tri-metálicos sintetizados, se puede llevar a cabo la adsorción de metanol. Este análisis electroquímico, mostró que los núcleos metálicos permanecen accesibles, independientemente del tratamiento térmico a que es sometido el catalizador.

Todos los sistemas tri-metálicos presentaron una gran densidad de corriente en comparación con los sistemas mono-metálicos (Pt/C) y bi-metálicos (Pt-Ru/C, Pt-Mo/C). Particularmente, el catalizador tri-metálico CoIM3/C mostró un mejor desempeño en comparación con los demás catalizadores tri-metálicos a bajos potenciales (por debajo de los 500 mV vs. ENH) en condiciones estacionarias. La densidad de corriente obtenida sobre el catalizador CoIM3/C durante la electro-oxidación de metanol es 5 veces más grande que la observada sobre un sistema bi-metálico como Pt-Ru/C.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

A partir de la crisis del petróleo de 1973 ha cambiado la perspectiva en cuanto a la generación de energía a nivel mundial. Así, la mayoría de los países ricos han intentado reducir su dependencia respecto al petróleo diversificando sus fuentes de energía primaria.

Lo anterior ha originado la idea de que las limitadas reservas de combustibles fósiles debieran ser usadas tan eficientemente como sea posible, dando paso al desarrollo de tecnologías con el uso de combustibles limpios.

En este esquema de sustitución de combustibles, las tendencias indican que lo más lógico y sensato es el cambio de combustibles pesados a combustibles ligeros como el gas natural, el biogás, el hidrógeno y alcoholes (metanol o etanol) para la generación de energía, dejando a los hidrocarburos de alta relación carbono-hidrógeno como materiales estratégicos para la producción de petroquímicos y polímeros. Sin embargo; tal sustitución de combustibles no es directa ya que implica modificaciones en la tecnología disponible.

Coincidentes con lo anterior, estudios estadísticos basados en modelos predictivos (IIASA) han mostrado que el papel jugado por la madera y el carbón, en el ámbito de la energía ha declinado [1]; mientras que el uso relativo del gas natural está actualmente en aumento.

En este mismo esquema de sustitución, se espera que en las próximas décadas el uso directo de hidrógeno se incremente con el creciente desarrollo de las celdas de combustible que han demostrado ser un poderoso dispositivo para la generación de energía con ventajas tales como: baja emisión de contaminantes, una alta eficiencia y generación autónoma.

Las celdas de combustible pueden promover la diversificación en la generación de energía y la transición a fuentes de energía renovables. El hidrógeno el elemento mas abundante sobre la tierra, puede ser utilizado directamente en estos dispositivos, pero además las celdas de combustible pueden utilizar otros combustibles que contengan hidrógeno incluyendo metanol, etanol, gas natural, e inclusive gasolina o diesel, ya sea

en forma directa o después de un proceso de reformado. Evidentemente, en el caso de estos últimos combustibles la reacción electroquímica no es tan “limpia” y se podrán obtener como productos algunos óxidos del carbono además de agua. Aquí la eficiencia también sigue siendo mayor que la de los motores de combustión interna y las cantidades de contaminantes obtenidos son menores que los producidos por la combustión química.

En teoría cualquier sustancia capaz de sufrir oxidación química puede ser usada como combustible en el ánodo y similarmente cualquier fluido que pueda ser reducido a suficiente velocidad puede ser empleado como oxidante en el cátodo. Para la mayoría de las aplicaciones, el hidrógeno gaseoso ha sido seleccionado como combustible debido principalmente a su alta reactividad, su alta densidad de energía almacenada y su posible obtención a partir de hidrocarburos. Por otra parte el oxidante más común es el oxígeno, el cual puede ser obtenido del aire.

En resumen, el proceso llevado a cabo en una celda de combustible producirá agua, corriente eléctrica y calor utilizable.

Un papel crítico en el funcionamiento de una celda de combustible es en la interfase formada entre los reactivos gaseosos, el electrolito y el catalizador en los electrodos porosos. No es de extrañar que una buena cantidad del esfuerzo de investigación en celdas de combustible, se dedique actualmente a reducir el espesor de los componentes de la celda y al mismo tiempo a refinar y mejorar la estructura del electrodo y la fase del electrolito, con el fin de obtener un mejor rendimiento electroquímico mientras se disminuyen los costos.

Actualmente la mayoría de las investigaciones se centran en el desarrollo de celdas de combustible que trabajan con hidrógeno debido a las propiedades anteriormente mencionadas. Sin embargo el hidrógeno resulta muy caro, tanto para obtenerlo como para distribuirlo por medio de los sistemas tradicionales de transporte terrestre. Además su densidad energética es menor que la del metanol, lo que significa que para obtener la misma energía de un mismo depósito de combustible harían falta presiones de hidrógeno muy elevadas (por encima de los 800 bar). Por esta razón el hidrógeno resulta peligroso, y más en vehículos que circulen a gran velocidad, ya que una pequeña fisura en el depósito tendría consecuencias fatales. Éstas y otras razones convierten al metanol (un

tipo de alcohol derivado del gas metano) en un buen candidato para alimentar las celdas de combustible.

En los últimos 40 años, las investigaciones se han enfocado al desarrollo de celdas de combustible que utilizan metanol como combustible [2]. El metanol es una fuente rica que se encuentre presente en la naturaleza, con una capacidad de producción mundial que excede los 25 millones de toneladas [3-5], además presenta una densidad energética alta, es fácil de almacenar, dando como resultado que este pueda ser transportado para grandes distancias. Además, se puede sintetizar con facilidad a partir de la biomasa, del carbón y del gas natural los cuales son fuentes más abundantes que el petróleo [6-9].

Por estos motivos, la descomposición de metanol, así como su oxidación a bajas temperaturas, son reacciones interesantes que pueden aprovecharse desde un punto de vista energético.

Sin embargo, la baja eficiencia en el ánodo para llevar a cabo la oxidación de metanol, ha sido uno de los principales obstáculos para la comercialización de las celdas de combustible de metanol [10, 11].

La mayor parte del éxito en la catálisis de la oxidación de metanol hasta ahora, es sobre catalizadores basados en metales de transición tales como el platino. Sin embargo; la actividad y estabilidad de los electrodos de platino son bajas cuando son utilizados en sistemas reales, debido a que la reacción de metanol en el electrodo de platino es envenenada por CO, el cual es un producto intermediario de la oxidación de metanol, y que se adsorbe fuertemente sobre este electrodo, ocasionando el bloqueamiento de la superficie catalítica. Por lo tanto, vista la baja actividad intrínseca del platino para llevar a cabo la reacción de oxidación del metanol, se ha intentado mejorar esta actividad a través de la obtención de materiales con sitios activos específicos, mediante la modificación de las propiedades catalíticas del platino, esto se puede lograr haciendo una mezcla con otro metal, incrementando así la actividad electro-catalítica y disminuyendo la formación de venenos superficiales. Por más de 30 años, se han estudiado mezclas con platino que sean capaces de adsorber al metanol y oxidar la molécula de agua a bajos sobrepotenciales.

Uno de los primeros trabajos en este sentido ya señalaba un incremento en la actividad catalítica sobre la reacción de oxidación de metanol debido a la presencia de rutenio [12]. El mejoramiento de la catálisis es ocasionado a un mecanismo bi-funcional, donde el Ru facilita la oxidación del CO adsorbido, ya que el rutenio provee de especies oxigenadas [13].

La implicación que tiene la adsorción de especies OH, a partir de la descomposición de la molécula de H₂O en la superficie del catalizador, hace que éste sea un paso determinante para llevar a cabo el proceso de oxidación de metanol de manera satisfactoria [14] y aunque hasta el momento el rutenio es el metal que lleva a cabo esta adsorción eficientemente; recientes investigaciones se llevan a cabo para mejorar la actividad catalítica del catalizador bi-metálico Pt-Ru, mediante la adición de un tercer componente, ya que parece ser que el mejor catalizador para la oxidación de metanol puede ser un catalizador multi-metálico debido a sus propiedades sinérgicas que pueden presentar los diferentes elementos dentro del catalizador; lo que abre la posibilidad del desarrollo de un catalizador superior al Pt-Ru para la reacción de oxidación de metanol.

Como se mencionó anteriormente; es necesaria la adsorción de especies OH• para que se lleve a cabo la oxidación de las especies CO fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador. Por lo tanto la elección del tercer componente, debe presentar una gran habilidad para adsorber y disociar la molécula de agua y generarar mas especies OH• en la superficie del electrodo.

Desde un punto de vista teórico, estudios realizados por Anderson y colaboradores, ya habían previsto que el molibdeno presentaba una gran capacidad para adsorber la molécula de agua y su posterior oxidación a OH• [15, 16].

Además, varios grupos de investigación han confirmado el efecto benéfico del molibdeno sobre la oxidación de metanol al combinarse con Pt o con Pt-Ru [17-21].

Por lo anterior, se puede proponer que un catalizador tri-metálico como Pt-Ru-Mo representa una atractiva línea de investigación respecto a nuevos materiales con propiedades electrocatalíticas para la oxidación de metanol.

La diversidad de metodologías de preparación, los diferentes compuestos obtenidos y sus propiedades cinéticas medidas, indican que la investigación en el área no está agotada y los resultados presentados en esta tesis pretenden contribuir en esa dirección de estudio.

Un método de síntesis no explorado con fines electroquímicos, es la preparación de catalizadores por los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación. Estos métodos son considerados como técnicas muy versátiles, ya que se pueden aplicar a casi todos los materiales (semiconductores, cerámicos y metales). Además estos métodos de síntesis son considerados muy sencillos y se puede obtener una gran dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte [22].

HIPÓTESIS

Al aumentar el grado de dispersión, aumentará el área activa del material catalítico mediante la utilización de grafito en polvo como soporte, y así comprobar que los métodos de impregnación y co-impregnación son buenas alternativas para obtener materiales altamente dispersos.

Si se modifica el catalizador bi-metálico Pt-Ru/C mediante la incorporación de un tercer metal como el molibdeno se obtendrá un material con características electrocatalíticas superiores al catalizador bi-metálico Pt-Ru/C, debido al aumento de la formación de sitios OH_{ads} , promoviendo de esta manera la completa electrooxidación de metanol a CO_2 en medio ácido.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la reacción de electrooxidación de metanol sobre catalizadores tri-metálicos soportados en carbón (Pt-Ru-Mo/C) sintetizados por los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación.

OBJETIVOS PARTICULARES

Los objetivos particulares de este trabajo de investigación son los siguientes:

1. Explorar la aplicación de los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación como alternativas para la preparación de catalizadores multi-metálicos dispersos y su aplicación electroquímica.
2. Realizar un estudio de las propiedades físicas y químicas de estos catalizadores mediante técnicas avanzadas, con el fin de caracterizar las propiedades de estos catalizadores.
3. Realizar pruebas electroquímicas con el fin de establecer las propiedades electrocatalíticas de los sistemas tri-metálicos soportados Pt-Ru-Mo/C impregnados y Pt-Ru-Mo/C co-impregnados, utilizando como reacción propuesta la oxidación de metanol.
4. Comparar ambos métodos, a fin de determinar los cambios en las propiedades adsorptivas para la electro-oxidación de metanol al combinar al Mo con el catalizador bi-metálico Pt-Ru.

Para alcanzar estos objetivos se ha aplicado la siguiente metodología experimental:

Para la preparación de los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C se emplearon las sales precursoras de H_2PtCl_6 , RuCl_3 y $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Antes de estudiar las características de los diferentes catalizadores así como su comportamiento en la reacción de oxidación de metanol, estos catalizadores tri-metálicos se sometieron a diversas atmósferas para descomponer la sal precursora y obtener así la fase activa metálica. Las atmósferas de los pre-tratamientos fueron H_2 y O_2 , empleando diversas temperaturas, a fin de poder estudiar el efecto del pre-tratamiento sobre la dispersión metálica obtenida.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante el empleo de las técnicas de Desorción a Temperatura Programada (TPD) y Reducción a Temperatura Programada (TPR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), difracción de rayos-X y espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS).

Finalmente los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de

metanol.

En diferentes capítulos se presentan los resultados obtenidos; así como su discusión de acuerdo con la bibliografía existente sobre el tema y las conclusiones a las que se han llegado.

I.2. Bibliografía.

1. U. Bossel, *The birth of the Fuel Cell*; European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf, (2000).
2. A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) pp. 3707.
3. R. Kumar, S. Ahmed and M. Yu, *J. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 38 (1993) pp. 1741.
4. W.H Cheng and H.H. Kung, *Methanol Production and Use*, Dekker, New Cork (1994).
5. S. Ellis, B.H. Sakakini, R.Torbati and K.C, Waugh, *Catal. Lett.*, 82 (2000) pp. 261.
6. K.A. Adamson and P. Pearson, *J. Power Sources* 86 (2000) pp. 548.
7. B.D. McNicol, D.A.J. Rand and K.R. Williams, *J. Power Sources* 83 (1999) pp. 15.
8. D. Hart, M. A. Leach, R. Fouquet, P.J. Pearson and A. Bauen, *J. Power Sources* 86 (2000) pp. 542.
9. F. Kiso and N. Aráshi, *Applied Energy* 58 (1998) pp. 215.
10. M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) pp. 331.
11. M.Watanabe and S. Motoo *J. Electroanal. Chem.*, 191 (1985) pp. 367.
12. O.A. Petra, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin and Hira Lal, *J. Electroanal. Chem.*, 10 (1965) pp. 253.
13. T. Iwasita, *Electrochimica Acta* 47 (2002) pp. 3663.
14. B. Beden, C. Lamy and J-M. Leager, in B.E. Conway, R.E. White and J.O'M Bockris (Eds), *'Modern Aspects of Electrochemistry'*, Vol. 22 Plenum, New York, (1992) pp. 97.
15. A.B. Anderson, E. Grantscharova and Seeyear Seong, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2075.
16. A.B. Anderson and E. Grantscharova, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) pp. 9143.

17. D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn *Electrochimica Acta* 48 (2002) pp. 197.
18. T. Ioroi, T. Akita, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, *Electrochimica Acta* 52 (2006) pp. 491.
19. B.N. Grgur, N.M. Markovic and P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) pp. 2494.
20. S. Ball, A. Hodgkinson, G. Hoogers, S. Maniguet, D. Thompsett and B. Wong, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) pp. A31.
21. B.N. Grgur, N.M. Markovic and P.N. Ross, *J. Electrochemical Society*, 146 (1999) pp. 1613.
22. J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York 1989.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

II.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que facilita la conversión del cambio de energía libre de una reacción electroquímica en energía eléctrica. En principio, una celda de combustible opera como una batería, sin embargo; aunque tiene componentes y características similares, difiere de ésta en varios aspectos.

La batería es una fuente de almacenamiento de energía y su máxima cantidad de energía disponible depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados dentro de la batería misma, por lo que estos dispositivos cesan de producir energía cuando son consumidos sus reactivos químicos. En una batería secundaria, los reactivos son regenerados por un proceso de recargado, el cual involucra introducir energía en la batería a partir de una fuente externa.

Por el contrario; una celda de combustible genera electricidad combinando electroquímicamente un combustible y un oxidante sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga y producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de un combustible y un oxidante [1].

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, un científico y juez galo [2]. Sin embargo; un interés serio en estos dispositivos como generadores prácticos de energía no comenzó sino hasta el siglo XX en 1960, cuando el programa espacial de los Estados Unidos de Norteamérica prefirió como fuentes de energía a las celdas de combustible respecto a la riesgosa energía nuclear, y a la más costosa, energía solar. Las celdas de combustible han proporcionado energía para las misiones espaciales desde los proyectos Gemini y Apollo, y aún sigue utilizándose para proporcionar agua y electricidad en las bases espaciales.

La estructura básica de una celda de combustible consiste de dos electrodos porosos separados por un electrolito. En la Figura II.1.1, se muestra una representación esquemática de una celda de combustible con las direcciones relativas de los reactivos, productos e iones dentro del sistema.

En una celda típica el combustible gaseoso es alimentado en forma continua en el compartimiento del ánodo (+) y un oxidante es alimentado en el cátodo (-), las reacciones electroquímicas son producidas en los electrodos y simultáneamente es obtenida una corriente eléctrica. Las especies iónicas y su dirección de transporte pueden ser diferentes dependiendo de los tipos de combustible y oxidante empleados, esto mismo influye sobre el compartimiento de la celda donde se obtendrá el agua producto de la reacción.

El combustible u oxidante fluyen sobre la superficie del cátodo o ánodo contraria al electrolito y generan una corriente eléctrica por la oxidación electroquímica del combustible, usualmente hidrógeno y la reducción electroquímica del oxidante, usualmente oxígeno.

El material del electrodo debe ser electrocatalítico, con el fin de incrementar la velocidad de la reacción de transferencia electrónica. La actividad catalítica de los electrodos es más importante en las celdas de combustible que operan a bajas temperaturas, dado que la velocidad de transferencia es función exponencial de la temperatura. El electrolito no sólo transporta hacia el electrodo los reactivos disueltos, sino también conduce la carga iónica entre los electrodos y por lo tanto cierra el circuito eléctrico, además de proporcionar una barrera física entre el combustible y el oxidante, evitando su mezclado directo.

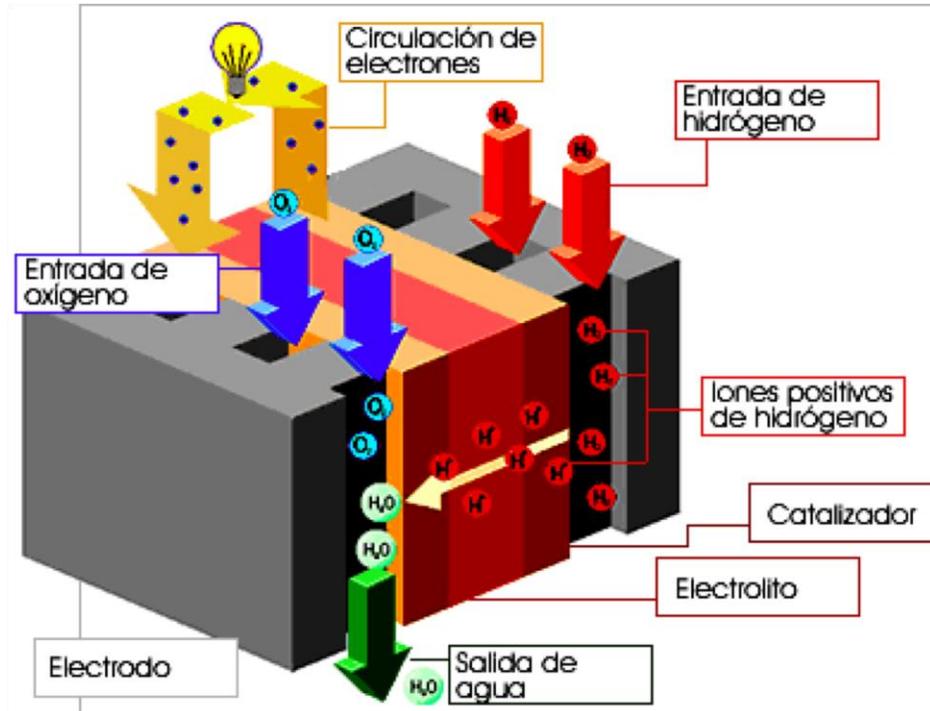


Figura II.1. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de membrana polimérica de intercambio protónico [3].

II.1.1 Tipos de celdas de combustible y sus aplicaciones

Las celdas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes tipos de electrólitos, combustibles, catalizadores y que operan a diferentes temperaturas. Cada miembro de esa familia tiende a ser más apropiada para ciertas aplicaciones y cada tipo de celda se encuentra actualmente en diferente etapa de desarrollo.

La manera más común de clasificar las celdas de combustible es por el tipo de electrolito que usan, y esta clasificación incluye:

- 1). Celdas de combustible de polímero sólido o de membrana de intercambio protónico (CCMIP, 80 °C)
- 2). Celdas de combustible alcalinas (CCA, 100 °C)
- 3). Celdas de combustible de ácido fosfórico (CCAF, 200 °C)
- 4). Celdas de combustible de carbonato fundido (CCCF, 650 °C)
- 5). Celdas de combustible de óxido sólido (CCOS, 800-1000 °C)

Donde las siglas y las cifras entre paréntesis corresponden a las abreviaturas que son usadas a lo largo de este trabajo y las temperaturas de operación, respectivamente.

Como se ve en la Tabla II.1, la composición de algunas celdas de combustible como son; el combustible, el ánodo y el cátodo son similares entre sí. Sin embargo; la composición del electrolito es única en cada caso. Las celdas de combustible pueden utilizar la energía química de diversos combustibles, incluyendo alcoholes (CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), H_2 , hidrocarburos o CO [3].

Tabla II.1. Composición de electrodos y electrolitos de las diferentes celdas de combustible [4].

Tipo de celda de combustible	Combustible	Composición del electrodo		Electrolito		
		Ánodo	Cátodo	Tipo	Ión	
Metanol directo (CCMD)	CH_3OH	PtRu	Pt	Nafion™	H^+	
Membrana de intercambio protónico (CCMIP)	H_2	Pt				
Acido fosfórico (CCAF)						H_3PO_4
Alcalina (CCA)						KOH
Carbonato fundido (CCCF)	CO	Ni	Ni	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_2$	CO_3^{2-}	
Óxidos Sólidos (CCOS)	H_2 , CH_4 , hidrocarburos	Ni	Sr-dopado LaMnO_3	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	O^{2-}	

La aplicación de cada tipo de celdas de combustible, dependerá del poder producido en ésta; así como, la temperatura a la cual opera (limitado por el electrolito). Esto se puede ver en la Tabla II.2.

Tabla II.2 Temperatura de operación y poder producido de las diferentes celdas de combustible relacionados con los requerimientos de energía de varias aplicaciones.

Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Poder producido	Aplicación
CCMD	60 - 80	<1 kW – 1 MW	Transporte, teléfonos celulares, PDAs, laptops, cámaras digitales, sistemas de juegos
CCMIP			
CCA	65 - 220	<7 – 12 kW	
CCAF	205	50 kW – 1 MW	Hogares, aplicaciones militares y asentamientos remotos
CCCF	650	20 kW	
CCOS	600 - 1000	5 kW – 3 MW	

Como se puede observar, el Pt es el catalizador más empleado en las celdas de combustible a baja temperatura (<220°C), esto debido su cinética tanto para llevar a cabo la reacción de oxidación del combustible como para la reducción del O₂. Sin embargo; el Pt es un metal noble demasiado caro [5], por lo que la incorporación de este metal a una celdas de combustible incrementa el costo de estos sistemas.

Por otro lado, las celdas de combustible que operan a altas temperaturas (CCOS y CCCF), muestran una cinética de reacción suficientemente rápida sin el uso de metales nobles; así el Pt puede ser remplazado por el Ni en este tipo de celdas de combustible. Además; la energía total de las celdas de combustible se incrementa cuando éstas operan a altas temperaturas, dando como resultado un gran poder operacional. Por lo tanto; las celdas de combustible pueden ser utilizadas según los requerimientos, como se muestra en la Tabla II.2.

II.1.2. Ventajas y desventajas de las celdas de combustible

A diferencia de otras fuentes de energía, las celdas de combustible tienen como ventajas [6-7]:

- Mejorar la calidad de entrega de potencia.
- Reducir pérdidas en transmisión de distribución
- Aumento de la eficiencia sobre el terreno a través de la cogeneración de energía térmica y eléctrica.
- Mejorar la calidad de energía a través de control de voltaje.
- Mejorar la confiabilidad y la calidad mediante el uso de la capacidad como servicios auxiliares.
- Reducir contaminantes.
- Demorar la transmisión y distribución de actualizaciones del sistema.
- Bajar los costos de inversión inicial.
- Diversificar combustibles dependiendo del tipo de combustible.

La mayor desventaja de las celdas de combustible incluye la necesidad de explorar catalizadores que oxiden el combustible (comúnmente H_2) y reduzcan el O_2 de manera satisfactoria; debido a que en estas reacciones se producen sub-productos como el peróxido de hidrógeno, monóxido de carbono, formaldehído, ácido acético entre otros, considerados impurezas superficiales que afectan la eficiencia del sistema.

En las celdas de combustible H_2/O_2 , se tiene el riesgo asociado al almacenamiento y transporte del H_2 y la falta de distribución segura y económica. Para suministrar hidrógeno a las celdas de combustible existen dos posibilidades: tanques de hidrógeno comprimido o generadores de hidrógeno instalados en ellos. Los depósitos de hidrógeno ya han sido utilizados exitosamente en autobuses. El problema está en que este es un gas, que para transformarlo en líquido se requiere enfriarlo hasta $-253^\circ C$, proceso de costo elevado y además de que el gas es difícil de almacenar. Los autobuses que hasta ahora se han puesto a prueba, han usado tanques que contienen cerca de 250 bares de hidrógeno comprimido, pero requieren de 7 u 8 estanques instalados en el techo, con lo que tienen

un alcance de 250 kilómetros. Algunos autobuses usan hidrógeno líquido, lo que les da una mayor autonomía. Sin embargo hay que considerar el costo que significa licuarlo. Si ello se generalizara, se requeriría toda una nueva infraestructura de distribución.

La alternativa es generar hidrógeno, mediante la transformación de un combustible líquido como el metanol. La ventaja de esto es que el combustible líquido tiene una alta densidad energética (necesita menos volumen para un mismo recorrido). La desventaja es que los convertidores pequeños y livianos son complejos y caros. En los sistemas estacionarios es más fácil, ya que se puede utilizar un convertidor cuyo peso y tamaño no es limitante.

Por todo lo anterior; lo mejor que el reformado del combustible para la obtención de H_2 , es la investigación del diseño de celdas de combustibles que puedan directamente catalizar la oxidación de combustibles alternos; esto elimina la complejidad del proceso de reformado [8].

Para resolver algunos de los problemas anteriormente mencionados asociados con las celdas de combustible que operan con H_2 , numerosas compañías (Motorola, Toshiba, NEC, Sony, etc.) se están enfocando en la investigación del desarrollo de celdas de combustibles que operen con combustibles orgánicos como el metanol, para su utilización en diferentes dispositivos de poder [9].

II.2. Celdas de combustible de metanol directo (CCMD).

Las celdas de combustible de metanol directo (CCMD) son sistemas electroquímicos galvánicos que convierten directamente la energía química del metanol y oxígeno a energía eléctrica [10-15]. Esta conversión directa evita las limitaciones del ciclo de Carnot, las cuales limitan el rendimiento de los motores; dando de esta manera una mayor eficiencia teórica en las CCMD.

Además; el metanol es un combustible líquido que puede ser fácilmente almacenado en tanques de plásticos, mientras que el hidrógeno es un gas el cual es almacenado a altas presiones en cilindros.

Por lo tanto; las CCMD presenta la ventaja cuando es considerada la eficiencia del almacenamiento del combustible (kg de combustible/kg totales del sistema de

almacenamiento + combustible). Otra ventaja que se tiene del metanol como combustible es la abundancia; de acuerdo a los reportes del Instituto Americano de Metanol (AMI), la producción global de metanol es de alrededor 11 billones de galones, con un aprovechamiento de solamente el 80%. La AMI también sostiene que trillones de pies cúbicos de gas natural son quemados anualmente y que la conversión de una fracción de esto a metanol podrían operar millones de celdas de combustible.

Si las CCMD pueden proporcionar un rendimiento suficientemente alto para ser consideradas para su uso en vehículos, el costo en la conversión de la infraestructura existente para la distribución de metanol, puede ser significativamente menor que tratar de construir un sistema de almacenamiento y distribución para el hidrógeno.

Las CCMD comenzaron a investigarse en los años 50, pero el mayor desarrollo de estos sistemas fue en los años 90 con el invento del Nafion® usado para aplicaciones en celdas de combustible.

En la reacción global de la oxidación anódica del metanol, se encuentran involucrados seis electrones y una molécula de agua [15-19], y se describe de la siguiente manera:



Para obtener esta reacción, se necesitan los siguientes requerimientos:

- i) Tener una actividad electro-catalítica alta para la reacción de transferencia de los 6 electrones. Esta actividad puede ser alcanzada únicamente si el material tiene una conductividad electrónica alta.
- ii) El hecho que se produzca el CO_2 , implica que el electrolito debe ser un medio ácido a fin de evitar la formación de carbonatos y así garantizar una estabilidad tanto química como estructural al electro-catalizador. Al utilizar electrolitos alcalinos, la carbonatación progresiva decrece la conductividad y aumenta la polarización por concentración [20].

Finalmente, debido a que en la reacción de transferencia ocurre a través de la transferencia de seis electrones, esto involucra varias etapas intermedias por lo que el

electrocatalizador debe ser tolerante al envenenamiento por los intermedios formados durante la reacción.

En la tabla II.3 se muestran los datos termodinámicos de los productos de la oxidación anódica del metanol. Los productos de formación son: el formaldehído, el ácido fórmico y el monóxido de carbono.

Tabla II.3. Datos termodinámicos de los productos de oxidación del metanol a 25°C, usando como estado estándar para los gases 1 atm y 1 moldm⁻³ para los líquidos. Datos calculados de los potenciales químicos estándar dados por Pourbaix [17].

Reacción	ΔG^0 (kJ/mol)	E^0 (V vs ENH)
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-44.8	+0.232
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-37.2	+0.096
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-55.6	+0.144
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-17.3	+0.03
$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+7.6	-0.039
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-10.8	+0.056
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+27.5	-0.071
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+19.9	-0.103
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+38.3	-0.198

II.2.1. Mecanismo de la oxidación anódica del metanol sobre electrodo de platino.

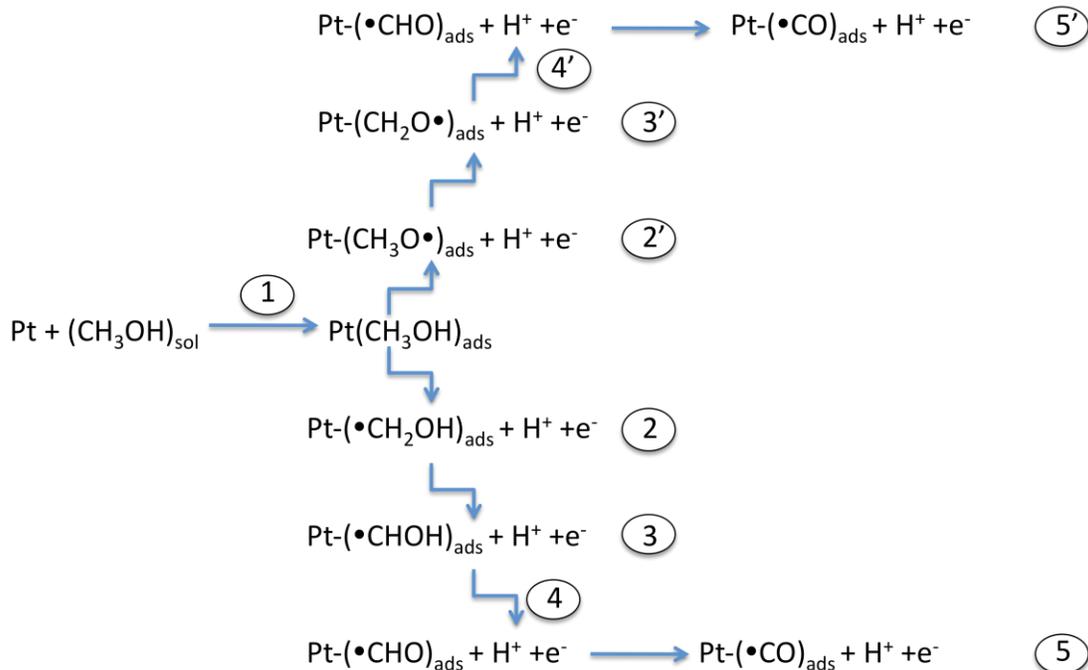
El estudio del mecanismo de oxidación anódica del metanol ha sido ampliamente investigado con electrodos de platino, estos se han basado en medidas de polarización, adsorción y también por los análisis de los productos de oxidación que este genera [15, 18-19, 21]; aunque aún no se ha entendido a cabalidad su mecanismo se ha podido llegar a conclusiones tales como que la oxidación de metanol a dióxido de carbono [22], el cual es bastante importante para el futuro de las celdas se puede dividir en dos mecanismos básicos [15]:

- ✓ Electro-adsorción del metanol en el catalizador.
- ✓ Adición de oxígeno a los intermedios adsorbidos para generar CO₂.

Muy pocos materiales tienen la capacidad de adsorber el metanol, solo los electrodos de platino y mezclas de platino con otro metal en medio ácido, han mostrado ser las mas apropiadas para llevar a cabo la adsorción de metanol.

El potencial anódico E°_a , bajo condiciones estándar de equilibrio puede calcularse fácilmente de datos termodinámicos ($E^{\circ}_{anódica} = 0.016 \text{ V vs ENH}$), esto significa que termodinámicamente, el metanol puede ser oxidado a muy bajos potenciales; sin embargo, el metanol requiere de potenciales superiores a 0.5 V vs ENH para ser oxidado en un medio ácido sobre un electro-catalizador de platino [22]. Esto se presenta debido a que la cinética de electro-oxidación es lenta y por tanto, conduce a altos sobre-potenciales y a un mecanismo complejo [17].

El esquema II.1 propuesto por Leger resume las distintas reacciones que ocurren durante la oxidación de metanol sobre un electrodo de platino [22].



Esquema II.1. Mecanismo de reacción de oxidación de metanol sobre Pt [22].

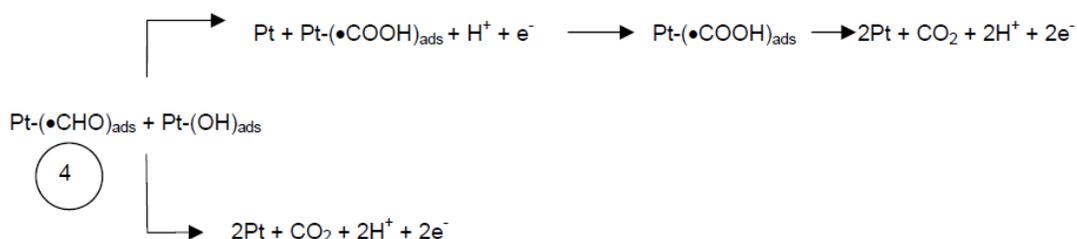
La especie fuertemente adsorbida (CO) formada durante la etapa 5 del esquema II.1, indica ser la especie envenenadora que bloquea los sitios activos del electrodo. Así, la etapa crucial para el mecanismo de la reacción es la formación del intermedio ($\bullet\text{CHO}$)_{ads}, el cual puede considerarse como un intermedio activo, conduciendo directamente al producto de la oxidación final o como precursor de la especie envenenada.

Por tanto; para oxidar la especie formil ($\bullet\text{CHO}$)_{ads}, se requiere la presencia del grupo OH• que se produciría de la disociación del agua de acuerdo a la siguientes reacciones propuesta por diferentes autores [22-24]:





Conduciendo a la respuesta sobre la reacción de la superficie para la formación del dióxido de carbono (CO_2) de acuerdo al siguiente esquema:



Esquema II.2. Trayectoria de la formación de CO_2 a partir de la especie formil $(\bullet\text{CHO})_{\text{ads}}$ [22].

La oxidación del CO a CO_2 es otra etapa que se presenta en el mecanismo global de oxidación del metanol, y posiblemente también controla el mecanismo de oxidación de otras moléculas orgánicas tales como el etanol. Para que ocurra la oxidación de CO a CO_2 será necesario también la presencia de la especie $\text{Pt}(\text{OH}\bullet)_{\text{ads}}$, como puede observarse en el siguiente esquema:

Según algunas investigaciones [15], el CO enlazado a un solo átomo de platino predomina a altas concentraciones de metanol, mientras que a bajas concentraciones predomina la especie Pt_3COH .

Es interesante notar que la mayor parte de los mecanismos proponen una etapa inicial de adsorción del metanol sobre los sitios activos en la superficie del electrodo. El nombre de sitios activos se debe a su inusual alta actividad comparada con sitios vecinos en la superficie del electro-catalizador y es un término que es comúnmente empleado en la catálisis heterogénea. En el caso de electro-catalizadores basados en metales de transición, tales sitios activos generalmente están relacionados con los centros metálicos.

De acuerdo a las investigaciones hechas por los diferentes grupos de trabajo, se han llegado a una serie de conclusiones en función de los mecanismos antes presentados:

- (i) La descomposición del metanol es una actividad catalítica completa e irreversible.
- (ii) El proceso de descomposición produce una corriente.
- (iii) Por encima del potencial crítico, el CO es oxidado a CO_2 .
- (iv) La velocidad de la descomposición de metanol depende del potencial del electrodo, donde la naturaleza de los productos quimisorbidos son aparentemente independientes del potencial.
- (v) El ácido fórmico y/o formaldehído, pueden ser formados como intermediarios en la Reacción de Oxidación Metanol (ROM).

Por lo anterior; el desarrollo de la mejor catálisis para la ROM, es vital para el conocimiento de [22]:

- (i) La identificación de los productos de reacción y determinación de la cinética de las diferentes reacciones.
- (ii) La identificación de todas las especies intermedias adsorbidas y su distribución en la superficie del electrodo.
- (iii) La identificación de la cinética de los pasos intermedios y el mecanismo global; así como su correlación con la estructura y composición de la superficie electro-catalítica.

II.2.2. Oxidación de metanol sobre sistemas bi-metálicos.

Con el fin de mejorar tanto la velocidad de la reacción de oxidación como la estabilidad del electrodo, se han dirigido considerables esfuerzos hacia el estudio de los electrodos bi-metálicos para la reacción de electro-oxidación directa con metanol. Los electrodos más utilizados son: Pt-Rh y Pt-Re [26]. Se ha aceptado de estos estudios, que ciertos sistemas bi-metálicos son mucho más eficientes que el mismo platino, en particular las mezclas de Pt-Ru y Pt-Sn [27]. Sin embargo; el mecanismo de estos sistemas es un enigma el cual no está muy claro. Se conoce comúnmente dos hipótesis acerca del papel que juega la adición de un segundo metal al electrodo de platino. La primera hipótesis se basa en el hecho de que el segundo metal adsorbe de alguna forma al oxígeno favoreciendo la oxidación del residuo del metanol a través de la reacción de la superficie. La otra hipótesis es que el segundo metal actúa evitando la formación de especies fuertemente adsorbidas tales como CO, presumiblemente bloqueando los sitios para su adsorción [26].

La obtención de electrodos bi-metálicos en la mayoría de los casos, busca que el segundo metal adsorba especies oxigenadas que ayuden a formar CO₂ evitando que los sitios activos del platino se bloquen por envenenamiento. Para la oxidación completa del metanol a dióxido de carbono (CO₂), es necesario suministrar oxígeno al residuo de metanol deshidrogenado lo cual se formaría rápidamente sobre la superficie del electrodo de platino. Sobre el electrodo de platino la más probable fuente de este oxígeno es una especie de hidroxil quimisorbida, la cual se originaría del electrolito de acuerdo a la siguiente reacción [22, 28-30]:



En conclusión, este conjunto de reacciones podrían explicar la reacción de oxidación del metanol sin que ocurra envenenamiento por especies fuertemente adsorbidas como el CO, utilizando el platino y un metal secundario.

El desempeño de los catalizadores bi-metálicos en los cuales opera este mecanismo bi-funcional se puede explicar por el hecho de que los metales que acompañan al platino se cubren fácilmente por especies oxigenadas [29], esto puede observarse de los datos de adsorción de oxígeno sobre distintos metales nobles presentados en la tabla II.4. [30]:

Tabla II.4. Datos de la adsorción de oxígeno sobre distintos metales nobles y su relación con el grado del carácter de la banda *d* del metal.

Metal	Recubrimiento por oxígeno observado ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Recubrimiento por oxígeno para una monocapa ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Fracción de la superficie recubierta por oxígeno	Número de electrones <i>d</i> desapareados por átomo
Paladio	110	510	0.20	0.55
Platino	135	500	0.27	0.6
Rodio	480	530	0.90	1.7
Iridio	440	525	0.84	1.7
Rutenio	500	530	0.95	2.2
Oro	<15	--	<0.03	0

El recubrimiento por oxígeno se incrementa al aumentar el número de vacancias de la banda *d* por lo tanto; metales como el rutenio, el rodio y el iridio que poseen un alto número de electrones *d* desapareados, tienden a recubrirse por especies oxigenadas y por ende serán buenos candidatos para hacer parte de un catalizador bi-metálico. Mientras que metales como el oro y el paladio no presentan un alto cubrimiento por especies oxigenadas y por tanto, no actuarán bien dentro de un catalizador bi-metálico, como lo muestran los resultados experimentales [26, 32].

Otros sistemas utilizados para este tipo de investigación son los catalizadores tri-metálicos tales como: Pt-Ru-Sn, Pt-Ru-Rh, Pt-Ru-Os, Pt-Ru-W y Pt-Ru-Mo de los cuales la última mezcla ha mostrado ser más activa que la mezcla bi-metálica Pt-Ru [33-36]. En este caso el mejoramiento hacia la tolerancia del CO, es atribuido a la reacción superficial entre las especies oxigenadas de molibdeno y el CO, lo que promueve la oxidación a bajos potenciales del CO adsorbido; lo que sugiere que la tolerancia hacia el CO es activado por un mecanismo bi-funcional.

II.2.3. Oxidación de metanol sobre sistemas tri-metálicos.

El catalizador bi-metálico Pt-Ru, es comúnmente aceptado como el mejor electrocatalizador para la ROM; donde, el Ru provee de especies oxigenadas a bajos potenciales en sitios vecinos de Pt, creando de esta manera sitios activos para la oxidación del CO adsorbido; sin embargo, la eficiencia de este catalizador operando en una CCMD es todavía insuficiente para aplicaciones prácticas.

Muchas investigaciones se hacen para mejorar el desempeño de este catalizador bi-metálico mediante la incorporación de un tercer metal, tal como el Os [37], Sn [38], W [39]. Recientes investigaciones revelan que el Mo presenta un buen desempeño para la oxidación de metanol [40-44].

Sin embargo; existe una controversia sobre el mejoramiento real de la cinética de oxidación de metanol sobre estos catalizadores. Por lo que en el grupo de Lamy realizaron estudios experimentales sobre diferentes catalizadores tri-metálico Pt-Ru-X, y observaron su comportamiento sobre la ROM [18, 45].

El primer paso de este estudio consistió en seleccionar el tercer metal; para lo cual se consideraron varios aspectos para hacer la mejor combinación del catalizador Pt-Ru-X. Por ejemplo; la combinación de estos metales, tiene que ser más eficiente para oxidar el CO que Pt-Ru. Donde el Ru y el tercer metal proveen de especies oxigenadas a bajos potenciales, principalmente grupos -OH, el tercer metal tiene que ser capaz de romper los enlaces de la molécula de agua. Además, el catalizador tri-metálico debe ser estable en medio ácido, lo cual es necesario para que opere una CCMD. Con estas condiciones, la elección del tercer metal fue tomada en base con datos termodinámicos disponibles en la literatura.

Desde un punto de vista teórico Anderson y colaboradores [46-48] realizaron cálculos cuánticos para identificar elementos capaces de activar la molécula de agua para generar especies OH_{ads} cuando son incorporados a la superficie de Pt (111). Los resultados obtenidos en este estudio, sugieren que algunos elementos pueden ser aptos para la oxidación de metanol; esto está basado en las energías de enlace del agua y las energías de activación del enlace OH cuando estos elementos se combinan con Pt.

Con lo anterior el grupo de Lamy estudio nueve combinaciones tri-metálicas para

establecer cual de estas combinaciones presentaba un mejoramiento en la velocidad de oxidación de metanol a bajos potenciales.

Los resultados obtenidos a partir de estos estudios se muestran en la figura II.2

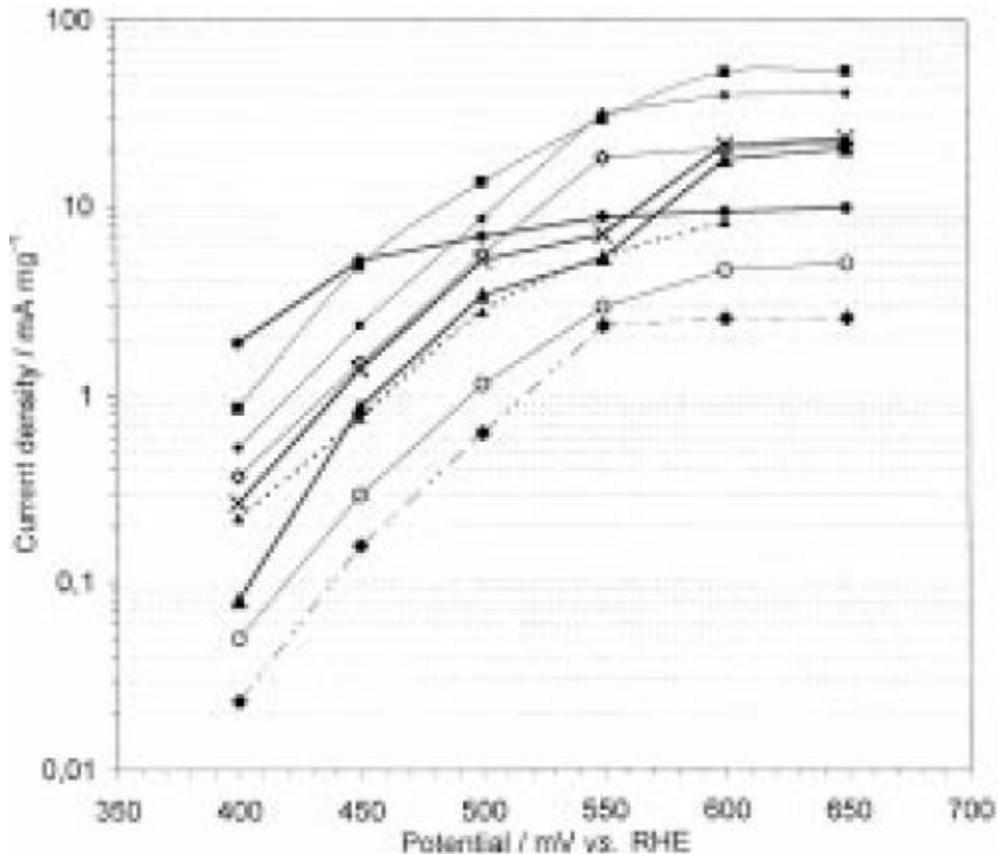


Figura II.2. Curvas de polarización para la oxidación de 1 M de metanol en 0.1 M de HClO₄ sobre diferentes electrodos tri-metalicos Pt-Ru-X, registrados después de mantener el potencial por 5min: (---▲---) PA Ni/Pt-Ru, (●) PA Ni/Pt-Ru-Mo, (■) PA Ni/Pt-Ru-Co, (◆) PA Ni/Pt-Ru-W, (◇) PA Ni/Pt-Ru-Fe, (×) PA Ni/Pt-Ru-Ni, (▲) PA Ni/Pt-Ru-Cu (○) PA Ni/Pt-Ru-Sn, (◆) PA Ni/Pt-Ru-Au [18].

Como se puede ver en la figura II.2 los nueve catalizadores tri-metálicos muestran diferente comportamiento hacia la oxidación de metanol. De esta figura, se construyeron histogramas para una mejor comparación de los resultados (figura II.3).

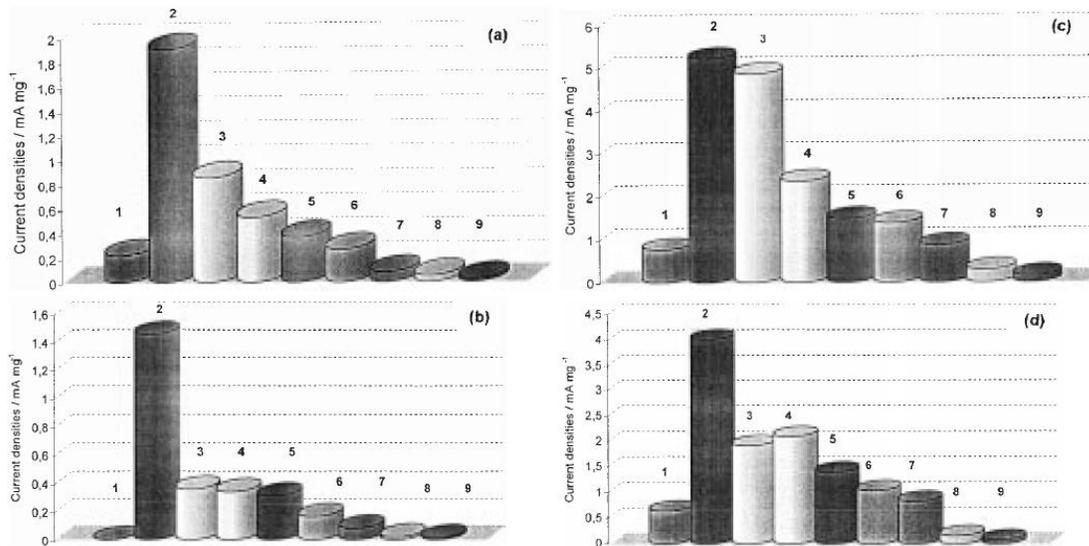


Figura II.3. Densidad de corriente para la oxidación de metanol 1 M en 0.1 M de HClO_4 de varios electrodos registradas después de mantener el potencial por 5 y 30 min respectivamente. A 400 mV vs. ENH: (a) después de 5 min y (b) después de 30 min. A 450 mV vs. ENH: (c) después de 5 min y (d) después de 30 min. (1) PANi/Pt-Ru, (2) PANi/Pt-Ru-Mo, (3) PANi/Pt-Ru-Co, (4) PANi/Pt-Ru-W, (5) PANi/Pt-Ru-Fe, (6) PANi/Pt-Ru-Ni, (7) PANi/Pt-Ru-Cu (8) PANi/Pt-Ru-Sn, (9) PANi/Pt-Ru-Au [18].

Como se puede ver en los histogramas presentados en la figura II.3, el catalizador tri-metálico Pt-Ru-Mo, mostró una gran densidad de corriente a bajos potenciales en comparación con los otros catalizadores. Por ejemplo; en comparación con el catalizador Pt-Ru, la densidad de corriente de Pt-Ru-Mo obtenida fue 10 veces mayor a un potencial de 400 mV vs. ENH después de 5 min. A 450 mV vs. ENH este catalizador tri-metálico presentó una densidad de corriente 5 veces más grande que Pt-Ru y a 500 mV vs. ENH fue dos veces más grande. El incremento de la densidad de corriente sobre este catalizador tri-metálico Pt-Ru-Mo se atribuye a la adsorción de especies OH, las cuales son necesarias para llevar a cabo la oxidación del CO fuertemente adsorbido en la superficie de Pt, y que posiblemente sea el paso determinante de la velocidad de reacción durante el proceso de oxidación de metanol. Por lo tanto, la formación de especies OH tiene que ser tan fácil como sea posible. En estos intervalos de potencial, los catalizadores tri-metálicos tales como Pt-Ru-Co, Pt-Ru-Ni y Pt-Ru-Fe, también muestran un buen

desempeño sobre la ROM; sin embargo, estos catalizadores exhiben una pobre estabilidad bajo las condiciones de trabajo, además de que los resultados sobre estos catalizadores no son reproducibles y el desempeño sobre la oxidación de metanol disminuye después de algunas horas. De acuerdo a los diagramas de Pourbaix [49], la corrosión de estos tres metales ocurre en medios ácidos fuertes. Por lo tanto, el comportamiento de estos tres catalizadores tri-metálicos puede ser por la oxidación del tercer metal bajo estas condiciones de trabajo.

El mejoramiento sobre la ROM en el catalizador tri-metálico Pt-Ru-Mo difiere de cada grupo de trabajo, en 1965 Shropshire [50] ya había reportado que a bajos sobrepotenciales, la densidad de corriente obtenida para la oxidación de metanol puede ser de hasta 10^4 veces mayor para la adsorción de molibdatos en la superficie de platino demostrando con esto el efecto catalítico del molibdeno cuando se combina con platino.

Kia y colaboradores [51-53], también encontraron un mejoramiento en la oxidación de metanol cuando el molibdeno es combinado con el Pt; pero sus conclusiones son bastante diferentes, ya que ellos sugieren que el mejoramiento de la oxidación de metanol se debe a las propiedades redox que presenta el molibdeno.

Grgur y colaboradores [54-56], reportó que la oxidación electroquímica de H_2 , CO y mezclas de CO/ H_2 donde está presente el molibdeno soportado sobre carbón en una solución electrolítica de ácido sulfúrico, sigue un mecanismo bi-funcional similar al del catalizador bi-metálico Pt-Ru, así como un incremento de sitios libres de Pt debido a la oxidación del CO adsorbido.

Mukerjee y colaboradores [57-59], observaron que estos catalizadores son de dos a tres veces más tolerantes a la adsorción de CO en comparación con el catalizador bi-metálico Pt-Ru, debido a una reacción superficial entre especies oxigenadas de Mo ($MoO(OH)_z$) y CO, las cuales promueve la oxidación de CO a bajos potenciales mediante un mecanismo bi-funcional

Cabrera y colaboradores [60-61], realizaron estudios sobre electrodos co-depositados de Pt- MoO_x los cuales observaron un mejoramiento en la ROM. Lo anterior se atribuyó a la formación de óxidos de molibdeno (MoO_x , $2 < x < 3$) y bronce de molibdeno (H_xMoO_3) que proporcionan un efecto tipo spillover del protón en los sitios de

platino por lo tanto, una mayor eficiencia en la deshidrogenación del metanol y consecuentemente existe una desorción de los intermediarios formados en la superficie del catalizador.

Todos estos estudios confirman el efecto benéfico de la incorporación de molibdeno a platino o a Pt-Ru. Sin embargo; todavía se tienen que hacer muchos estudios, para entender completamente el papel del molibdeno al combinarse con Pt o Pt-Ru.

II.3. Síntesis de catalizadores.

II.3.1 Catalizadores soportados en carbón.

Los catalizadores soportados en carbón se han empleado ampliamente en una gran variedad de reacciones incluyendo la hidrogenación. En esta última, los metales se encuentran altamente dispersos sobre materiales de carbón para su aplicación como electrodos [62-66].

Generalmente, para estas aplicaciones, se suelen requerir partículas metálicas pequeñas. En este caso, el efecto de la dispersión metálica, del estado de valencia del metal y de la naturaleza de la interacción metal-soporte sobre la actividad catalítica son aspectos conflictivos en la bibliografía [67].

En catálisis heterogénea es muy importante optimizar las propiedades de los catalizadores con el objeto de obtener materiales más activos y selectivos. En este sentido se recurre a la preparación de los catalizadores soportados. El comportamiento de estos materiales se encuentra fuertemente influenciado por diversos factores como son: la dispersión de la fase activa, su estructura e interacción fase activa-soporte. Éstas a su vez, dependen de los métodos de preparación, así como de las condiciones experimentales utilizadas, así como de las propiedades químicas de textura del soporte, de la naturaleza del precursor empleado, del contenido metálico, del empleo de promotores y del pretratamiento dado al catalizador para obtener el metal en estado de oxidación cero [68].

II.3.1.1 Papel del carbón como soporte.

El interés en los materiales de carbón como soportes de catalizadores aumenta considerablemente. Los materiales de carbón poseen múltiples ventajas al compararlos con otros soportes catalíticos debido a la elevada versatilidad de los primeros. Así, su área superficial, textura porosa y química superficial pueden ser modificadas según los requerimientos de la aplicación concreta que se desee. Por lo tanto, la dispersión metálica y las interacciones metal-soporte pueden controlarse según se requiera. Además los centros ácidos fuertes que hay en la superficie carbonosa, que pueden producir reacciones indeseables durante determinadas reacciones, generalmente son inestables en las condiciones de las mismas. Otro aspecto importante es que tras la desactivación catalítica el soporte se puede quemar, permitiendo la recuperación económica, ecológica y efectiva del metal precioso catalítico.

Otra de las ventajas de las superficies carbonosas es que en medios ácidos y básicos, son estables a elevadas temperaturas en atmósferas no oxidantes, el entramado poroso se puede modificar para obtener la distribución del tamaño de poros necesaria para la reacción en concreto que se desee. Además los carbones se pueden preparar por distintas formas (granulados, pellets, extruidos, telas y fibras) [69]. Aunque la superficie del carbón generalmente es hidrófoba, la naturaleza química de esta superficie se puede modificar para aumentar el carácter hidrófilo. Finalmente, se ha de señalar que se espera un auge en el empleo de materiales de carbón como soporte de platino y otros metales para su aplicación en celdas de combustible [70-71].

II.3.2. Métodos de síntesis.

En años recientes, el desarrollo en la preparación de catalizadores basados en Pt como por ejemplo el catalizador bi-metálico Pt-Ru ha sido de gran interés para ser usado como ánodo en las celdas de combustible de metanol.

Los criterios comunes para un gran rendimiento de un catalizador como el Pt-Ru son: (1) una buena distribución de las partículas, (2) una composición uniforme de las

partículas; (3) un completo grado de aleación; (4) alta dispersión de las partículas en el soporte. De acuerdo a estos criterios, algunos métodos de preparación se han desarrollado los cuales se presentan como buenas alternativas para la obtención de catalizadores soportados con un buen rendimiento. Los tres principales métodos para la obtención de catalizadores soportados en carbón son: el método de impregnación, el método coloidal y el método de microemulsión. Todos estos métodos incluyen un paso químico para la formación de nanopartículas, y un paso de depósito para dispersar las partículas en el soporte.

II.3.2.1. Método Coloidal.

El método coloidal es un método ampliamente explorado como ruta para la obtención de catalizadores Pt-Ru/C [72-79]. Usualmente, el método coloidal consta de tres pasos: (1) preparación del coloide conteniendo las partículas de Pt-Ru; (2) depósito del coloide en el soporte; (3) reducción química de la mezcla.

Watanabe y colaboradores. [80], reportaron la obtención de un catalizador Pt-Ru altamente disperso mediante el co-deposito del coloide de óxidos de Pt y Ru en carbón en medio ácido, seguido por la reducción sin el burbujeo del hidrógeno. A partir de la modificación de este método, mediante el uso de sales precursoras de sulfatos y con un tratamiento térmico final en atmósfera de H₂, es posible obtener un catalizador con una mejor funcionalidad para llevar a cabo la oxidación de metanol [81-82]. Sin embargo; a partir de este método, se presenta un gran crecimiento de las partículas, además de que no es posible controlar el aglomeramiento de éstas.

Bönnemann y colaboradores, [83-87], desarrollaron una ruta a partir de un coloide organometálico para estabilizar las partículas metálicas de Pt-Ru con moléculas orgánicas, dando como resultado un fácil control en el tamaño de la partícula y la distribución. Donde el catalizador Pt-Ru presenta una completa aleación de las partículas y un buen tamaño de partícula (<3 nm); además de que este catalizador presenta una actividad comparable al catalizador comercialmente disponible.

Sin embargo, este método presenta varias desventajas, como el hecho de que no es favorable para aplicaciones prácticas, debido a la complejidad en los pasos de preparación sobre la síntesis global, el uso de compuestos y solvente orgánicos, su alto costo de producción.

II.3.2.2. Método por microemulsión.

El método por microemulsión, es una nueva ruta para la síntesis de catalizadores Pt-Ru [88-91]. En este método, el primer paso es la formación de nanopartículas de Pt-Ru a partir de una reacción de la microemulsión de agua en aceite, seguido por un paso de reducción. Aquí la microemulsión sirve como un reactor en nanoescala en que la reacción química toma lugar. La microemulsión es un líquido acuoso formado por gotitas que contiene a los metales precursores. Las gotitas son rodeadas por moléculas surfactantes y dispersas uniformemente en una fase orgánica inmiscible. El paso de reducción, se puede llevar a cabo por la adición de un agente reductor (N_2H_4 , HCHO, y $NaBH_4$) en la microemulsión, o mezclarlo con otro agente reductor que contenga la microemulsión. Como resultado de este proceso de reducción, las partículas son confinadas en el interior de la microemulsión, y el tamaño de las partículas formadas puede ser fácilmente controlado por el tamaño de la microemulsión. Las moléculas surfactantes, funcionan como agentes protectores para prevenir que las nanopartículas de Pt-Ru formen aglomeraciones. Para eliminar estos agentes surfactantes, basta con un tratamiento térmico.

Los catalizadores Pt-Ru/C, preparados por este método, presentan una gran actividad para la oxidación de metanol [90, 92].

La principal ventaja de este método es que se puede fácilmente controlar la composición metálica y el tamaño de partícula, variando solamente las condiciones de síntesis. No obstante, debido a que este método se basa en la utilización de moléculas surfactantes de alto costo, además del requerimiento de un número sustancial de pasos tanto para la separación del surfactante y lavado, no es considerado para ser utilizado para la obtención de catalizadores a gran escala.

II.3.2.3. Método de impregnación.

El método de impregnación es el más utilizado en los últimos años para la obtención de catalizadores soportados [93-114], debido a que es un método bastante simple y sencillo.

El método de impregnación consta de tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir.

La impregnación se puede clasificar como una impregnación seca o una impregnación húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.

En la adición de las sales se pueden agregar una o más de éstas a la solución impregnante, esto ocasiona que las sales catalíticas compitan para ser adsorbidas sobre los sitios libres presentes en la superficie del soporte. Cuando son usadas varias sales, el método se conoce como co-impregnación. Si la impregnación con multi-componentes se realiza en etapas se denomina impregnación sucesiva o secuencial.

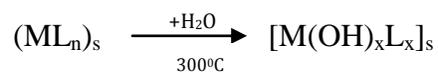
Cuando dos componentes (sales) compiten por el mismo tipo de sitio activo sobre la superficie del soporte, las especies más fuertemente adsorbidas empujan hacia delante las más débilmente adsorbidas. Cuando las fuerzas de adsorción de los dos componentes son equivalentes, tienen la misma probabilidad de ocupar los sitios de adsorción y la acción del co-impregnante es reducir el número de sitios de adsorción disponibles para el componente; provocando que la distribución sea más uniforme. En el caso de la impregnación sucesiva si el componente adsorbido más débilmente se emplea primero, éste será llevado hacia el interior del soporte por el segundo componente; si el caso contrario ocurre, si el componente que se adsorbe fuertemente se emplea primero se observa una disminución en la carga del segundo componente.

El secado de catalizadores impregnados, se realiza a temperaturas entre 50 y 200°C; durante este periodo, la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y readsorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura.

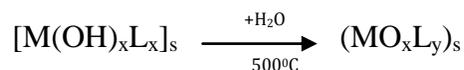
A partir del secado se obtiene un material con una textura específica y resistencia mecánica; este material se convierte a su forma activa, normalmente mediante un proceso de calcinación.

La calcinación se lleva a cabo con aire u oxígeno, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo los correspondientes óxidos que posteriormente pueden reducirse con hidrógeno. De acuerdo al mecanismo que propone Lietz [115] el proceso de calcinación se puede llevar a cabo a dos temperaturas, formándose así, dos especies diferentes, de acuerdo a las siguientes reacciones:

- 300°C



- 500°C



Donde el índice (s) denota la formación de una especie compleja sobre la superficie del soporte. Las reacciones propuestas son un intercambio de ligando (OH⁻) por L a temperaturas medias de 300°C y una deshidratación en 500°C.

Operacionalmente el secado y la calcinación se diferencian por la temperatura, mientras que el secado ocurre alrededor de los 100°C, la calcinación se da a temperaturas superiores a los 200°C y hasta 1200°C.

Al someter los catalizadores a la operación de calcinación, previamente a la reducción, puede ofrecer algunos beneficios a la catálisis, como son [116]:

1. Remover sales y otros materiales no deseados en el catalizador terminado.
2. Hacer que la sinterización sea mínima con lo cual se incrementa la resistencia del catalizador.
3. Oxidar metales en óxidos deseados.
4. Amalgamar y cristalizar mezclas de sólidos.

En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa, normalmente por reducción o activación del catalizador. La reducción suele hacerse con hidrógeno a temperaturas de 250-550⁰C. Los objetivos principales en el proceso de activación son la obtención de una superficie máxima y el acondicionamiento de esa superficie para obtener el máximo de adsorción por unidad de área.

En este trabajo de investigación, se destaca el desarrollo del método de impregnación como la ruta más adecuada para distribuir la mayor parte del agente activo sobre el soporte, presentando una economía tanto por materias primas, como una mejor distribución de las mismas. Así mismo, este método se presenta como el más adecuado para la obtención de catalizadores multifuncionales; es decir, obtención de electrocatalizadores con más de un componente activo, obteniéndose de esta manera sistemas catalíticos bi-metálicos, tri-metálicos y hasta cuaternarios.

II.4. Bibliografía.

1. K. Kordesch, G. Simader, *"Fuel Cells and their Applications"*, VCH, Weinheim (1996).
2. U. Bossel, *The birth of the Fuel Cell*; European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf (2000).
3. J. L. Gautier, *Contrib. Científicas, Ciencias Básicas XXV* (1996) pp. 21.
4. EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook*, 7th edition, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Nacional (Noviembre 2004).
5. Research Chemical, *Metal and Materials* (2006-2007) catalogue Alfa Aesar, Ward Hill, MA.
6. B.V. Tilak, R.S. Yeo and S. Srinivasan, *In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M, B.E. Conway, E. Yeager and R.E White, Ed. Plenum Press: New York Vol. 3 (1981).
7. A.J. Appleby, *Fuel Cell Handbook*; Van Nostrand Reinhold: New York (1989).
8. M. Jacoby, *Chemical and Engineering News* 14 (1999) pp. 31.
9. S. Kartha and P. Grimes, *Phys. Today*, 47 (1994) pp. 54.
10. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (1996).
11. J. O'M. Bockris and S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw- Hill Book Company, New York (1969).
12. A.K. Shukla, A.S. Aricò, V. Antonucci, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* (2000) pp. 4.
13. B.D. McNicol, D.A.J. Rand and K.R. Williams, *J. Power Sources*, 15 (1999) pp. 83.
14. S. Wasmus and A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 14 (1999) pp. 461.
15. A. Hamnett, *Catalysis Today*, 39 (1997) pp. 445.
16. T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Electroanal Chem.*, 201 (1986) pp. 403.
17. G.T. Burstein, C. J. Barnett, A.R. Kucernak and K.R. Williams, *Catalysis Today*, 35 (1997) pp. 425.
18. C. Lamy, E.M. Belgsir and J-M. Léger, *J. Applied. Electrochem.*, 31 (2001) pp. 799.
19. Schell Mark, *J. Electroanal. Chem.*, 457 (1998) pp. 221.

20. A. Arvía y M. Giordano, *Introducción a la electrocatálisis*. Serie de química, monografía (27). Serie OEA, Estados Unidos, (1983).
21. A. Katayama, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) pp. 376.
22. J.M. Léger, *J. Applied Electrochem.*, 31 (2001) pp. 767.
23. M.S. Ureta-Zañartu, M. Montenegro and J. H. Zagal, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 337 (2001) pp. 209.
24. H. Fang, X. Hu and H. Chem., *J. Electroanal. Chem.*, 465 (1999) pp. 219.
25. S. Wasmus and A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999), pp. 14.
26. A. Hamnett and B.J. Kennedy, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) pp. 1613.
27. J.-M. Léger, C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) pp. 5118.
28. E.R. Gonzalez, A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez and E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) pp. A272.
29. K.A. Friedrich, N. Fujiwara and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 472 (1999) pp. 120.
30. R. Ianniello, V.M. Schmidt, J.A. Rodríguez and E. Pastor, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) pp. 167.
31. J. Bockris and A. Reddy, *Electroquímica moderna*, Vol. II. Editorial Reverte, España (1978).
32. H. Binder, A. Kohling and G. Sanstede, *From electrocatalysis to fuel cells*, G. Sanstede, editor Seattle, (1972) pp. 43.
33. S.P. Luis Gustavo, A.P. Valdecir, A.E. Ticianelli, *Electrochimica Acta* 54 (2009) pp. 1992.
34. J.G. Wang, B. Hammer, *J. Catal.* 243 (2006) pp. 192.
35. Zhen-Bo Wang, Peng-Jian Zuo, and Ge-Ping Yin, *Fuell Cells* 09 (2009) No. 2, pp. 106.
36. Y. Tatiana. Morante-Catacora, Yasuyuki Ishikawa, R. Cabrera Carlos, *J. Electroanalytical Chemistry* 621 (2008) pp. 103.
37. K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarowska, C. Segre, E.S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) pp. 1543.
38. A. Aramata, M. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) pp. 1949.

39. C. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) pp. 970.
40. E. I. Santiago, M. S. Batista, E. M. Assaf, and E. A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) pp. A944.
41. S. Mukerjee, S. J. Lee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross, J. R. Giallombardo, and E. S. De Castro, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) pp. 12.
42. S. Mukerjee and R. C. Urian, *Electrochimica. Acta*, 47 (2002) pp. 3219.
43. H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) pp. 8945.
44. X. Zhang, F. Zhang, C. Kong-Yu. *J. Materials Science*, 39 (2004) pp. 5845.
45. A. Lima, C. Coutanceau, J.-M. Leger and C. Lamy, *J. Applied Electrochemistry*, 31 (2001) pp. 379.
46. A.B. Anderson, E. Grantscharova and S. Seong, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) pp. 2075.
47. A.B. Anderson and E. Grantscharova, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) pp. 9143.
48. P. Shiller and A.B. Anderson, *Surf. Sci.*, 236 (1990) pp. 225.
49. M. Pourbaix, *Atlas Equilibres Electrochimiques*, Gaultier Villars, Paris (1963) pp. 272.
50. J.A. Shropshire, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) pp. 465.
51. J. Wang, H. Nakajima and H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, 250 (1988) pp. 213.
52. H. Nakajima and H. Kita, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) pp. 849.
53. H. Kita, H. Nakajima and K. Shimazu, *J. Electroanal. Chem.*, 248 (1988) pp. 181.
54. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) pp. 2494.
55. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) pp. 1613.
56. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, in: S. Gottesfeld, T.F. Fuller (Eds.), *Proton Conducting Membrane Fuel Cells II*, The Electrochemical Society Pennington, 1998.
57. S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo, E.S. De Castro, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) pp. 12.
58. S. Mukerjee, R.C. Urian, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) pp. A1094.
59. R.C. Urian, A.F. Gulla, S. Mukerjee, *J. Electroanal. Chem.*, 307 (2003) pp. 554.

60. H. Zhang, Y. Wang, E.R. Fachini, C.R. Cabrera, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2 (1999) pp. 437.
61. Y. Wang, E.R. Fachini, G. Cruz, Y. Zhu, Y. Ishikawa, J.A. Colluci, C.R. Cabrera, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) pp. C222.
62. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, 150 (1997) pp. 165.
63. H.E. Van Dan and H. Van Bekkum, *J. Catalysis.*, 121 (1991) pp. 335.
64. S.G. Fiddy, M.A. Newton, T. Campbell, A.J. Dent, I. Harvery, G. Salvini, S. Turín and J. Evans, *Phys. Chem.*, 4 (2002) pp. 827.
65. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir*, 10 (1994) pp. 750.
66. K. Tae Kim, J. Shik Cheng, K. Hee Lee, Y. Gul Kim and J. Youn Sung, *Carbon*, 30 (1992) pp. 467.
67. G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña-Jiménez and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, 161 (1997) pp. 213.
68. C. Moreno-Castilla, A. Porcel-Jiménez, F. Carrasco-Marin and E. Utrera-Hidalgo, *J. Mol. Catal. A*, 66 (1991) pp. 329.
69. Y. Takasu, H. Itaya, T. Iwazaki, R. Miyoshi, T. Oshuma, W. Sugimoto and Y. Murakami, *Chem. Commun.*, Issue 4 (2001) pp. 341.
70. M.A. Fraga, E. Jordao, M.J. Mendes, M.M.A. Freitas, J.L. Faria and J.L. Figueiredo, *J. Catalysis*, 209 (2002) pp. 335.
71. R. Nickolov, T. Tsoncheva and D. Mehandjiev, *Fuel*, 81 (2002) pp. 203.
72. U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bönemann, R.J. Behm, *J. Catalysis.*, 195 (2000) pp. 383.
73. H. Bönemann, R. Brinkmann, S. Kinge, T.O. Ely, M. Armand, *Fuel Cells*, 4 (2004) pp. 289.
74. M.T. Reetz, M.G. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) pp. 7933.
75. X. Wang and I. Hsing, *Electrochem. Acta*, 47 (2002) pp. 2897.
76. T. Kim, M. Takahashi, M. Nagai and K. Kobayashi, *Electrochem. Acta*, 50 (2004) pp. 813.

77. F. Bensebaa, N. Patrito, Y.L. Page, P.L. Ecuyer and D. Wang, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) pp. 3378.
78. Z. Liu, X. Ling, J. Lee, X. Su and L.M. Gan, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) pp.3049.
79. X. Xue, T. Lu, C. Liu and W. Xing, *Chem. Commun.*, 12 (2005) pp. 1601.
80. M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) pp. 395.
81. V. Radmilovic, H.A. Gasteiger and P.N. Ross Jr., *J. Catalysis.*, 154 (1995) pp. 98.
82. A.M.C. Luna, G.A. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, *Electrochem. Commun.*, 2 (2000) pp. 222.
83. H. Bönemann and K.S. Nagabhushana, *J. New. Mater. Electrochem. Syst.*, 7 (2004) pp. 93.
84. H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jousen and B. Korall, *Angew. Chem.*, 103 (1991) pp. 1344.
85. T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, W. Brijoux and H. Bönemann, *Langmuir*, 13 (1997) pp. 2591.
86. T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, W. Brijoux and H. Bönemann, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) pp. 925.
87. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) pp. 1.
88. Z. Liu, J.Y. Lee, M. Han, W. Chen and L.M. Gan, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) pp. 2453.
89. X. Zhang and K. Chan, *Chem. Mater.*, 15 (2003) pp. 451.
90. J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel and A. Aldaz, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) pp. 5079.
91. L. Xiong and A. Manthiram, *Solid State Ionics*, 176 (2005) pp. 385.
92. Y. Liu, X. Qiu, Z. Chen and W. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) pp. 550.
93. Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki and W. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) pp. 4421.
94. E.S. Steigerwalt, G.A. Deluga, D.E. Cliffel and C.M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) pp. 8097.
95. H. William, A. Maldecir and R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) pp. 3715.
96. E.S. Steigerwalt, G.A. Delega and C.M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) pp. 760.

97. N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma and Y. Miyazaki, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) pp. 4079.
98. N. Fujiwara, Y. Shiozaki, T. Tanimitsu, K. Yasuda and Y. Miyazaki, *Electrochemistry*, 70 (2002) pp. 988.
99. C.W. Hills, N.H. Mack and R.G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) pp. 2626.
100. A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich and U. Stimming, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) pp. 3733.
101. M. Neergat, D. Leveratto and U. Stimming, *Fuel Cells*, 2 (2002) pp.25.
102. K.A. Friedrich, L.P. Geyzers, A.J. Dickinson and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 524/525 (2003) pp. 261.
103. H. Qiao, M. Kunimatsu, N. Fujiwara and T. Okada, *Electrochem. Solid- State Lett.*, 8 (2005) pp. A175.
104. Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto and Y. Murakami, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) pp. 3861.
105. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) pp. 480.
106. Y. Zhang, A.M. Valiente, I.R. Ramos, Q. Xin and A.G. Ruiz, *Catalysis Today*, 93 (2004) pp. 619.
107. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Catalysis*, 229 (2005) pp. 176.
108. M.S. Nashner, A.I. Frenkel, D. Somerville, C.W. Hills, J.R. Shapley and R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) pp. 8093.
109. M.S. Nashner, A.I. Frenkel, D.L. Adler, J.R. Shapley and R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) pp. 7760.
110. D.L. Boxall, G.A. Deluga, E.A. Kenik, W.D. King and C.M. Lukehart, *Chem. Mater.*, 13 (2001) pp. 891.
111. W.D. King, J.D. Corn, O.J. Murphy, D.L. Boxall, E.A. Kenik, K.C. Kwiatkowski, S.R. Stock and C.M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) pp. 5467.
112. J.T. Moore, J.D. Corn, D. Chu, R. Jiang, D.L. Boxall, E.A. Kenia and C.M. Lukehart, *Chem. Mater.*, 15 (2003) pp. 3320.
113. T.C. Deivaraj and J.Y. Lee, *J. Power Sources*, 142 (2005) pp. 43.

114. B. Yang, Q. Lu, Y. Wang, L. Zhang, J. Lu and P. Liu, *Chem. Mater.*, 15 (2003) pp. 3552.
115. A.Palazov, Ch.Bonev, D.Shopov, G.Lietz, A.Sarkany and J. Volter, *J.of Catalysis* 103 (1987) pp. 249.
116. J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen and C.W. Wong, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) pp. 754.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales, los equipos, las técnicas y procedimientos experimentales que se han utilizado en este trabajo. Se ha dividido en dos apartados: en el primero se exponen los materiales empleados en la preparación de los catalizadores; en el segundo se describen los equipos y procedimientos empleados en la preparación de catalizadores, en las técnicas de caracterización.

III.1. Síntesis de catalizadores mono-metálicos.

Los catalizadores mono-metálicos de Pt, Ru y Mo se sintetizaron a partir del método de impregnación. Primero se colocan en tres vasos de precipitado 1 g de grafito (ALFA AESAR A JOHNSON MATHEY COMPANY) con 150 mL de alcohol etílico (BAKER[®]) cada uno, estas soluciones se dejaron en agitación a temperatura ambiente. Mientras que las cantidades de las sales precursoras del ácido hexacloroplatinato (H_2PtCl_6), tricloruro de rutenio (RuCl_3) y hexacarbonilo de molibdeno (MoCO_6) (99.9% STREM CHEMICALS) requeridas para un contenido de 10% en peso de Pt (0.212 g), Ru (0.303 g) y Mo (0.275 g) se disolvieron en la mínima cantidad de alcohol etílico; estas soluciones se agregan por separado al grafito previamente humedecido con el alcohol, esta mezcla se dejó en agitación hasta la evaporación total del solvente; lo cual se logró en un periodo de aproximadamente 12 hrs. Posteriormente los polvos obtenidos se secan en una estufa a 70°C por 15 hrs para eliminar completamente el exceso de solvente.

Posteriormente estos polvos se introducen en un reactor de cuarzo con lecho fijo para reducirlos a 300°C con un flujo de H_2 de 60 mLs^{-1} (H_2 INFRA, grado cromatográfico 99,99%) durante 3 hrs, empujando una rampa de calentamiento con una velocidad de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ con una temperatura inicial fue 30°C , la cual se mantiene por un minuto, al pasar este tiempo se incrementa la temperatura hasta 300°C , esta temperatura se mantiene durante 3 hrs. Una vez concluida la reducción el sistema se enfría hasta la temperatura ambiente manteniendo el flujo de H_2 de 60 mLmin^{-1} .

La denominación de estos catalizadores mono-metálicos fue la siguiente: **Pt/C**, **Ru/C** y **Mo/C** para platino, rutenio y molibdeno respectivamente.

III.2. Síntesis de catalizadores bi-metálicos.

Al igual que los catalizadores mono-metálicos; los catalizadores bi-metálicos Pt-Ru y Pt-Mo se sintetizaron por el método de impregnación con una relación atómica 1:1.

Para preparar estos catalizadores se emplearon 5 g de grafito, como en el caso de los catalizadores mono-metálicos se siguió la misma metodología. Primero se colocaron 5 g de grafito (ALFA AESAR A JOHNSON MATHEY COMPANY) en dos vasos de precipitado con 250 mL de alcohol etílico (BAKER[®]) cada uno, estas soluciones se dejan en agitación a temperatura ambiente.

Mientras que las cantidades de las sales precursoras de H_2PtCl_6 , $RuCl_3$ y $Mo(CO)_6$ (99.9% STREM CHEMICALS), requeridas para un contenido de 10% en peso de Pt (0.3.75 g), Ru (0.1941 g) para el sistema Pt-Ru y Pt (0.25 g), Mo (0.120 g) para el sistema Pt-Mo se disuelven en la mínima cantidad de alcohol etílico; estas soluciones se agregan por separado a la del soporte y se dejan en agitación hasta la evaporación total del solvente; lo cual se logró en un periodo de aproximadamente 20 hrs. Posteriormente los sólidos se secan en una estufa a $70^{\circ}C$ por 15 hrs para eliminar completamente el exceso de solvente.

Al concluir con el tiempo de secado, se continúa con el proceso de reducción, aplicando las mismas condiciones de tratamiento que las empleadas para los catalizadores mono-metálicos.

La denominación de estos catalizadores bi-metálicos fue la siguiente: **B1/C** y **B2/C** para Pt-Ru/C y Pt-Mo/C respectivamente.

III.3. Síntesis de catalizadores tri-metálicos.

Para la obtención de los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo se emplearon dos métodos de síntesis, el método de impregnación sucesiva y el método de co-impregnación. En ambos casos la relación atómica de Pt y Ru fue de 1:1 y de Mo fue de 2% en peso.

III.3.1. Síntesis de catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C por el método de impregnación sucesiva.

Se colocaron 5g de grafito (ALFA AESAR A JOHNSON MATHEY COMPANY) con 250 mL de alcohol etílico (BAKER[®]) en un matraz de precipitado, esta solución se dejó en agitación a temperatura ambiente. Mientras que las cantidades de las sales precursoras de H_2PtCl_6 y $RuCl_3$ (99.9% STREM CHEMICALS) requeridas para un contenido de 10% en peso de Pt (0.375 g), Ru (0.194 g) se disolvieron en la mínima cantidad de alcohol etílico; estas soluciones se agregaron a la del soporte y se dejaron en agitación hasta la evaporación total del solvente; lo cual se logró en un periodo de aproximadamente 20 hrs. Al término de este tiempo, se agregó la cantidad requerida para un contenido de 2% en peso de Mo (0.043 g) disuelto en la mínima cantidad de alcohol etílico. Posteriormente los sólidos se secaron en una estufa a $70^{\circ}C$ por 15 hrs para eliminar completamente el exceso de solvente.

Al concluir el tiempo de secado; se continuó con el proceso de reducción, aplicando las mismas condiciones de tratamiento utilizados en los anteriores catalizadores.

La denominación de este catalizador tri-metálico sintetizado por el método fue la siguiente: **IM/C**.

III.3.2. Síntesis de catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C por el método de co-impregnación.

De la misma forma que todos los anteriores catalizadores; se colocaron 5 g de grafito (ALFA AESAR A JOHNSON MATHEY COMPANY) con 250 mL de alcohol etílico (BAKER®) en un matraz de precipitado, esta solución se dejó en agitación a temperatura ambiente.

Para la obtención de este catalizador; las cantidades de las sales precursoras de H_2PtCl_6 y RuCl_3 y MoCO_6 (99.9% STREM CHEMICALS) requeridas para un contenido de 10% en peso de Pt (0.375 g), Ru (0.194 g) y 2% en peso de Mo (0.043 g) se disuelven en la mínima cantidad de alcohol etílico; estas soluciones se agregaron a la del soporte de manera simultanea, esta mezcla se dejó en agitación constante hasta la evaporación total del solvente; lo cual se logró en un periodo de aproximadamente 20 hrs.

Posteriormente los polvos se secaron en una estufa a una temperatura de 70°C por 15 hrs para eliminar completamente el exceso de solvente.

Al concluir el tiempo de secado este catalizador fue dividido en tres partes; una de estas partes, siguió el proceso de reducción bajo las mismas condiciones que anteriormente se mencionaron.

Las otras dos partes siguieron un proceso previo a la reducción llamado calcinación. De la misma forma que se hizo con los anteriores catalizadores; una parte se introdujo en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlo a 300°C en flujo de aire de 60 mLmin^{-1} , empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ que empezó a 30°C la cual se mantuvo por un minuto, al término de este tiempo se incremento la temperatura hasta los 300°C manteniendola por 3 hrs. Una vez concluida la calcinación el sistema se enfrió a temperatura ambiente con el flujo de aire.

La tercera parte del material sintetizado fue calcinado a 500°C con un flujo de aire de 60 mLs^{-1} ; empleando la misma rampa de calentamiento que se menciono anteriormente. Estos catalizadores previamente calcinados, continuaron con el proceso de reducción, aplicando las mismas condiciones de tratamiento que las empleadas para los catalizadores anteriormente sintetizados.

La denominación de estos catalizadores tri-metálicos fue la siguiente: **IM/C** para el catalizador sintetizado por impregnación, **CoIM/C** sintetizado por co-impregnación, **CoIM3/C** sintetizado por co-impregnación previamente calcinado a 300°C y reducido a 300°C y **CoIM5/C** sintetizado por co-impregnación previamente calcinado a 500°C y reducido a 300°C.

III.4. Caracterización de catalizadores mono, bi y tri-metálicos.

III.4.1. Reducción a temperatura programada (TPR).

Uno de los estudios realizados para caracterizar los materiales sintetizados fue por Reducción a Temperatura Programada (TPR). El análisis por este método permitió determinar el número de estados reducibles en la superficie del catalizador y revelar la temperatura en que la reducción de cada especie ocurre. Un importante aspecto del análisis del TPR es que la muestra no necesita tener alguna característica especial, si no que contenga metales reducibles.

El principio del análisis por TPR consiste en hacer pasar un flujo de un gas (H_2 que es transportado junto con un gas inerte tal como nitrógeno o argón) a través de la muestra, usualmente a temperatura ambiente. Mientras el gas fluye la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo y el consumo del H_2 por una reacción de quimisorción es monitoreada.

El análisis por este método se llevaron a cabo en un equipo CHEMBET-3000 marca QUANTACHROME, bajo las siguientes condiciones:

- 1.- Desgasificación de la muestra por 1 hora a 150°C con un flujo de nitrógeno en un equipo THERMOFLOW DEGASSER marca QUANTACHROME.
- 2.- Transcurrido el tiempo de desgasificación cada muestra se sometió a una reducción a temperatura controlada con un flujo constante de la mezcla en H_2 al 5%.

III.4.2. Difracción de rayos-X.

Con esta técnica se determinaron las propiedades físicas y morfológicas de los diferentes catalizadores sintetizados tales como, tamaño promedio de cristal y orientación preferencial de los cristales; para ello se utilizó todo el patrón de difracción, incluyendo la altura de los picos, la posición, anchura y área bajo el pico.

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron utilizando un difractómetro SIEMENS D500 con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computalizado dotado del programa Diffract/AT que permite procesar los datos; así como el manejo y control del equipo. Las condiciones de operación del equipo para la obtención de los correspondientes difractogramas fueron:

1. Longitud de onda de 1.54 nm.
2. Ángulo de barrido inicial de 4° .
3. Ángulo de barrido final de 70° .
4. Tiempo de lectura 1.0 seg.
5. Intervalos de pasos angulares de 0.03° .

La asignación de los picos de cada patrón de difracción fue establecida a partir de la base de datos de patrones de difracción, conocidos como Powder Diffraction File (PDF), mantenido por el Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS), en Pennsylvania (EEUU).

Para la determinación de tamaño promedio de cristal de los catalizadores, se utilizaron los picos obtenidos en cada difractograma en un intervalo de $2\theta = 37^\circ$ a 48° con una velocidad de barrido de 3.6° h^{-1} y en el modo de incremento por pasos.

Para determinar la contribución del equipo al ancho del pico se utilizó como sustancia estándar de corrección silicio policristalino ($2\theta = 28.45^\circ$). El análisis del pico se realizó mediante el programa XTLsize, incluido en el software del difractómetro empleado. La constante de Scherrer utilizada fue de 0.9 y se eliminó la radiación $\text{CuK}\alpha_2$. El pico se suavizó para eliminar las fluctuaciones experimentales.

El tamaño medio de las partículas metálicas soportadas $\bar{d}_{(hkl)}$ se determinó mediante el uso del método del “ensanchamiento de la línea de difracción de rayos-X”. La presencia de pequeños cristales en una muestra policristalina causa un ensanchamiento en las líneas o picos de difracción, demostrándose que el diámetro medio de los cristales está relacionada con el ensanchamiento (B) de los picos de difracción mediante la ecuación (3.1):

$$\bar{d}_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

K es una constante igual a 0.95, relacionada con la forma del cristal y con la forma en que se define β y $\bar{d}_{(hkl)}$; λ y θ son la longitud de onda de la radiación y el ángulo de Bragg, respectivamente. El ensanchamiento de un determinado pico de difracción, debido a los efectos del tamaño del cristal, debe corregirse con respecto a los efectos de ensanchamiento producidos por el aparato de rayos-X mediante la fórmula (3.2):

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (3.2)$$

b es el ancho del pico de difracción, producido bajo condiciones experimentales similares, de un material policristalino con un tamaño de cristal mayor de 100 nm y B la anchura del pico de difracción de la muestra objeto de estudio. La anchura, B y b de los picos de difracción se determina en la altura media del pico, expresándose esta distancia en radianes.

El pico elegido para la determinación del tamaño de partícula de platino fue el que presentaba la máxima intensidad de difracción, que correspondía al plano cristalográfico (111) en todos los catalizadores.

III.4.3. Microscopia Electrónica de Transmisión y de Barrido (TEM) y (SEM).

Con el fin de estudiar las características morfológicas de los diferentes catalizadores sintetizados, se obtuvieron las micrografías de estos materiales empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM).

Para el análisis de estos materiales se utilizaron pequeñas cantidades de catalizador sintetizado, primero se molió la muestra finamente en un mortero y posteriormente se disperso en una solución de alcohol isopropílico con la ayuda de una cuba ultrasónica. Una vez suspendida la muestra, se depositó sobre una rejilla de cobre la cual está cubierta por una película de plástico (colodión) y otra de carbón amorfo evaporado que son transparentes al flujo de electrones (Figura III.1). Después de depositar la muestra sobre la rejilla, se metaliza con oro toda la superficie para evitar que se produzcan sobrecargas. Al secarse la rejilla, esta está en condiciones de ser introducida en los microscopios para su análisis.

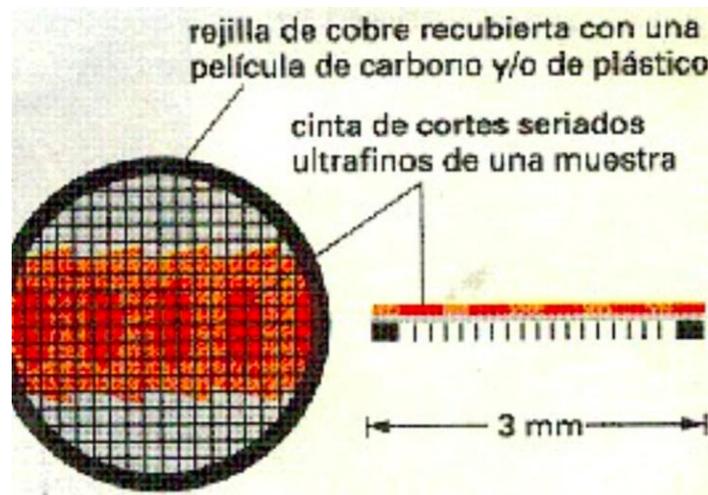


Figura III.1. Rejilla de cobre utilizada para la adhesión de las partículas de las muestras en el estudio por TEM.

El equipo utilizado para la obtención de las micrografías de TEM fue un microscopio JEOL modelo JSM6400 con un detector de Si(Li) con área de 30 mm².

Las micrografías obtenidas se analizaron mediante un programa de análisis de imágenes, contando unas 2000 partículas. Así se obtuvo la distribución de tamaño de partícula y el tamaño medio de partícula mediante la ecuación (3.3):

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{n} \quad (3.3)$$

n_i es el número de partículas con tamaño d_i y n el número total de partículas.

Para el análisis por SEM se utilizó un microscopio JEOL JSM-840, que consta de un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador con resolución de 4 nm, un detector de electrones retrodispersados con resolución de 10 nm y un detector de rayos-X tipo UHV Dewar Si(Li) de Bruker para microanálisis (EDS), capaz de detectar elementos de número atómico comprendido entre los del C y el U.

Se utilizó un voltaje entre 30 y 35 kV, distancias focales entre 8-15 nm y se trabajó con un aumento máximo de 50000x.

III.4.4. Desorción a Temperatura Programada de H₂ (TPD).

Los estudios de TPD de H₂ se realizaron en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000, empleando 0.3 g de catalizador (muestras reducidas), los cuales se colocaron en una celda de cuarzo en forma de U.

El análisis comenzó con un tratamiento térmico en flujo de nitrógeno de 60 mL min⁻¹ a 300°C durante 60 min con una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹. En seguida se disminuyó la temperatura hasta los 300°C, y se permitió la quimisorción de H₂ durante 60 min, pasando a través del catalizador una mezcla de 25% de H₂ y 75% de N₂ con una velocidad de flujo de 10 mL min⁻¹. Concluida esta etapa, la muestra se enfrió a temperatura ambiente en flujo de H₂/N₂ de 10 mL min⁻¹. Luego se purgó con N₂ durante 15 min para remover el gas que haya quedado en el sistema (H₂). Finalmente, se inició el

análisis de TPD, calentando desde temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) hasta 500°C con flujo de N₂ de 10 mL min⁻¹ y con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

De esta manera se obtuvo un perfil de desorción que dio información tanto de la cantidad de gas quimisorbido, como la temperatura a la cual se efectúa la desorción.

III.4.4.1. Dispersión.

La dispersión de los metales sobre el soporte se calculó a partir de la deconvolución de los termogramas de desorción de H₂, relacionando el área bajo la curva de un volumen conocido de H₂, con el área bajo la curva de los picos de TPD de H₂. A partir de estos datos se calculó el número de átomos de hidrógeno. La dispersión se obtiene a partir de la ecuación (3.4):

$$\%D = \frac{\# \text{ de átomos de H obtenidos experimentalmente}}{\# \text{ de átomos metálicos teóricos}} \times 100 \quad (3.4)$$

III.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Para obtener los espectros de XPS, se utilizó un espectrómetro THERMO VG ESCALAB 250, equipado con un ánodo de aluminio (energía de 1486.8 eV) y sistema monocromador de rayos-X. La fuente de rayos-X fue de 15 kV, 150 Watts y 7.5 mA, energía en paso de 150 eV y un pulso de 1eV. Para corregir el efecto de carga en el espectro de rayos-X, todas las energías de enlace fueron referidas a la línea de carbón C 1s a 284.6 eV.

Las muestras ya reducidas se colocaron sobre una película delgada de estaño e indio y se colocaron en la cámara de análisis. Para cada una de las muestras se registraron los espectros de las regiones C1s, Pt4f (7/2 y 5/2), Ru3p, Ru3d y Mo3d.

Los espectros obtenidos, una vez restado el fondo se deconvolucionaron mediante un método iterativo de ajuste, usando funciones suma asimétrica Gaussianas-

Lorentzianas para determinar el número de componentes, la energía de ligadura de los picos y las áreas de los mismos.

III.4.6. Caracterización Electroquímica.

III.4.6.1. Preparación de electrodos de trabajo.

Todos los catalizadores fueron sometidos a un estudio electroquímico a partir de la técnica de Voltamperometría Cíclica, con la finalidad de establecer el comportamiento electroquímico de cada sistema.

El electrodo de trabajo se preparó a partir de una mezcla de polvo de grafito y nujol en una proporción 1:1 para obtener una pasta de fácil manipulación. La pasta fue introducida en un tubo de PVC y compactada aplicando presión para eliminar el aire, posteriormente se colocó un contacto electrónico de cobre con punta de platino como se observa en la figura III.2.

Es importante mencionar que la superficie del electrodo fue renovada después de cada barrido de potencial, esto se realizó expulsando un poco de pasta y limpiando el exceso sobre un papel filtro.

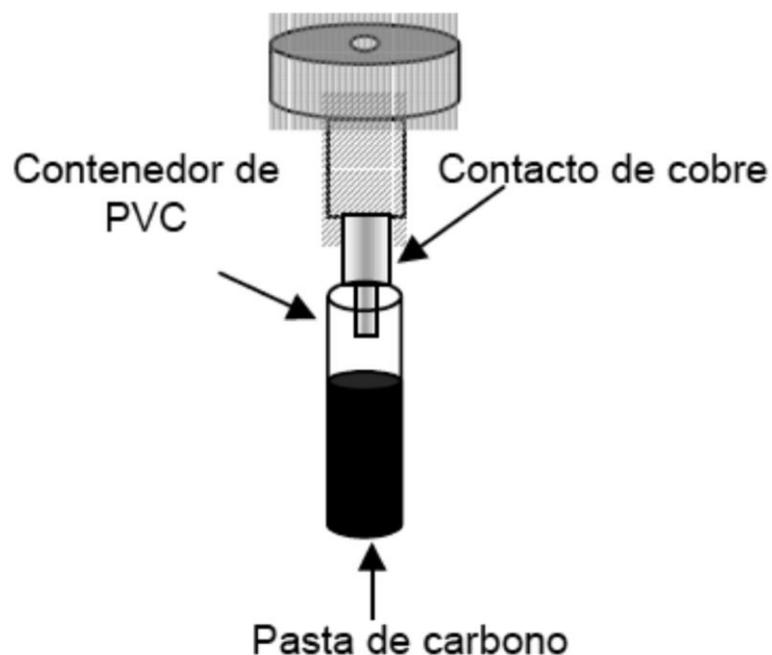


Figura III.2. Electrodo de pasta de carbono (EPC) empleado como electrodo de trabajo.

III.4.6.2. Montaje electroquímico.

Las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas a través de un potenciostato (BAS100b/w) marca Bioanalytical System, Inc., el cual está acoplado a una PC y equipado con una celda convencional de tres electrodos los cuales fueron: un electrodo de sulfato saturado (ESS) $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ ($E = 0.640 \text{ V/ENH}$) como electrodo de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y como electrodos de trabajo se utilizó un electrodo de pasta de carbono (EPC). Como electrolito se utilizó una solución de H_2SO_4 0.5M (Aldrich con una pureza de 99.99%), preparada con agua desionizada.

La celda electroquímica empleada se muestra en la figura III.3.

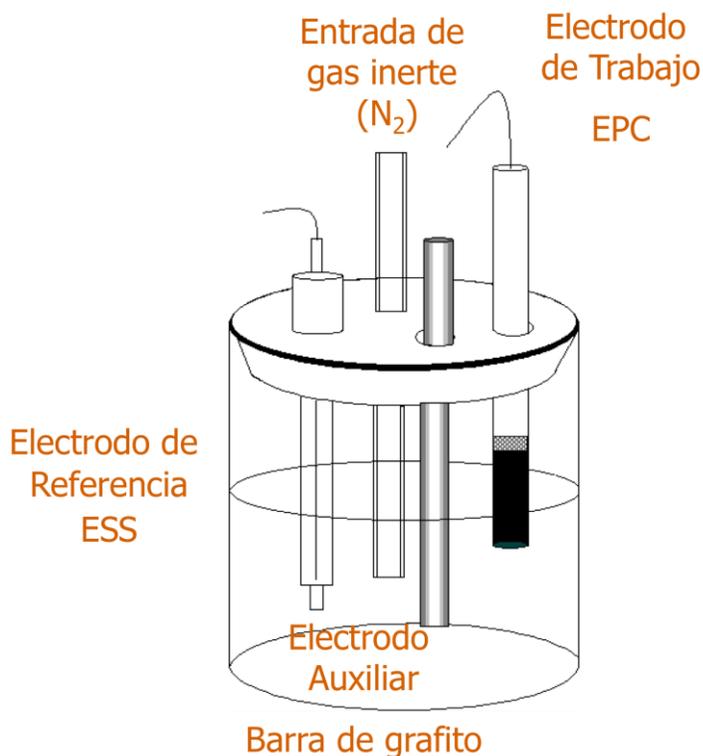


Figura III.3. Celda Electroquímica convencional de tres electrodos: Electrodo de referencia (ESS), electrodo auxiliar (barra de grafito) y Electrodo de trabajo (mezcla del material catalítico y Nujol en una relación 1:1).

III.4.6.3. Reacción de oxidación de metanol (ROM).

III.4.6.3.1. Preparación del electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo se preparó de la siguiente manera:

Un cilindro de carbón vítreo de 5 mm de diámetro ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$) y 6 mm de altura se insertó a presión dentro de un soporte cilíndrico compuesto por una parte de teflón y otra de acero inoxidable de 1.1 cm de diámetro y 2.7 cm de altura en la parte inferior de este cilindro y con cuerda en la parte interior de este para poder fijarlo a un contacto de acero inoxidable que es atornillado al Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).

La superficie del carbón vítreo expuesta, se desvastó con ligas grado 400 y 600 para tener una superficie que permitiera la adherencia de la tinta del electrocatalizador (figura III.4).

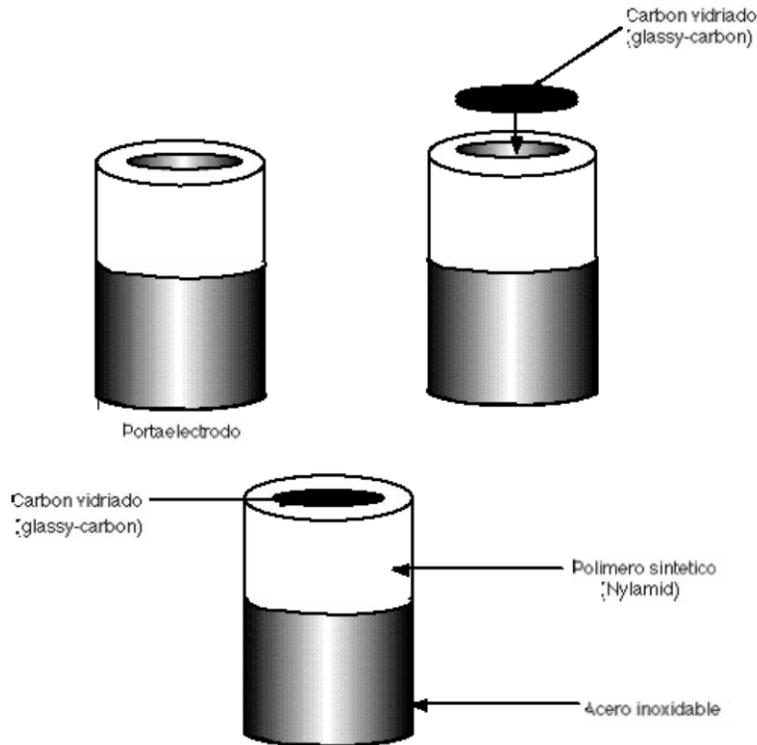


Figura III.4. Electrodo de trabajo para el análisis de EDR.

La tinta del electrocatalizador se preparó de la siguiente manera:

- a) Se mezcló 0.5 mg de cada catalizador sintetizado con 5 μl de Nafion® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) y 10 μl de etanol de alta pureza como diluyente.
- b) La mezcla se metió a ultrasonido por 5 minutos hasta formar una suspensión homogénea o tinta.
- c) Se depositaron 2 gotas de la suspensión con una micropipeta sobre el soporte de carbón vítreo, abarcando toda el área geométrica (0.1963

cm²), en forma de capas finas hasta observar una película delgada y homogénea.

- d) Se limpiaron los residuos circundantes de la tinta y el electrodo preparado se dejó secar durante 2 horas a temperatura ambiente.

III.4.6.4.2. Montaje Electroquímico para el estudio por EDR.

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con doble pared (figura III.3). La celda consta de tres electrodos, un electrodo de trabajo como se describió anteriormente, un electrodo de referencia de sulfato saturado (ESS) Hg / Hg₂SO₄ / K₂SO₄ (E= 0.640 V/ENH). El electrodo auxiliar o contraelectrodo consistió en una barra de grafito. Como electrolito se utilizó una mezcla de H₂SO₄ 0.5 M y CH₃OH 2 M.

Previo a los experimentos electroquímicos la mezcla electrolítica fue desoxigenada con nitrógeno de alta pureza (INFRA) durante 20 min.

Los estudios electroquímicos sobre la ROM se realizaron en un EDR, que consiste en un rotor TACUCCEL, conectado al Epsilon y mediante el software BasiEpsilon.

Para determinar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados a través de los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de metanol, pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga, se empleó un electrodo de disco rotatorio (EDR), realizando un barrido de potencial en el intervalo de estudio a una velocidad de barrido de 1 mVs⁻¹ y en condiciones de estado estacionario y a diferentes velocidades de rotación: 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 y 2000 rpm.

Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, se permitió que el sistema alcanzará un potencial a circuito abierto (OCP) constante y estable.

CAPITULO IV

CARACTERIZACIÓN

CARACTERIZACIÓN

Para la determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores se emplearon las técnicas de reducción a temperatura controlada (TPR), difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), de barrido (SEM) y espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS).

Además se hizo una caracterización electroquímica sobre los diferentes catalizadores obtenidos por la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC).

IV.1. Análisis por Reducción a Temperatura Programada (TPR).

IV.1.1. TPR sobre las sales precursoras mono-metálicas.

En esta parte del trabajo, se muestra un estudio comparativo del desarrollo térmico de la descomposición de las sales precursoras utilizadas, así como el desarrollo térmico de los catalizadores tri-metálicos sintetizados en una atmósfera reductiva (H₂).

A partir de la técnica de TPR se determinó la temperatura a la que se lograría la completa descomposición y/o reducción de las sales precursoras empleadas en este trabajo.

Para el ácido hexacloroplatinato (H₂PtCl₆) el perfil de TPR se presenta en la figura IV.1, en éste perfil se aprecia que la descomposición térmica de la sal precursora de Pt se lleva a cabo a partir de un proceso de multi-pasos. Este proceso tiene lugar en un intervalo de temperatura de 120-194°C.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el proceso de descomposición de H₂PtCl₆, bajo una atmósfera inerte puede llevarse a cabo de la siguiente manera [1]:



Sin embargo bajo una atmósfera reductiva, el proceso de descomposición de esta sal, se lleva a cabo a menores temperaturas [2]. Además de que el proceso de descomposición de PtCl_4 procede de la siguiente manera [3]:



Evitando con esto la formación de PtCl_2 como se propone en la reacción (4.3), llevando a la descomposición directa de PtCl_4 a Pt° y a la formación del HCl.

Lo anterior concuerda con el perfil de TPR obtenido en la descomposición de la sal precursora H_2PtCl_6 empleado en este trabajo.

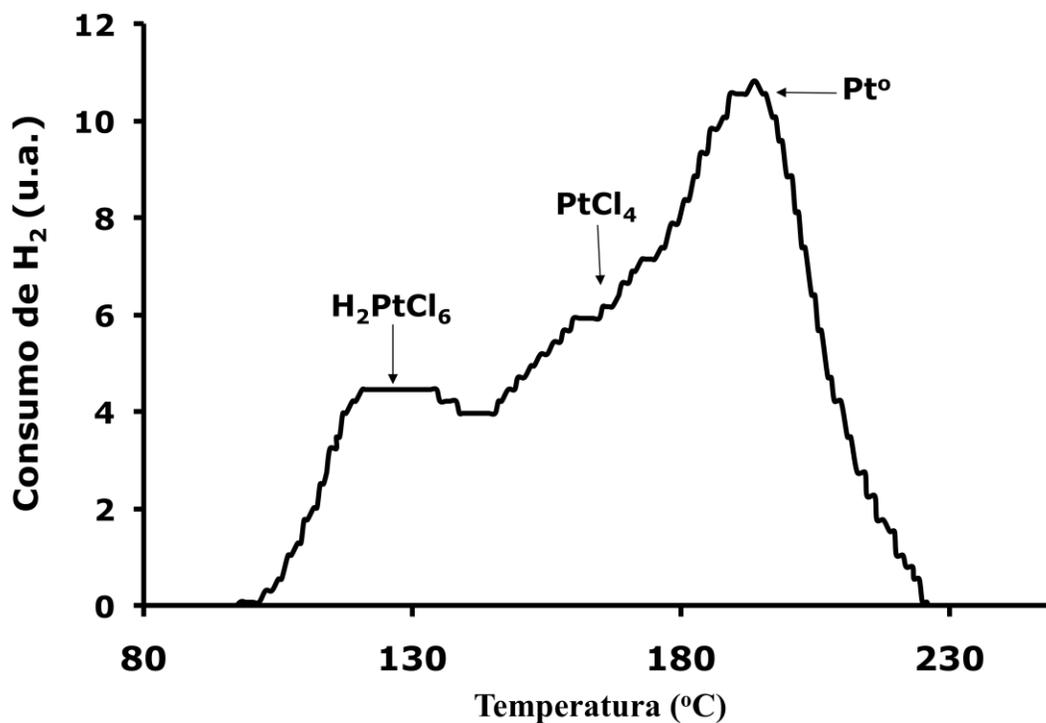


FIGURA IV.1. Perfil de TPR de la sal precursora de H_2PtCl_6 llevada a una temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con flujo constante de H_2 .

La descomposición de la sal precursora de RuCl_3 bajo una atmósfera reductiva (flujo de H_2) se muestra en la figura IV.2. En este perfil, el proceso de reducción comenzó a una temperatura de 164°C y la máxima evolución del cloruro de hidrógeno se presentó a 248.06°C . De acuerdo a la bibliografía, este proceso se lleva a cabo de la siguiente manera [4]:



A temperaturas que exceden los 300°C , el consumo de hidrógeno observado en el perfil a TPR es asociado a la gasificación parcial del soporte alrededor de las partículas metálicas, por lo que es acompañado de la evolución de CH_4 [5].

Como se puede ver en este perfil, la temperaturas de reducción a la que se presentan los procesos son mayores que los obtenidos sobre los procesos de reducción del H_2PtCl_6 ; además de que esta sal se reduce a temperaturas mayores cuando se encuentra disperso sobre el grafito [4].

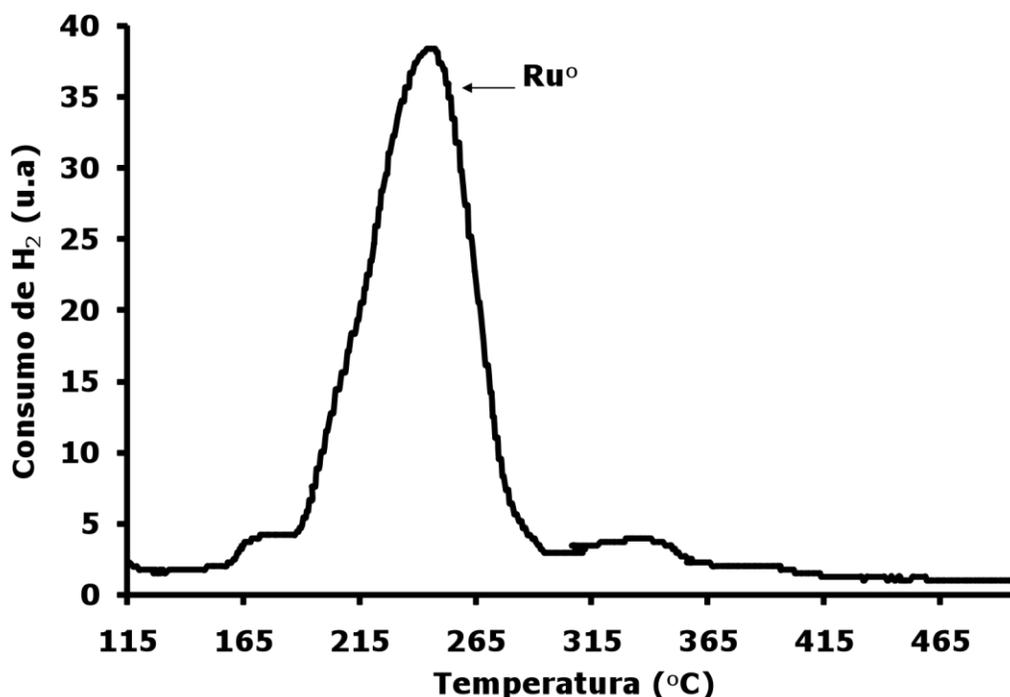


FIGURA IV.2. Perfil de TPR de la sal precursora de RuCl_3 , llevada a una temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con flujo constante de H_2 .

Para la sal de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, el perfil de TPR, se presenta en la figura IV.3. La principal característica de este perfil, es la presencia de un pico angosto claramente separado a bajas temperaturas (60°C). De acuerdo a lo reportado en la literatura, esta separación de señales indica la formación de una especie de sub-carbonilo de Mo en la superficie; fenómeno que también se ha presentado sobre alúmina [6-7].

Seguido de este pico angosto, se presenta una señal ancha alrededor de los 90°C , el consumo de H_2 sobre esta señal corresponde a la suma de los picos de reducción de especies de Mo [8], donde el máximo consumo de H_2 se presenta a una temperatura de 125°C y que de acuerdo a lo reportado en la literatura [9], las reacciones que podrían estar involucradas en estos procesos de reducción son: primero la reducción del Mo^{+6} a Mo^{+5} y posteriormente la reducción de Mo^{+5} a Mo^{+4} o la mezcla de Mo^{+4} y molibdeno metálico [10-11].

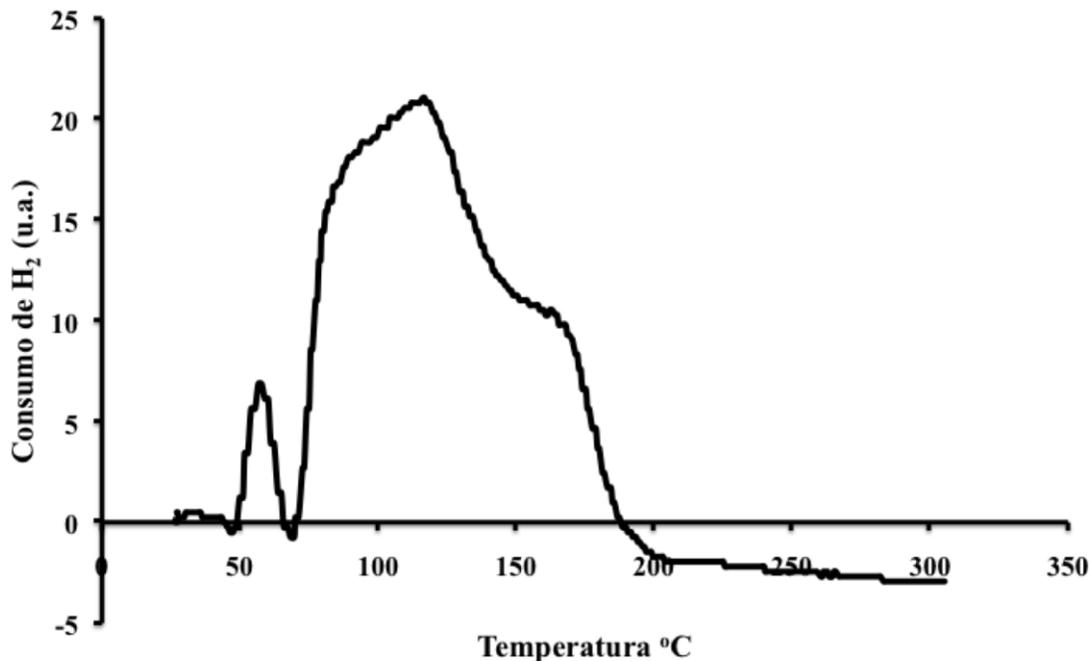


FIGURA IV.3. Perfil de TPR de la sal precursora de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, llevada a una temperatura de reducción hasta los 300°C bajo una atmósfera reductiva con un flujo constante de H_2 .

IV.1.2. TPR de las sales precursoras de los sistemas tri-metálicos sintetizados por los métodos de impregnación y co-impregnación.

El efecto de la incorporación de las tres sales sobre el soporte también fue estudiado por la técnica TPR; los perfiles obtenidos a partir de estos estudios se muestran en la figura IV.4a-d, que corresponden a los catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C respectivamente.

El perfil de TPR del catalizador tri-metálico IM/C (figura IV.4a) presentó una sola señal en el proceso de reducción de las sales impregnadas sobre el soporte, empezando dicha reducción a una temperatura de 139.08°C y finalizando en 197.60°C , con un máximo en el consumo de H_2 a una temperatura aproximada de 157.86°C .

En el caso del perfil de TPR del catalizador tri-metálico CoIM/C (figura IV.4b), se observan tres proceso de descomposición, los cuales se encuentran a temperaturas de 82.25°C , 118.72°C y 147.09°C .

En el caso de los catalizadores tri-metálicos CoIM3/C y CoIM5/C que fueron sometidos a un proceso de calcinación previo a la reducción, los perfiles de TPR (figuras IV.4c y d, respectivamente) presentan un comportamiento muy similar entre si, ya que sola una señal se observa en estos perfiles lo que significa que se encuentran englobados los procesos de reducción de las correspondientes sales que fueron incorporadas al soporte.

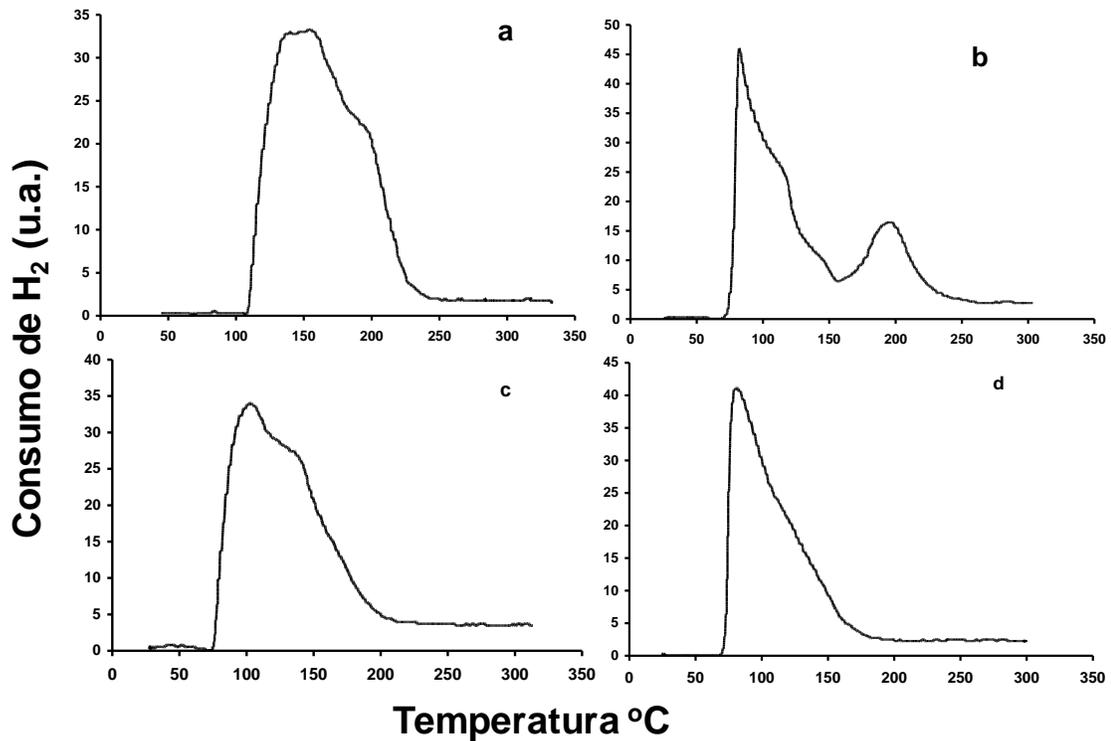


FIGURA IV.4. Perfil de TPR de los sistemas tri-metálicos en forma de sales precursoras, sintetizados por: (a) impregnación (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación previamente calcinada a 300 °C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación previamente calcinada a 500 °C (CoIM5/C) llevados a una temperatura de reducción hasta los 300 °C bajo una atmósfera reductiva con un flujo constante de H₂.

En la tabla IV.1 se presentan las temperaturas obtenidas durante el proceso de reducción de los diferentes catalizadores, así como de la cantidad de H₂ consumido en este proceso de reducción.

Tabla IV.1. Temperaturas de reducción y consumo de H₂ obtenidas sobre las sales precursoras utilizadas para la obtención de los diferentes catalizadores.

Sales precursoras	Temperatura (°C) a la que se presentan los procesos de reducción	Consumo de H ₂ (u.a.)
H ₂ PtCl ₆ /C	121.28	4.45
	155.12	5.18
	194.14	10.80
RuCl ₃ /C	164.94	3.47
	248.06	38.14
Mo(CO) ₆ /C	60.30	7.62
	90.14	17.81
	125.23	21.26
Sales Impregnadas/C	139.09	32.77
	157.87	33.02
	197.60	21.29
Sales Co-impregnadas/C	82.25	45.95
	118.72	23.49
	198.11	16.41
Sales previamente calcinadas a 300°C/C	104.21	33.74
	138.51	26.66
Sales previamente calcinadas a 500°C/C	82.97	40.58

Como se puede ver en la tabla IV.1 la incorporación de las tres sales al soporte provoca que la temperatura de reducción disminuya, sobre todo en los catalizadores previamente calcinados a 300 y 500°C, este fenómeno se puede asociar a dos posibles efectos involucrados en estos sistemas ternarios. Un efecto puede deberse a que uno de los metales previene que los óxidos formados durante el proceso de reducción se aglomeren, y por lo tanto la interacción metal-soporte disminuya provocando el cambio a menores temperaturas de reducción [12]. El otro efecto puede deberse a la combinación de los metales formando mezclas. Esto último se puede asociar al hecho de que solo se

presentó un pico en los perfiles de TPR de los sistemas tri-metálicos [13].

Otra característica de estos perfiles es un mayor consumo de H_2 observado durante el proceso de reducción, lo cual sugiere una mayor disponibilidad de área sobre estos catalizadores tri-metálicos provocado por el método de síntesis empleado.

IV.2. Difracción de rayos X.

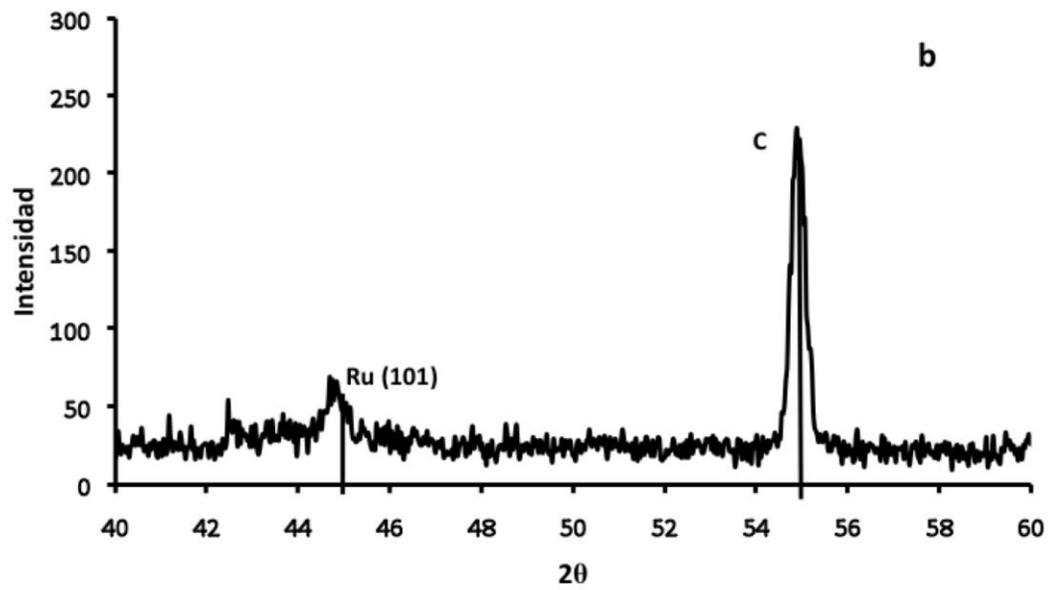
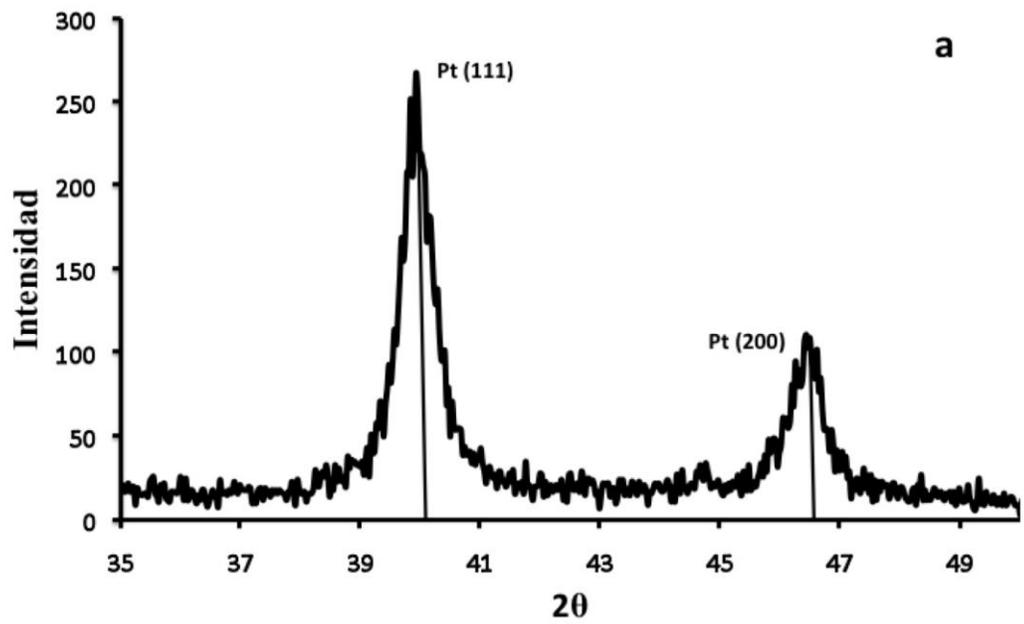
En esta sección se analizará la estructura, morfología, grado de dispersión y composición de los diferentes catalizadores sintetizados. Para tratar de identificar las fases presentes; así como el grado de cristalinidad en los productos de síntesis, se realizaron mediciones de difracción de rayos X en los polvos obtenidos.

Como es conocido, cada especie cristalina está caracterizada por su propio patrón de difracción de rayos-X, el cual corresponde a las distancias reticulares en la especie [14].

IV.2.1. Difracción de rayos-X de catalizadores mono-metálicos.

Con fines comparativos se obtuvieron primeramente los difractogramas de los catalizadores Pt/C, Ru/C y Mo/C sintetizados por impregnación y reducidos con un flujo constante de H_2 a $300^\circ C$ (figura IV.5a-c).

En estos difractogramas se puede ver la presencia de las correspondientes señales de los metales soportados. En el caso del difractograma de Mo/C (figura IV.5) no fue posible obtener un pico de difracción en el intervalo de 2θ medido debido a la alta dispersión del mismo, sin embargo el valor de 2θ se tomó en base a su correspondiente tarjeta en el plano cristalográfico (110).



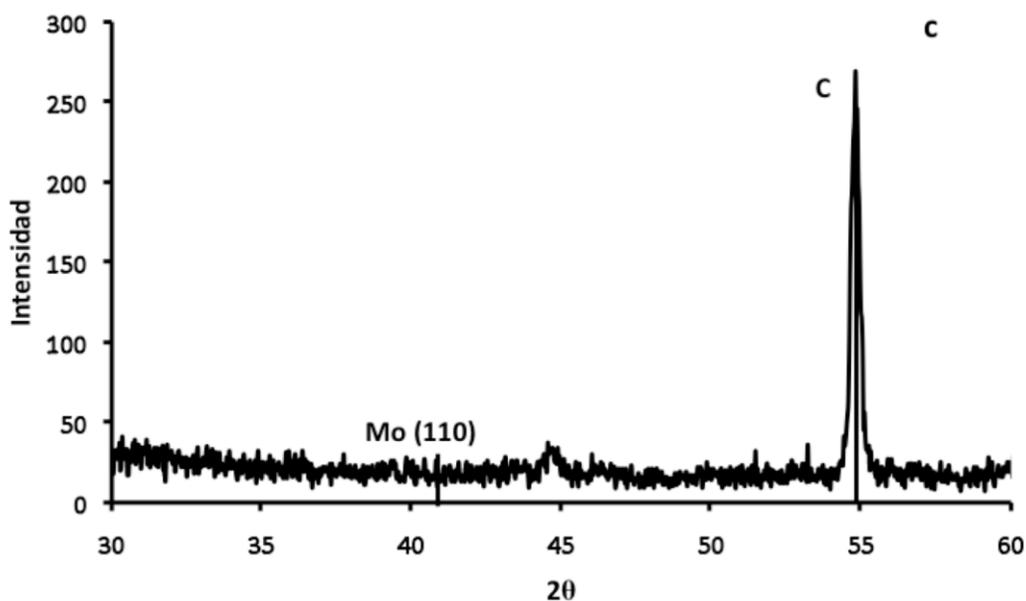


Figura IV.5. Patrones de dirección de rayos-X de los catalizadores mono-metálicos sintetizados por el método de impregnación y reducidos con flujo de H_2 , manteniendo una temperatura constante de $300^\circ C$: a) Pt/C, b) Ru/C y c) Mo.

En la tabla IV.2, se presentan los resultados obtenidos a partir de estos difractogramas tales como: orientaciones cristalográficas de cada metal, así como su correspondiente valor en 2θ , su estructura cristalográfica y el número de la tarjeta a la cual esta referida [15].

TABLA IV.2. Resultados obtenidos por DRX sobre los catalizadores mono-metálicos sintetizados por impregnación.

Catalizador	Plano cristalográfico	2θ	Estructura cristalográfica	Tarjeta
Pt/C	(111)	39.92°	fcc	JCPDS 4-0802
	(200)	46.40°		
Ru/C	(101)	44.00°	hcp	JCPDS 6-0663
Mo/C	(110)	40.50°	fcc	JCPDS 4-0809

IV.2.2. Difracción de rayos-X de catalizadores bi-metálicos.

Los difractogramas de catalizadores bi-metálicos B1/C (Pt-Ru) y B2/C (Pt-Mo), obtenidos por impregnación y reducidos a 300°C, se presentan en la figura IV.6a-b respectivamente.

El catalizador bi-metálico B1/C (figura IV.6a) presenta los picos característicos que se observaron en los difractogramas de los catalizadores mono-metálicos de Pt y Ru (figuras IV.5a y b, respectivamente). Sin embargo, estos picos se presentaron a valores de 2θ mayores con respecto a las mismas reflexiones presentadas sobre los catalizadores mono-metálicos. Este desplazamiento de los picos hacia valores mayores de 2θ es un argumento de la formación de una mezcla de las partículas de Pt y Ru favorecidas por este método de síntesis [14, 16-18].

En el caso del catalizador B2/C (figura IV.6b), el difractograma obtenido solamente muestra los picos asociados a Pt (111) y Pt (200) (tarjeta JCPDS 4-0809) indicando la posible ausencia de Mo. Sin embargo, con un estudio más detallado propuesto por Glatter (deconvolución) [19] fue posible determinar el pico correspondiente a Mo en $2\theta=40.55^\circ$ (tarjeta JCPDS 1-1194), el cual se encontraba acoplado a la señal de Pt (111). Esto se estableció debido a la asimetría que la señal de Pt presentó, y que en principio se pensó se debía a un esfuerzo de la red cristalina del Pt.

Como se puede ver en esta figura, los valores de 2θ no variaron con respecto a las presentadas sobre los catalizadores mono-metálicos; lo cual significa la formación de una mezcla homogénea entre las partículas de Pt y Mo [20].

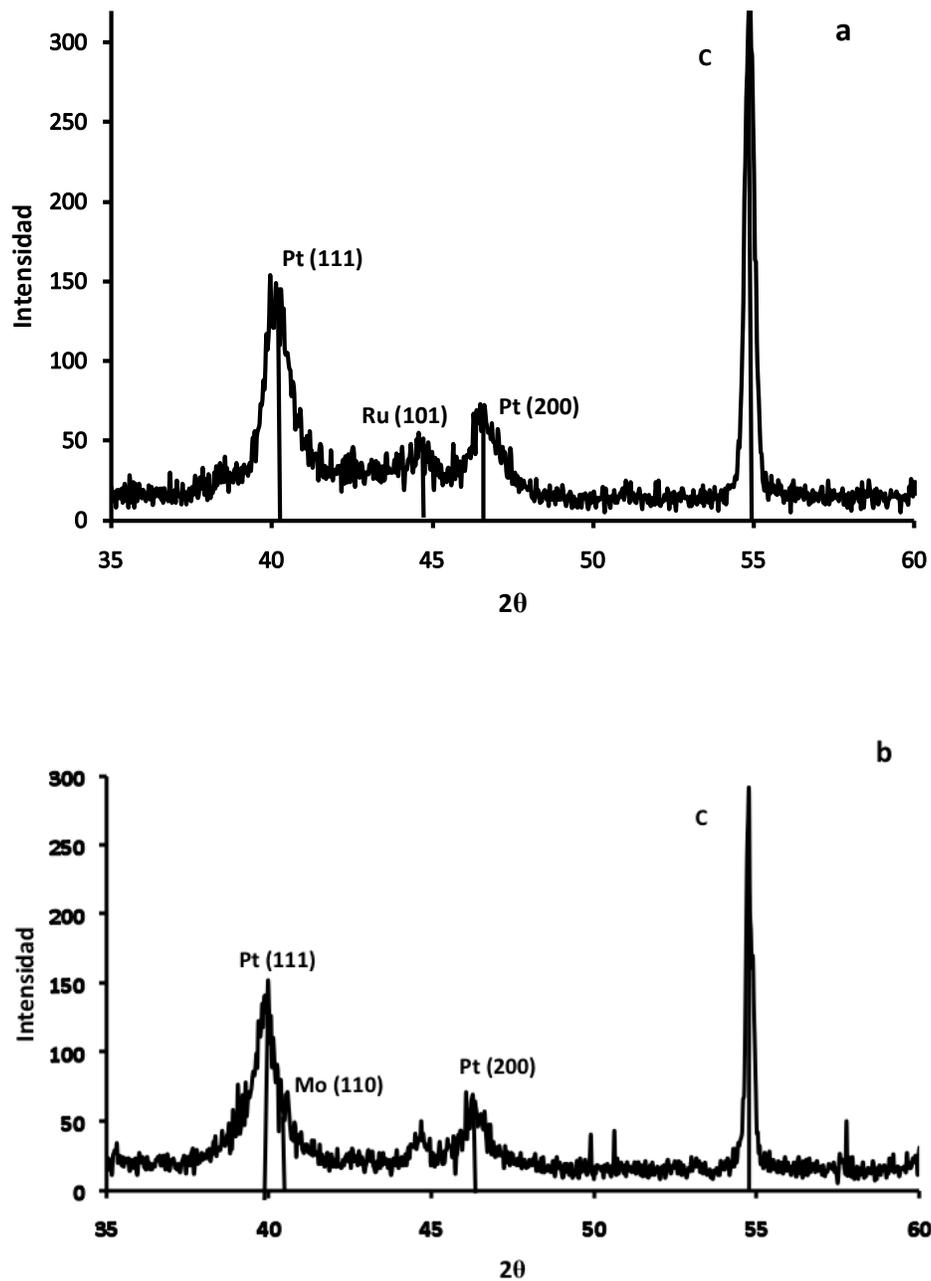


Figura IV.6. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores bi-metálicos: a) B1/C y b) B2/C sinterizados por el método de impregnación sucesiva y reducidos con un flujo constante de H_2 a una temperatura de $300^\circ C$.

IV.2.3. Difracción de rayos-X de catalizadores tri-metálicos.

Los difractogramas de rayos-X de los catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C se presentan en las figuras IV.7 a-d, respectivamente. Como se puede ver, en estos difractogramas se observan los picos correspondientes a Pt, Ru y Mo sin una variación importante en la posición del valor de 2θ de estos picos en comparación con los obtenidos sobre los catalizadores bi-metálicos presentados en la sección anterior.

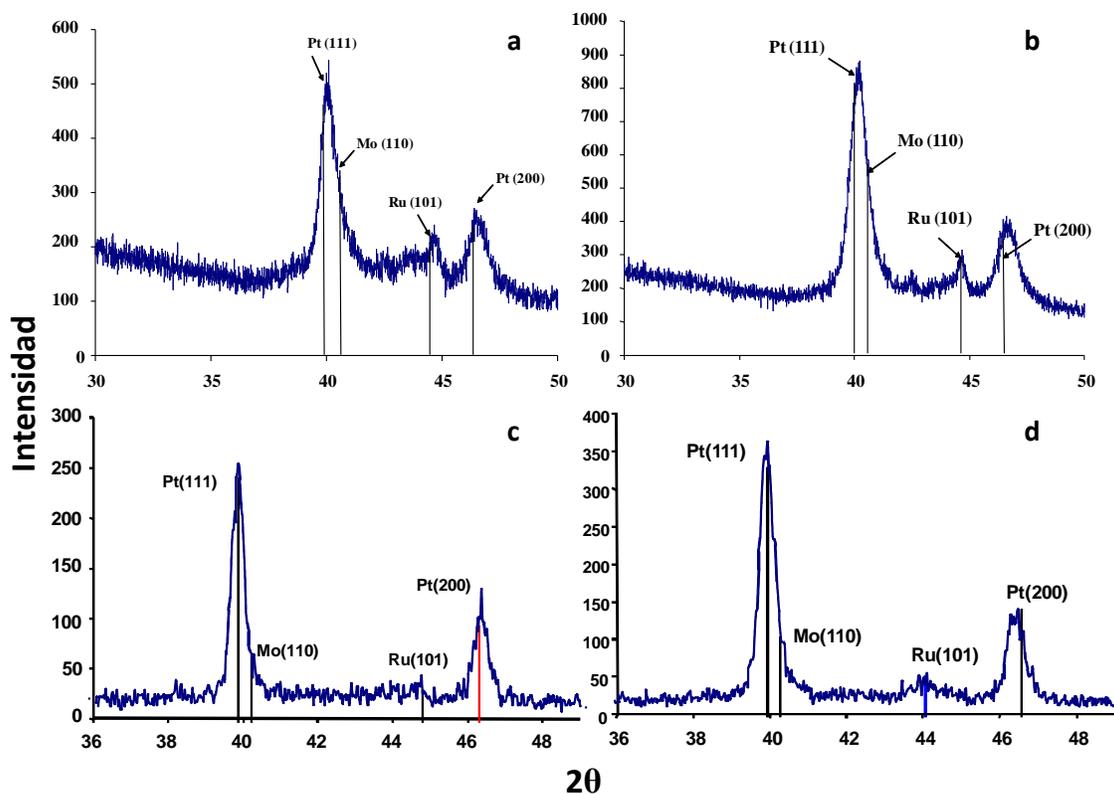


Figura IV.7. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores tri-metálicos: a) IM/C y b) CoIM/C sinterizados por el método de impregnación sucesiva, reducidos con flujo de H_2 a $300^\circ C$ y de los catalizadores tri-metálicos: c) CoIM3/C y d) CoIM5/C sintetizados por el método de co-impregnación, sometidos a una previa oxidación con flujo de O_2 a 300 y $500^\circ C$ respectivamente y posteriormente reducidos con un flujo de H_2 a 300 y $500^\circ C$ respectivamente.

Para comprender el efecto del Mo dentro de los diferentes sistemas tri-metálicos en función del método de síntesis; se calculó la intensidad relativa de cada metal mediante cada reflexión de Pt (111), Pt (200), Ru (101) y Mo (110) (tabla IV.3) a partir de los correspondientes patrones de difracción, asumiendo que la absorción de rayos-X es igual y por lo tanto, el porcentaje es proporcional a las áreas de los picos de rayos-X.

Tabla IV.3. Intensidad relativa de los picos de Mo o Ru en función del pico de Pt (111).

Catalizador	2θ	Intensidad relativa (%)	$I_{Mo(110)}/I_{Pt(111)}$	$I_{Ru(101)}/I_{Pt(111)}$
IM/C				
Pt (111)	40.08°	52.62	0.34	0.12
Pt (200)	46.59°	22.59		
Ru (101)	42.88°	6.47		
Mo (110)	40.44°	18.30		
CoIM/C				
Pt (111)	40.14°	46.16	0.56	0.12
Pt (200)	46.65°	21.96		
Ru (101)	41.94°	5.85		
Mo (110)	40.24°	26.03		
CoIM3/C				
Pt (111)	40.02°	66.19	0.05	0.04
Pt (200)	46.49°	27.74		
Ru (101)	43.86°	2.73		
Mo (110)	40.30°	3.35		
CoIM5/C				
Pt (111)	40.09°	68.60	0.04	0.06
Pt (200)	46.39°	23.81		
Ru (101)	43.97°	4.63		
Mo (110)	40.55	2.96		

La diferencia mostrada entre las relaciones $I_{Mo(110)}/I_{Pt(111)}$ de los catalizadores IM/C y CoIM/C se debe a que en el catalizador CoIM/C el Mo es segregado en el soporte, mientras que cuando la síntesis es mediante impregnación como es en el caso del

catalizador IM/C, la mayor parte del Mo permanece como una capa externa en la superficie del catalizador o posiblemente es incorporado en la red del Pt. Esta segunda posibilidad es descartada, debido a que no se observa un desplazamiento de los picos de Pt.

Esta segregación va disminuyendo en los catalizadores tri-metálicos CoIM3/C y CoIM5/C donde el Mo no es detectado.

En el caso de Ru, se forman pequeñas partículas tanto en el catalizador IM/C como en el catalizador CoIM/C; por lo que el método de síntesis es equivalente. Por el contrario si el catalizador es previamente calcinado y posteriormente reducido, la intensidad del pico de Ru disminuye, corroborando que este está altamente disperso formando partículas muy pequeñas o una delgada capa en el soporte.

IV.3. Estudio a partir de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Transmisión (TEM) sobre catalizadores tri-metálicos.

Con el fin de estudiar las características morfológicas de los catalizadores obtenidos se obtuvieron las micrografías de estos materiales, empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Los microscópios electrónicos actuales permiten realizar un examen del relieve superficial de una muestra, mediante la formación de imágenes en el rango de los micrómetros y la obtención de la distribución cualitativa de los elementos en una muestra [21-22]. De esta manera se pudo obtener un análisis elemental en microregiones dentro de las muestras.

IV.3.1. Estudio por SEM sobre catalizadores tri-metálicos.

En las figuras IV.8a-d se presentan las micrografías obtenidas a partir del análisis por SEM para las catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C a una amplificación de 1000x, respectivamente.

En estas micrografías se observa el carácter heterogéneo que poseen estos materiales, presentando grandes aglomerados formados por partículas mas pequeñas, estas partículas muestran diferentes morfologías entre las que predominan formas esféricas irregulares.

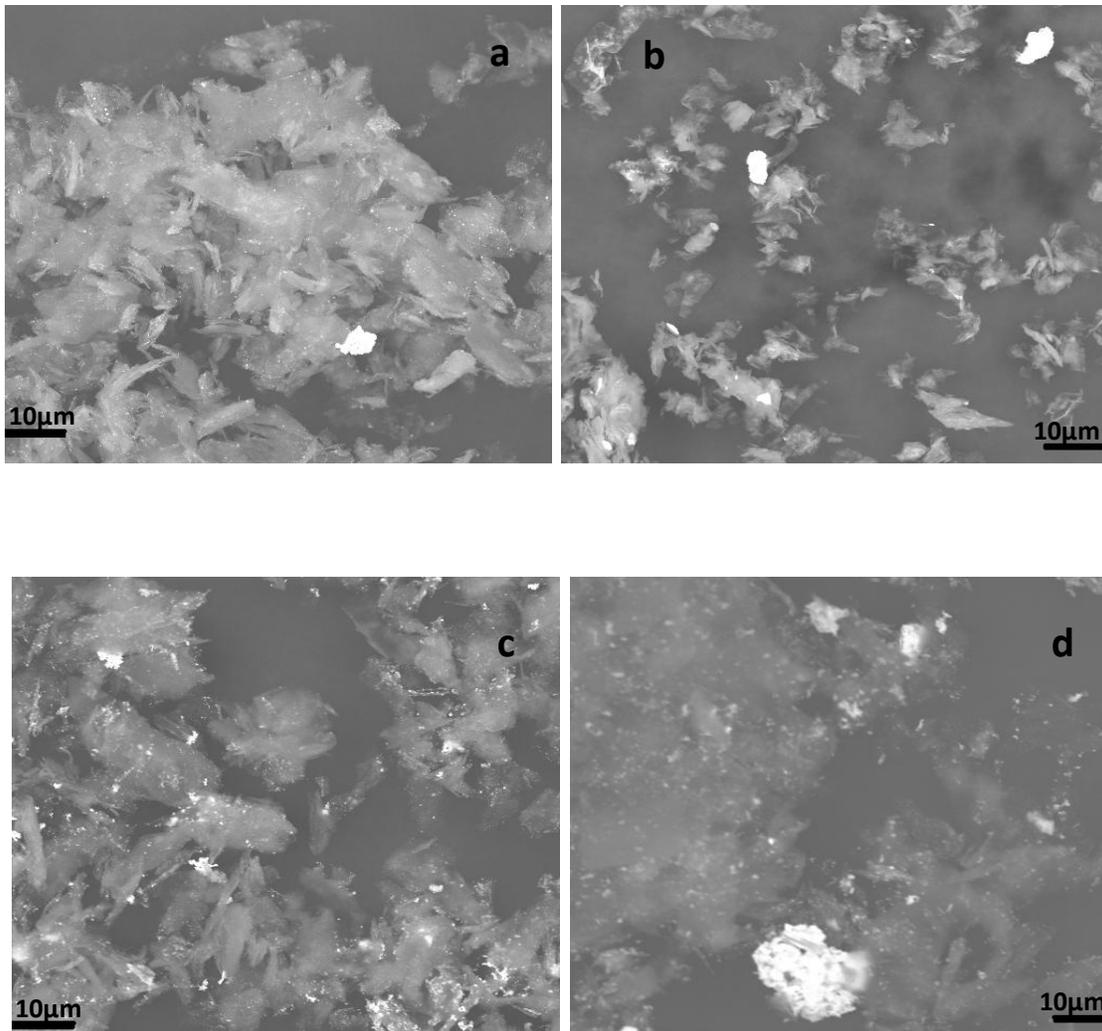


Figura IV.8. Micrografías obtenidas a partir del análisis de SEM a 1000x ampliaciones sobre los catalizadores tri-metálicos sintetizados por los métodos de: a) impregnación (IM/C), b) co-impregnación (CoIM/C) y catalizadores tri-metálicos sintetizados por el método de co-impregnación previamente calcinados con flujo de O₂ a una temperaturas de: c) 300°C (CoIM3/C) y d) 500°C (CoIM5/C).

IV.3.2. Estudio por TEM sobre catalizadores tri-metálicos.

Micrografías con ampliaciones mayores pudieron ser obtenidas a partir del análisis por microscopía electrónica de transmisión. En las figuras IV.9 a-d se muestran dichas micrografías de los correspondientes catalizadores tri-metálicos.

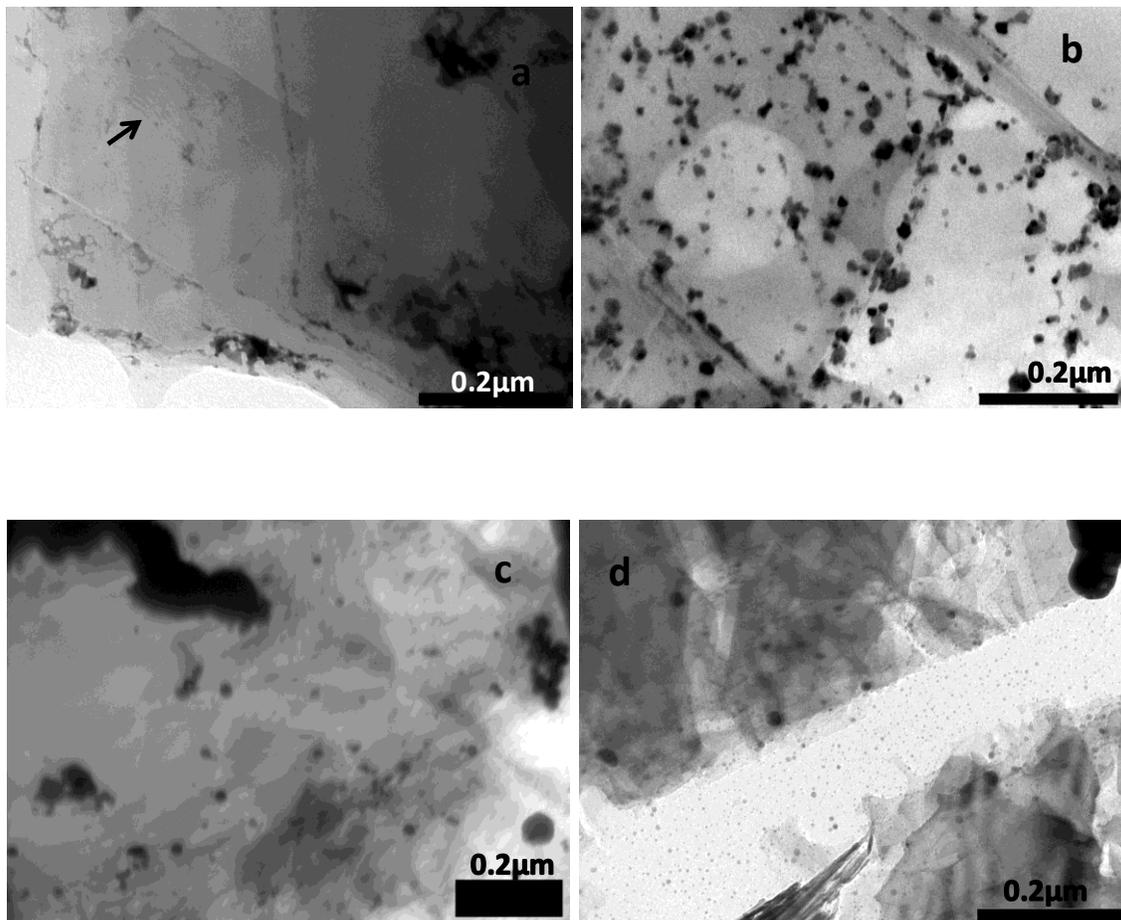


Figura IV.9. Micrografías de TEM de los catalizadores tri-metálicos sintetizados por: (a) impregnación sucesiva (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 500°C (CoIM5/C).

En todas las micrografías de TEM se pueden observar partículas típicas de nuestros materiales con un gran tamaño y con un color oscuro indicando que el espesor de ellas es considerable.

En el caso particular del catalizador tri-metálico IM/C (figura IV.9a) se observa un crecimiento preferencial de las partículas en los bordes de las placas de grafito efecto que no se presenta en las otras micrografías; además en esta micrografía se puede observar que el material está compuesto por zonas nanocristalinas embebidas en una estructura amorfa, esto se revela por las líneas encontradas en ciertas zonas como la señalada por la flecha de tal imagen; lo que significa de acuerdo a estudios realizados en otros trabajos por difracción de electrones (DE), que estos materiales presentan un arreglo cristalino de corto alcance [23].

Por otro lado, las figuras IV.9 b, c y d presentan algunos aglomerados de gran tamaño, los cuales pudieron ser causados por el método de síntesis. A pesar de esto; se puede ver que las partículas metálicas se encuentran generalmente dispersas en el soporte de una manera heterogénea con diferentes tamaños.

A partir de la evaluación de varias regiones de estas micrografías de TEM se estimó estadísticamente el tamaño promedio de las partículas, construyéndose los histogramas de las distribuciones del tamaño de partícula correspondiente a estos catalizadores tri-metálicos (figura IV.10).

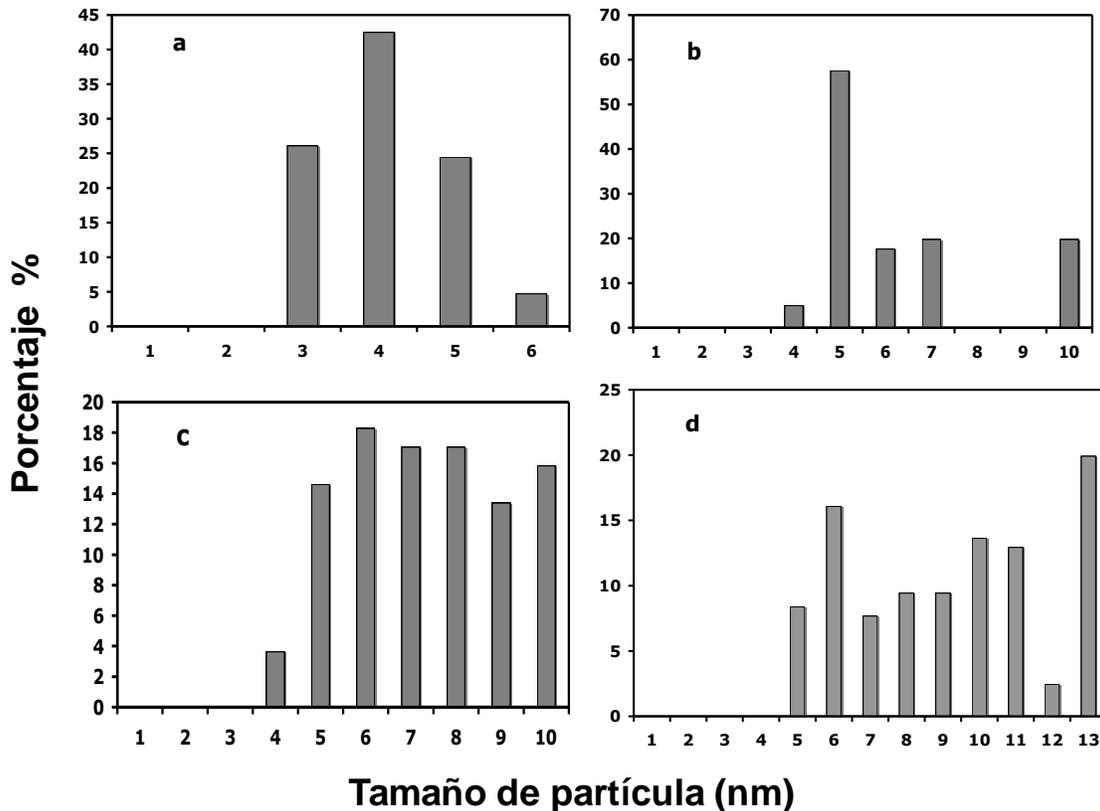


Figura IV.10. Distribuciones de tamaño de partícula estimadas de las micrografías de TEM a partir del conteo de aproximadamente 2000 partículas sobre los catalizadores tri-metálicos sintetizados por: (a) impregnación sucesiva (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 500°C (CoIM5/C).

De estas distribuciones, se puede ver que tanto el catalizador IM/C como el CoIM/C (figuras IV.10 a y 10 b) presentan una mejor homogeneidad en el tamaños de partículas.

Para el catalizador IM/C se detectaron partículas metálicas desde 3 nm hasta 6 nm, y que de acuerdo a su distribución las partículas de menor tamaño se encuentran en mayor proporción. Para el catalizador CoIM/C se obtuvieron partículas ligeramente mayores a las obtenidas sobre el catalizador IM/C, sin embargo el porcentaje obtenido para las partículas de menor tamaño fue significativamente mayor que el presentado sobre las partículas del catalizador IM/C.

Para los catalizadores CoIM3/C y CoIM5/C, los resultados muestran que las

partículas de estos catalizadores permanecen con una relativa alta dispersión sobre el soporte después de que estos materiales fueron previamente calcinados. Sin embargo; el promedio del tamaño de las partículas fue mayor al someter a estos materiales al proceso de calcinación (figuras IV.10 c y 10 d). Por ejemplo, el promedio del tamaño de partícula para CoIM3/C va desde 4 nm hasta 10 nm, y para el catalizador CoIM5/C va desde 5 nm hasta 13 nm [24].

Sin embargo; se ha encontrado que los materiales que son sometidos a tratamientos térmicos en el intervalo de temperatura de 300 a 500°C, presentan las condiciones mas apropiadas para obtener una buena electrocatálisis debido al mejoramiento de las propiedades de las mezclas (como se vera en la siguiente sección) [25]. En la tabla IV.4, se presentan los datos estadísticos como son: el tamaño promedio de las partículas (L_{TEM}) y su porcentaje de las imagenes de TEM.

Tabla IV.4. Promedio del tamaño de partícula de los catalizadores tri-metálicos estimados estadísticamente de las micrografías de TEM.

Catalizador	L_{TEM} (nm)	Porcentaje (%)
IM/C	5	42.52
CoIM/C	6	57.58
CoIM3/C	7	17.07
CoIM5/C	9	11.11

Como se puede ver en la tabla IV.4, los catalizadores tri-metálicos que no fueron sometidos a una previa calcinación presentan un mayor porcentaje de partículas pequeñas; por otro lado, los catalizadores tri-metálicos que fueron sometidos a una previa calcinación presentan tamaños de partículas mayores.

IV.4. Desorción a temperatura programada (TPD).

IV.4.1. TPD de los catalizadores mono-metálicos.

Con fines comparativos se obtuvieron primeramente los termogramas de TPD de los catalizadores mono-metálicos; estos termogramas se obtuvieron siguiendo la desorción de hidrógeno de los catalizadores mono-metálicos de Pt/C, Ru/C y Mo/C.

La principal característica de estos termogramas de TPD es la presencia de dos picos originados por la desorción de hidrógeno, los cuales fueron obtenidos a partir de la deconvolución del termograma de TPD empleando el programa Origin 7.

En la tabla IV.5 se presentan las temperaturas a las cuales se presentaron estos picos de desorción de hidrógeno sobre los catalizadores mono-metálicos.

Tabla IV.5. Temperaturas obtenidas por TPD para la desorción de hidrógeno sobre catalizadores mono-metálicos

Catalizador	Temperatura (°C)
Pt/C	39
	56
Ru/C	31
	48
Mo/C	41
	54

Como se puede ver en esta tabla IV.5 los tres catalizadores mono-metálicos presentan dos señales de desorción, en donde la señal presentada a bajas temperaturas corresponde a la desorción de hidrógeno débilmente adsorbido sobre la superficie del catalizador y la segunda señal obtenida a altas temperaturas asociada a la desorción de hidrógeno fuertemente adsorbido sobre la superficie del correspondiente catalizador.

IV.4.2. TPD de los catalizadores tri-metálicos.

Los perfiles de los termogramas de TPD de los catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C se muestra en la figura IV.11a-b respectivamente.

Para el catalizador tri-metálico IM/C (figura IV.11a) solo se presenta una señal, lo que sugiere un posible traslape de las señales de desorción de H₂ sobre los sitios metálicos de Pt, Ru y Mo; por lo que sería incierto asociar esta señal de desorción a algún metal en particular; sin embargo de acuerdo a las temperaturas de desorción obtenidas sobre los catalizadores mono-metálicos esta señal se puede asociar a la desorción de hidrógeno débilmente adsorbido sobre los sitios metálicos.

Por otro lado, los termogramas de TPD de los catalizadores CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C (figura IV.11b-d), muestran dos picos originados por la desorción de hidrógeno y que al igual que en los catalizadores mono-metálicos, las señales presentadas a bajas temperaturas son asociadas a la desorción de hidrógeno débilmente adsorbido y las señales presentadas a altas temperaturas se deben a la desorción de hidrógeno fuertemente adsorbido en los sitios metálicos.

En el caso del catalizador CoIM/C (Figura IV.11b), las temperaturas a las que se presentan las señales de desorción son ligeramente mayores que las obtenidas sobre los catalizadores tri-metálicos CoIM3/C y CoIM5/C (Figura IV.11c y 11d respectivamente); además de que las señales de este catalizador son ligeramente mas anchas, lo que sugiere que al someter a los catalizadores a una previa calcinación con flujo de O₂ existe una menor interacción de las partículas metálicas con el soporte.

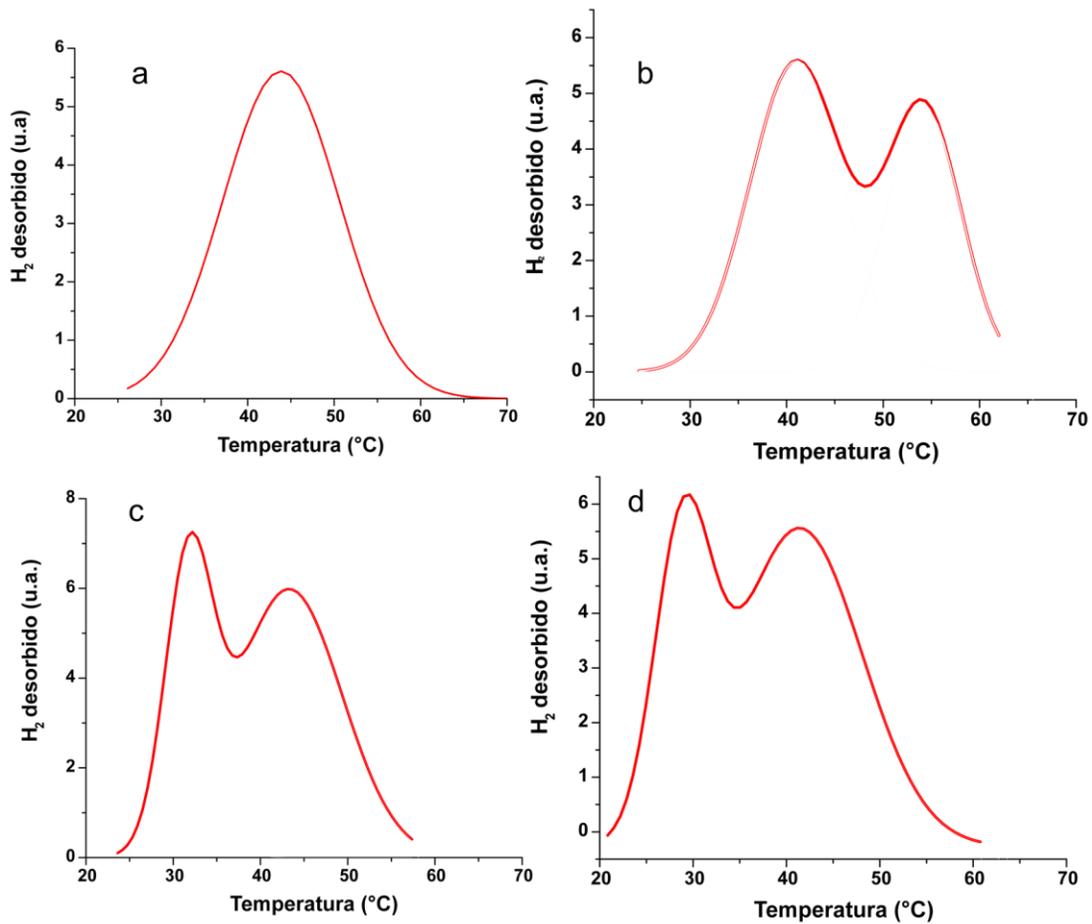


Figura IV.11. Termogramas de desorción de H₂ sobre los catalizadores tri-metálicos sintetizados por: impregnación sucesiva (IM/C), (b) co-impregnación (CoIM/C), (c) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 300°C (CoIM3/C) y (d) co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 500°C (CoIM5/C).

A partir de estos termogramas, se calculó la cantidad de hidrógeno liberado considerando los picos de desorción y tomando en cuenta la cantidad de metal, así como una estequiometría de H/Pt, H/Ru y H/Mo igual a 1 [26], a partir de estos datos se determinó la dispersión de los metales sobre el soporte. En la tabla IV.6, se presentan dichos resultados.

Tabla IV.6. Porcentaje de dispersión obtenido a partir del perfil de TPD sobre los catalizadores tri-metálicos.

Catalizador	Temperatura de desorción de H₂	Dispersión (%)
Impregnado (IM/C)	42°C	33
Co-impregnado (CoIM/C)	41°C 54°C	40
Co-impregnado calcinado a 300°C (CoIM3/C)	32°C 43°C	73
Co-impregnado calcinado a 500°C (CoIM5/C)	30°C 42°C	70

Como se puede observar en esta tabla las señales obtenidas en los termogramas de TPD de los catalizadores tri-metálicos, se presentaron a menores temperaturas en comparación con las obtenidas sobre los catalizadores mono-metálicos; lo anterior sugiere que en función del tratamiento térmico a que fue sometido el catalizador se ve favorecido una mejor interacción entre las partículas metálicas.

También se puede ver en esta tabla IV.6, que los catalizadores que fueron sometidos a una previa calcinación con flujo de O₂ presentan un mayor grado de dispersión, lo que coincide con los resultados obtenidos a partir del análisis por TEM, donde se observa que las partículas de estos catalizadores tri-metálicos presentan una mayor dispersión sobre el soporte.

IV.5. Análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

IV.5.1. Análisis por XPS sobre los catalizadores tri-metálicos.

La naturaleza química y distribución de la fase activa de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos en este trabajo se ha estudiado mediante la técnica de XPS, ya que esta técnica aporta información acerca de la composición de la superficie más externa del sólido.

Inicialmente se obtuvieron espectros generales para los catalizadores tri-metálicos en un intervalo de energía de 0-1000 eV, esto con la finalidad de determinar los elementos químicos que están presentes en la superficie de la muestra. En estos espectros se observaron picos prominentes que corresponden a fotoelectrones de los niveles 1s, 4f, 3d, 3p de los átomos de O, C, Pt, Mo y Ru, respectivamente. En la región de baja energía de enlace se encuentran picos foto-electrónicos de los niveles Pt 4f, Mo 3d y Ru 3p. También se observan picos foto-electrónico de O 1s y C 1s los cuales fueron incluidos en los análisis de todas las muestras.

Posteriormente se llevaron a cabo barridos en intervalos cortos de energía llamados ventanas en XPS para poder obtener los valores de energía de enlace de los picos fotoelectrónicos principales

Todas las intensidades de los picos fueron estimadas mediante el cálculo de la integral de cada pico y ajustando el pico experimental a una combinación lineal Gaussiana/Lorentziana.

En lo que respecta al soporte (grafito), Papirer y col. [27] indican que aproximadamente del 80 al 90% del área de la región espectral O_{1s} se debe a la contribución de átomos superficiales o átomos que se encuentran en una capa externa de 3.5 a 4 nm de grosor. Igualmente, el área de la región espectral C_{1s} se debe a átomos de carbón superficiales o a los encontrados en una capa externa de grosor entre 4 y 5 nm. En todos los casos la señal de C_{1s} muestra un pico asimétrico. Esto se debe parcialmente a la asimetría intrínseca del pico del grafito [28-29] y a la contribución de los grupos superficiales de oxígeno. En la bibliografía se ha encontrado que los espectros XPS de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los materiales carbonosos se puede deconvolucionar empleando un

número variable de picos [30-37]. En nuestro caso, el mejor ajuste del espectro se obtuvo cuando éste se deconvolucionó atendiendo a los datos existentes en la bibliografía [38].

En la tabla IV.7, se muestran las funciones asignadas a los picos obtenidos de la deconvolución de las regiones espectrales de C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores tri-metálicos.

Tabla IV.7. Grupos funcionales asignados a las energías de enlace (EE) de los picos obtenidos en la deconvolución de las regiones espectrales de C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C y CoIM3/C.

Región espectral	C_{1s}			O_{1s}		
EE (eV)	284.60	285.25	286.10	530.98	532.74	534.30
Asignación	C=C	C-O	C=O	C=O	C-O	H ₂ O

En todos los casos se obtuvieron espectros similares. A modo de ejemplo, se muestran en la figura IV.12 los espectros de XPS del catalizador IM/C mostrando los picos de las regiones C_{1s} y O_{1s} con sus correspondientes ajustes.

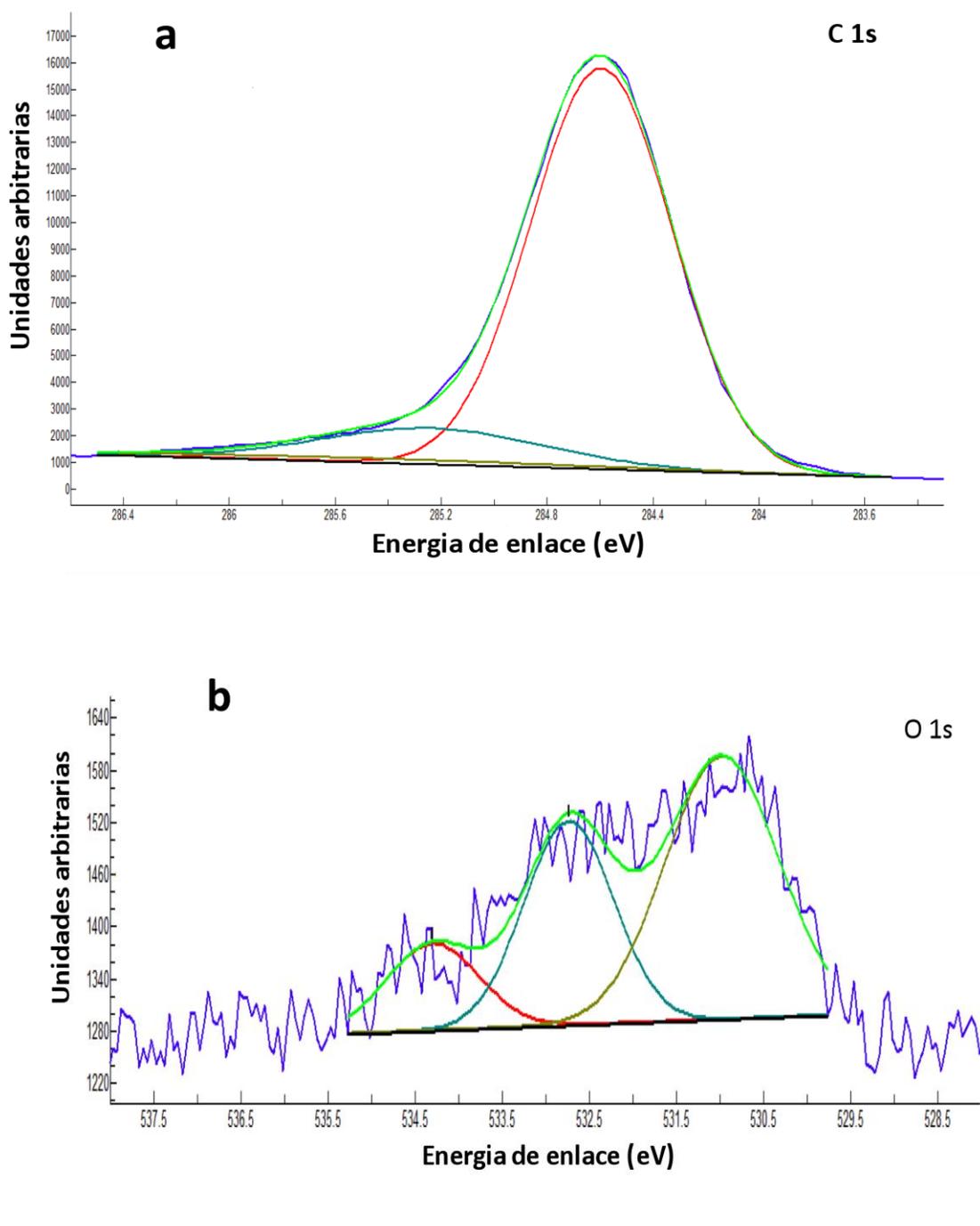


Figura IV.12. Perfiles de XPS de las regiones: a) C_{1s} y b) O_{1s} del catalizador tri-metálico sintetizado por el método de impregnación sucesiva IM/C.

A partir de estos perfiles de XPS se obtuvo el porcentaje de oxígeno presente en los catalizadores tri-metálicos con sus correspondientes energías de enlace (EE) y el porcentaje de área de cada uno de los pico en que se deconvolucionaron los espectros. Estos resultados se muestran en la tabla IV.1.5.1.2 para todos los catalizadores tri-metálicos.

Tabla IV.8. Energías de enlace (eV) de las regiones C1s y O1s de los catalizadores tri-metálicos sintetizados por impregnación sucesiva (IM/C), co-impregnación (CoIM/C), co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 300°C (CoIM3/C) y co-impregnación calcinado a 300°C y reducido con flujo de H₂ a 500°C (CoIM5/C).

Catalizador	C_{1s}	%pico	O_{1s}	%pico	%O_{XPS}
IM/C	284.60	85.5	530.98	53.0	1.88
	285.25	12.1	532.74	32.6	
	286.00	2.2	534.30	14.4	
CoIM/C	284.56	75.3	530.50	16.9	3.66
	285.10	19.7	532.67	68.9	
	285.90	5.0	534.99	14.3	
CoIM3/C	284.57	85.6	530.85	19.6	1.84
	284.89	10.4	532.43	66.2	
	286.22	4.0	534.71	14.4	
CoIM5/C	284.61	87.6	531.03	20.1	2.64
	285.18	11.1	532.39	42.7	
	285.84	1.3	533.78	37.3	

Los resultados indican que la proporción de complejos superficiales de oxígeno con enlaces doble C=O son menores; en general la cantidad de grupos carboxílicos de estos catalizadores debe ser pequeña, ya que los catalizadores fueron tratados a temperaturas a las que la mayoría de estos grupos se han eliminado [39-40].

Para los espectros de XPS de Pt, Ru y Mo, en la tabla IV.9 se presentan las energías de enlace (EE) de los picos de las regiones espectrales de Pt_{4f}, Ru_{3p} y Mo_{3d} de los catalizadores tri-metálicos y en la tabla IV.10, se presentan las relaciones %Pt_{XPS}/%Pt_{Total}, %Ru_{XPS}/%Ru_{Total} y %Mo_{XPS}/%Mo_{Total}.

Tabla IV.9. Energías de enlace (EE) de las regiones Pt_{4f}, Ru_{3p} y Mo_{3d} de los catalizadores tri-metálicos, % másico de Pt_{XPS}, Ru_{XPS} y Mo_{XPS}.

Catalizador	Pt _{4f} (eV)	Ru _{3p} (eV)	Mo _{3d} (eV)	%Pt _{XPS}	%Ru _{XPS}	%Mo _{XPS}
IM/C	70.91	462.60	232.45	0.35	0.40	0.07
CoIM/C	70.97	462.90	232.35	0.88	0.77	0.06
CoIM3/C	70.67	461.59	232.30	0.45	0.41	0.02
CoIM5/C	70.85	280.31	531.59	0.17	0.52	0.05

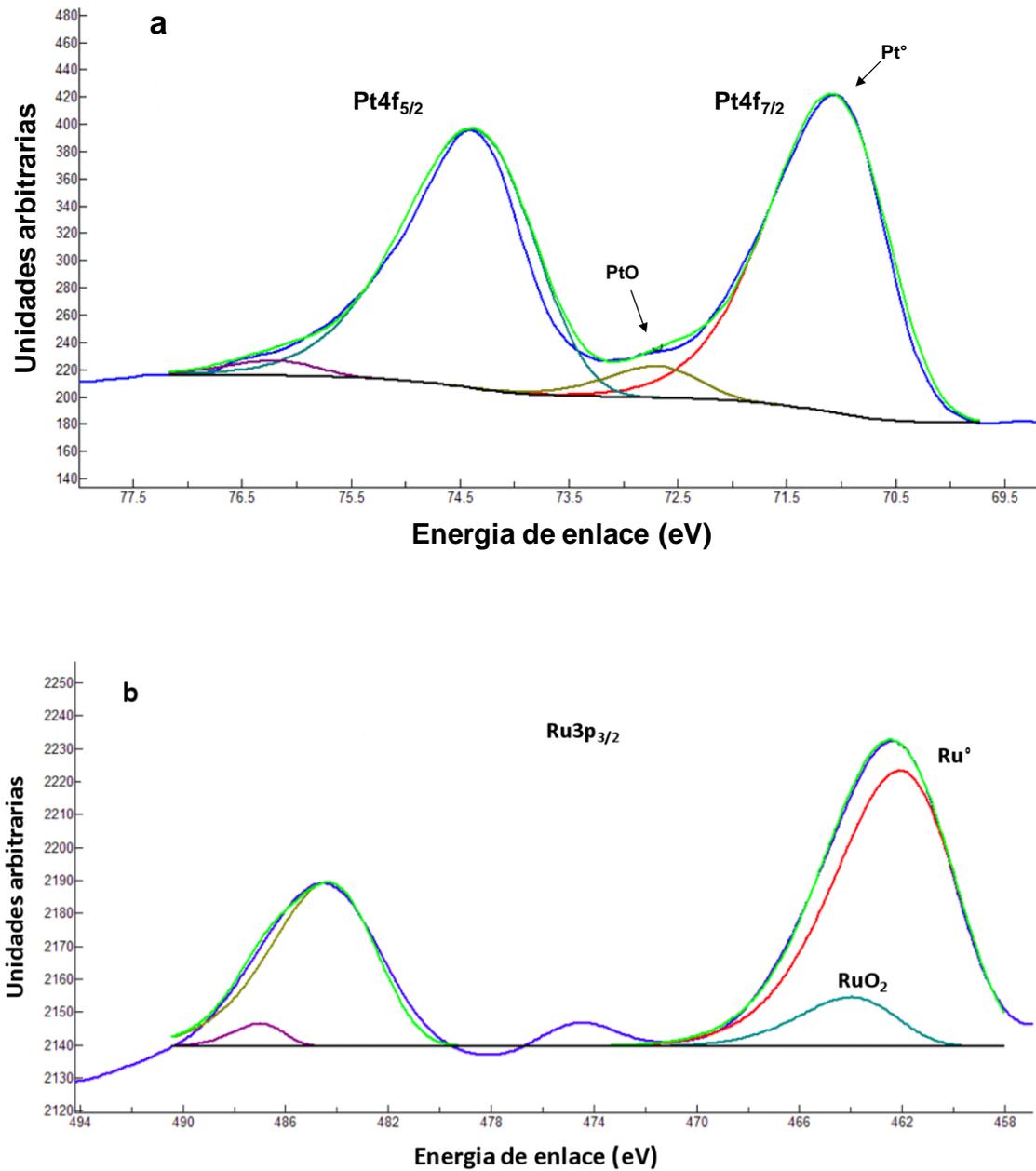
Tabla IV.10. Relaciones %Pt_{XPS}/%Pt_{Total}, %Ru_{XPS}/%Ru_{Total} y %Mo_{XPS}/%Mo_{Total}.

Catalizador	%Pt _{XPS} /%Pt _{Total}	%Ru _{XPS} /%Ru _{Total}	%Mo _{XPS} /%Mo _{Total}
IM/C	0.046	0.100	0.081
CoIM/C	0.117	0.198	0.069
CoIM3/C	0.060	0.105	0.023
CoIM5/C	0.023	0.134	0.058

En las tablas IV.9 y IV.10 también se recoge el porcentaje másico de Pt_{XPS}, Ru_{XPS} y Mo_{XPS} con el cual se ha podido calcular la relación entre: %Pt_{XPS}/%Pt_{Total}, %Ru_{XPS}/%Ru_{Total} y %Mo_{XPS}/%Mo_{Total}, aceptándose como una medida de la homogeneidad en la distribución de la fase metálica sobre la superficie del soporte. Cuanto más se aproxime a la unidad este parámetro, más homogénea será la distribución. Desde este prisma, valores superiores a la unidad indican que existe una concentración mayor de la fase metálica en la superficie externa del soporte y valores inferiores, mayor concentración metálica en el interior de las partículas carbonosas. Sin embargo; hay que tener en cuenta que en ocasiones partículas grandes depositadas en la superficie externa pueden dar un valor pequeño en la relación %Pt_{XPS}/%Pt_{Total}.

Los valores de la relación del porcentaje obtenido por XPS de cada metal entre el porcentaje total del correspondiente metal presentados en la tabla IV.10 ponen de manifiesto que en general, los catalizadores ternarios presentan valores menores a la unidad, poniendo de manifiesto que las partículas metálicas de los catalizadores tri-metálicos son de gran tamaño depositadas en la superficie externa.

A modo de ejemplo, en la figura IV.13a-c se presenta el espectro de XPS del catalizador tri-metálico IM/C, en el cual se observan las regiones de Pt_{4f}, Ru_{3p} y Mo_{3d}, respectivamente.



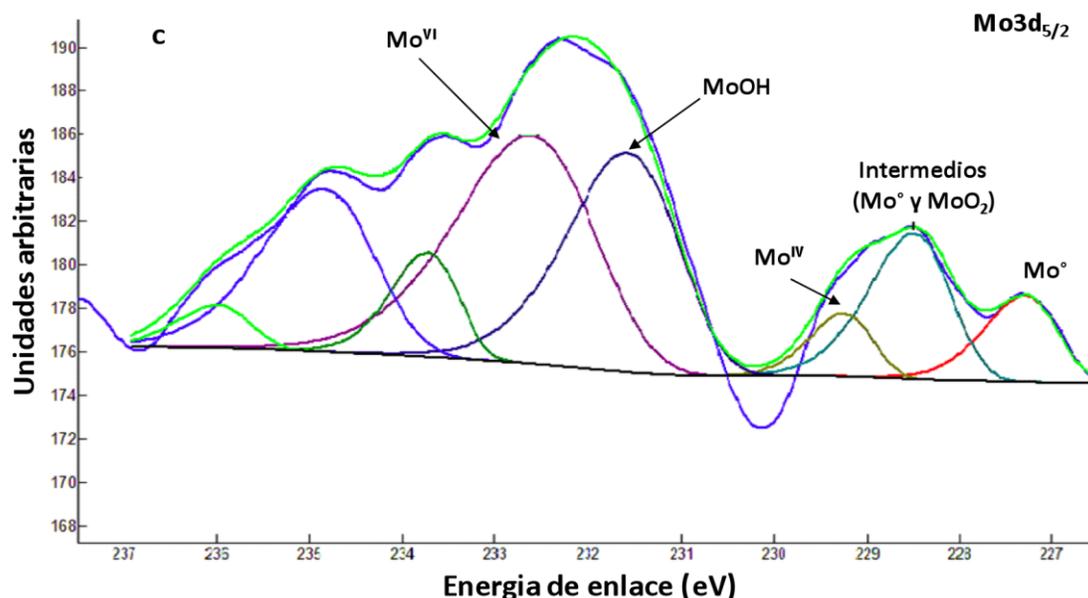


Figura IV.13. Perfiles de XPS de las regiones: a) Pt_{4f}, b) Ru_{3p} y c) Mo_{3d} del catalizador tri-metálico sintetizado por el método de impregnación sucesiva IM/C.

En la figura IV.13a se muestra el espectro de XPS de Pt_{4f}, el cual presentó dos picos de mayor intensidad localizados a EE de 70.90 eV (para 4f_{7/2}) y 74.13 eV (para 4f_{5/2}); los cuales son originados por Pt⁰ [41].

Los picos que se presentan a 72.44 y 75.00 eV en la figura IV.13a pueden ser atribuidos a Pt⁺² en la forma de PtO o Pt(OH)₂, que pueden ser electroquímicamente reducidos [42-44].

A pesar de la baja intensidad y por lo tanto la gran contribución de ruido en la región de Ru3p, el espectro Ru3p_{3/2} fue deconvolucionado en dos picos (figura IV.13b) el primero se encontró a una EE de 463.01 eV y el segundo a 464.99 eV característicos de Ru[°] y RuO₂, respectivamente [45-47].

En la figura IV.13c se presenta el espectro de XPS de Mo con un doblete en la región de 3d_{5/2} y 3d_{3/2} [48]; cuyo efecto es originado por un acoplamiento del spin-orbita, el cual debe ser tratado con cuidado debido a la variedad de estados de oxidación que presenta el Mo y que contribuyen a una superposición en la región 3d [44, 49], donde las especies más abundantes encontradas en todas las muestras son MoO₃ y Mo(OH). A

partir de la deconvolución de la region 3d del espectro de Mo, los picos encontrados pueden ser asociados con sus correspondientes estados de oxidación como sigue: Mo⁴⁺ (MoO₂) a 229.00 eV, Mo⁵⁺ a 231.20 eV, Mo metálico a 227.72 eV y Mo⁶⁺ (MoO₃) a 232.39 eV. Estos valores de EE están de acuerdo con los reportados por otros autores [50-53]. Este comportamiento es similar en los catalizadores tri-metálicos CoIM/C y CoIM3/C.

En el caso particular del catalizador tri-metálico CoIM5/C, fue necesario tomar las señales de C1s para identificar los picos de Ru y O1s para establecer los picos de Mo.

Por lo que a partir de la deconvolución de estas señales se encontro que para Ru3d_{5/2} existen dos contribuciones; la primera a 281.13 eV que corresponde a Ru metálico y la segunda a 280.49 eV correspondiente a RuO₂. Para Mo3d_{5/2} se pudo establecer la presencia de MoO₂ y MoO₃ a 531.59 y 530.71 eV respectivamente [54].

En la tabla IV.11 se muestran las EE (eV) correspondiente a cada especie encontrada a partir del analisis de XPS para Pt4f_{7/2}, Ru3p_{3/2} y Mo3d_{5/2} sobre los sistemas tri-metálicos IM/C, CoIM/C y CoIM3/C; y Ru3d_{5/2} y Mo3d_{5/2} encontradas en los picos de C1s y O1s respectivamente sobre el sistema tri-metálico CoIM5/C. Así mismo se presentan los porcentajes de cada especie.

Como se puede ver en la tabla IV.11, el catalizador tri-metálico CoIM3/C es el que presenta un mayor porcentaje de especies en estado metálico, tanto de Pt como de Ru. En el caso de Mo, en los catalizadores IM/C, CoIM/C y CoIM3/C, se presentaron especies con diferentes estados de oxidación, lo cual es característico de Mo, sin embargo, las especies con mayor porcentaje que se presentan en todos los catalizadores son Mo^{IV} y Mo^{VI}.

Tabla IV.11. Resultados obtenidos por el análisis de XPS sobre los sistemas tri-metálicos: IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C.

Catalizador	Especie	Asignación	EE (eV)	Porcentaje (%)	
IM/C	Pt4f _{7/2}	Pt°	70.90	48.50	
		PtO	72.44	8.40	
	Ru3p _{3/2}	Ru°	462.70	94.60	
		RuO ₂	465.50	5.40	
	Mo3d _{5/2}	MoO ₃ (Mo ^{VI})	232.39	45.10	
		Mo(OH)	231.20	12.30	
		MoO ₂ (Mo ^{IV})	229.00	4.20	
		Mo°	227.72	3.60	
	CoIM/C	Pt4f _{7/2}	Pt°	71.03	48.70
			PtO	72.50	9.40
Ru3p _{3/2}		Ru°	462.13	87.50	
		RuO ₂	464.00	12.50	
Mo3d _{5/2}		MoO ₃ (Mo ^{VI})	232.68	13.40	
		Mo(OH)	231.60	47.40	
		MoO ₂ (Mo ^{IV})	228.65	15.30	
		Mo°	227.70	1.70	
CoIM3/C		Pt4f _{7/2}	Pt°	70.70	53.10
			PtO	72.40	4.30
	Ru3p _{3/2}	Ru°	462.10	96.20	
		RuO ₂	464.00	3.80	
	Mo3d _{5/2}	MoO ₃ (Mo ^{VI})	232.60	27.60	
		Mo(OH)	231.54	25.10	
		MoO ₂ (Mo ^{IV})	229.25	3.70	
		Mo°	227.30	5.90	
		Intermediarios entre Mo° y MoO ₂	228.50	10.90	
	CoIM5/C	Pt4f _{7/2}	Pt°	71.09	47.90
PtO			72.50	5.10	
Ru3d _{5/2}		Ru°	280.13	80.18	
		RuO ₂	280.48	19.82	
Mo3d _{5/2}		MoO ₃ (Mo ^{VI})	530.71	53.97	
		MoO ₂ (Mo ^{IV})	531.59	12.33	

Como se puede ver en la tabla anterior, los métodos de síntesis empleados para la obtención de los catalizadores tri-metálicos favorece la presencia de especies metálicas tanto para platino como para rutenio. De manera particular, el catalizador CoIM3/C es el que mayor porcentaje de los estados metálicos de platino y rutenio presenta. En el caso de la sal precursora de molibdeno, la presencia de diferentes especies de molibdeno pone de manifiesto los diferentes estados de oxidación que se obtienen independientemente del método de síntesis empleado.

Con lo anterior, se espera que estos catalizadores tri-metálicos presenten un buen comportamiento electroactivo para la reacción de oxidación de metanol, ya que por un lado, el platino y rutenio en estado metálico favorecen el mecanismo bi-funcional y por el otro las especies oxidadas de molibdeno favorecen la formación de especies OH, las cuales son indispensables para la oxidación de especies que envenenan la superficie catalítica.

IV.6. Caracterización por Voltamperometría Cíclica (VC).

Debido a que el comportamiento electroquímico de los electrodos varía según el soporte elegido, es necesario que antes de llevar a cabo cualquier otro estudio electroquímico, se conozcan experimentalmente las características electroquímicas de los materiales obtenidos en este trabajo.

Por consiguiente en este apartado se limita a describir los rasgos más significativos de los voltamperogramas de los distintos electrodos obtenidos en este trabajo en la solución electrolítica usada en nuestra investigación (H_2SO_4 0.5 M).

Para ello se utilizó la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC). Esta técnica tiene como finalidad, utilizar los materiales sintetizados como electrodos de trabajo y así, obtener de manera inmediata y reproducible el comportamiento voltamperométrico de las especies químicas formadas en la superficie del electrodo.

IV.6.1. Caracterización por VC de los catalizadores mono-metálicos en medio ácido.

Como punto de comparación, se realizó primero el estudio voltamperométrico de Pt policristalino (figura IV.14), iniciando el barrido en dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto (640 mV vs. ENH), sin agitar la solución en el intervalo de potencial de $30 \leq E \leq 1620$ mV vs. ENH con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .

Como se puede ver en esta figura el perfil voltamperométrico presenta un proceso de adsorción-desorción en la región comprendida entre 42 y 300 mV vs. ENH. Esta zona corresponde a los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno que tienen lugar a potenciales inferiores de 300 mV vs. ENH. La reacción que tiene lugar en esta zona es la siguiente [55-56]:



A partir de 400 mV vs. ENH y hasta 760 mV vs. ENH, se observan corrientes puramente capacitivas, relacionadas con la carga-descarga de la doble capa.

El proceso de adsorción toma lugar a potenciales más anódicos (914 mV vs. ENH) que el correspondiente proceso de adsorción de hidrógeno, como puede constatarse en la figura IV.14. Además bajo condiciones transitorias la adsorción de oxígeno es muy diferente a la exhibida por el hidrógeno, pues hay una considerable asimetría entre las curvas de adsorción-desorción de oxígeno, indicativo de que este proceso es “irreversible”, mientras que el hidrógeno es adsorbido reversiblemente.

La reacción que toma lugar dicho proceso esta representado por la siguiente ecuación [57-59]:



Conforme se incrementa el límite de potencial, la carga que pasa antes de que comience la evolución de oxígeno (1620 mV vs. ENH) es cercana a 2e^- , valor que ha sido reportado por numerosos autores [60-62]. Estas observaciones conducen al concepto de una monocapa de PtO formado.

Cuando se invierte el barrido de potencial, un pico a 672 mV vs. ENH se presenta debido a la reducción de PtO formado durante el barrido anódico.

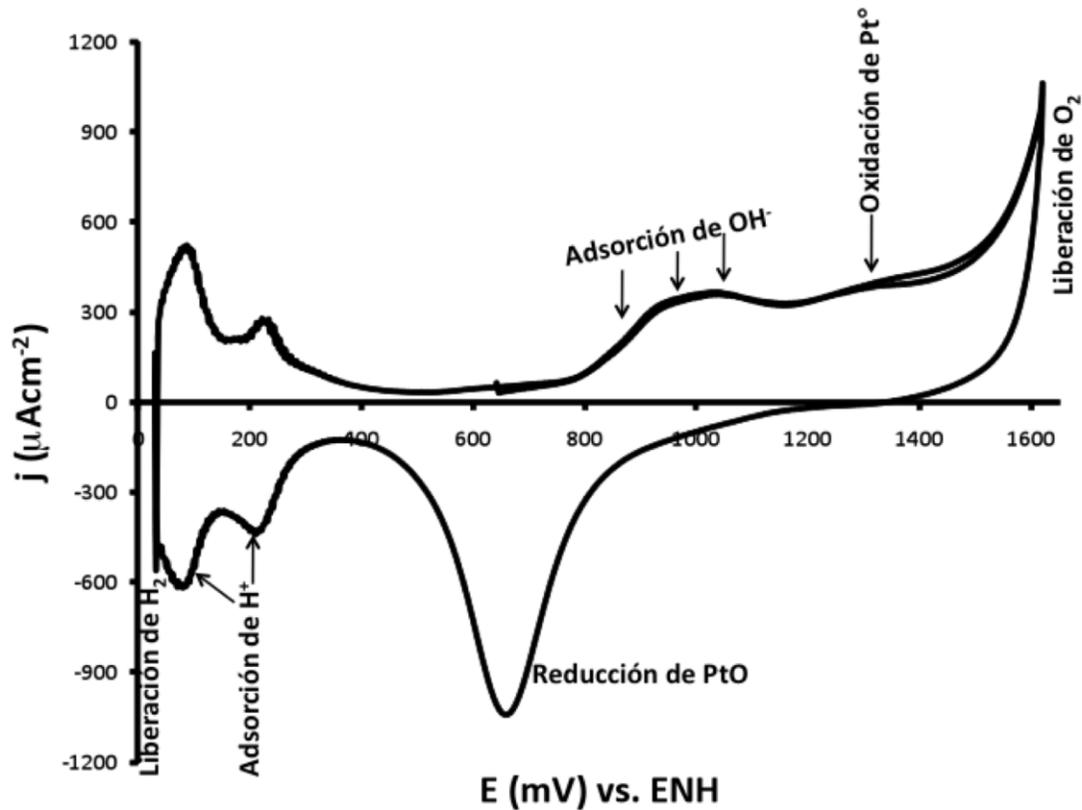


Figura IV.14. Perfil potenciodinámico obtenido por VC para un electrodo de Pt policristalino en una solución electrolítica de H₂SO₄ 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial al circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs⁻¹ bajo una atmósfera inerte con flujo de N₂.

Por otro lado cuando el Pt es impregnado sobre grafito, la densidad de corriente disminuye de los picos asociados a los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno (figura IV.15). Este fenómeno sugiere una menor área electro-activa del electrodo de Pt. Lo anterior era de esperarse debido a que en este catalizador las partículas de Pt se encuentran segregadas dentro de las placas del soporte (grafito), disminuyendo de esta manera la presencia de partículas de Pt en la superficie del soporte.

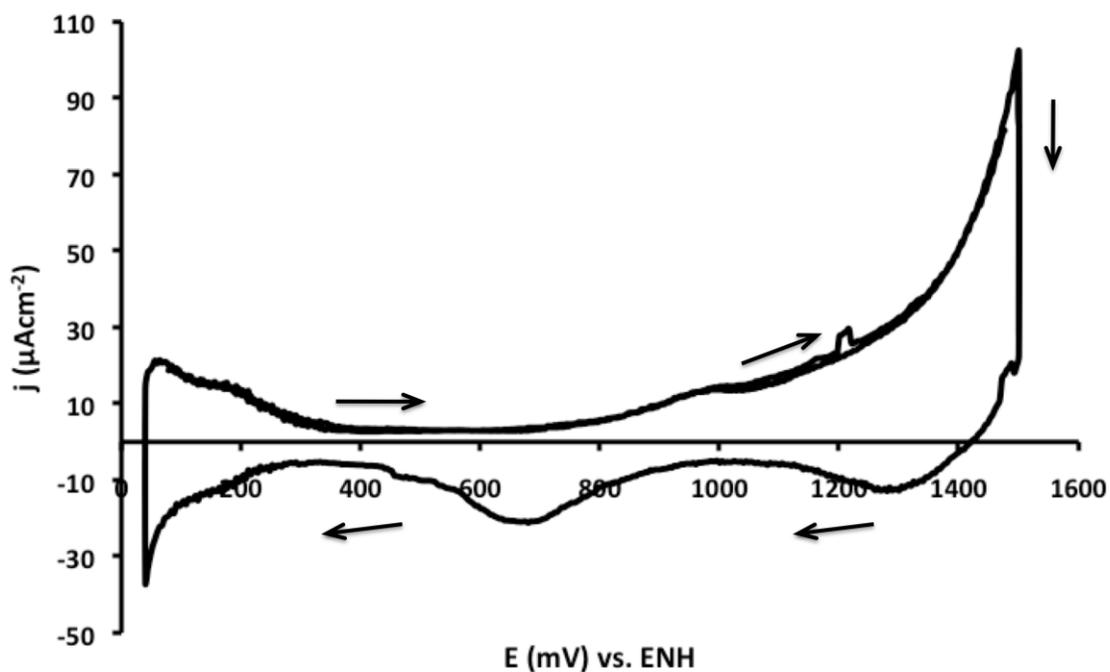


Figura IV.15. Perfil potenciodinámico obtenido por VC para un electrodo de Pt disperso en grafito (Pt/C) preparado a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs^{-1} bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

IV.6.2. Caracterización por VC de los catalizadores bi-metálicos en medio ácido.

El estudio voltamperométrico de los sistemas bi-metálicos se muestra a continuación.

Estos voltamperogramas han sido obtenidos fijando como límite inferior de potencial 140 mV vs. ENH a fin de evitar al máximo el desprendimiento de hidrógeno [63]. La solución electrolítica de H_2SO_4 0.5M fue deaireada con un flujo de nitrógeno por 5 minutos. El flujo de nitrógeno se mantuvo con el fin de evitar intercambios del aire con el entorno. Después de este proceso, se realizaron voltamperometrías cíclicas hasta alcanzar el estado estacionario.

En la figura IV.16, se presenta primeramente el perfil voltamperométrico del sistema bi-metálico Pt-Ru/C (B1/C). De esta figura puede apreciarse que el voltamperograma en la región de adsorción-desorción de hidrógeno, es diferente de los correspondientes electrodos de Pt policristalino y Pt disperso.

La temprana oxidación del Ru, durante el barrido de potencial hacia valores positivos se traslapa la región de adsorción de hidrógeno (140 y 287 mV vs. ENH). Este proceso sobre este catalizador que contiene Ru, y a diferencia de los catalizadores mono-metálicos de Pt, pueden ser apreciablemente traslapados por los procesos de electrosorción de oxígeno. Este fenómeno, es debido a la utilización de H_2SO_4 0.5M como medio de trabajo muy diluido, provocando el bloqueo de la superficie por adsorción específica de los iones HSO_4^- . Esto origina una temprana iniciación del proceso de oxidación del Ru.

El incremento de la corriente anódica, iniciándose alrededor de 339 mV vs. ENH durante el barrido hacia potenciales más ánodos, es debido a la electro-adsorción del oxígeno que se lleva a cabo por cambios progresivos en el estado de oxidación del Ru [64]. Esto es debido a que la baja concentración del H_2SO_4 utilizada, propicie la variación del grado de hidratación de las especies oxigenadas de Ru formadas, favoreciendo así los procesos de adición y remoción de protones, los cuales han sido postulados por Woods y col. [65].

Dado que las características potenciodinámicas del Ru dependen fundamentalmente del límite superior de potencial, se ha fijado este a un valor máximo

de 1140 mV vs. ENH a manera de evitar en lo posible la formación de óxidos superiores de Ru; ya que de acuerdo al diagrama de Pourbaix para Ru [66] sugiere que la composición a límites de potencial ≥ 1200 mV será RuO_2 . Esta especie es oxidada al óxido soluble volátil RuO_4 , cuando el ciclo de potencial excede de 1400 mV ($E^\circ(\text{RuO}_2/\text{RuO}_4) = 1400$ mV), siendo la responsable de la alta velocidad de disolución del Ru durante el ciclado.

Cuando se llega al máximo de potencial establecido para este electrodo, es invertido el barrido hacia valores decrecientes de potencial, dando como resultado un pico de potencial ancho alrededor de 721 mV vs. ENH, ocasionado por la electro-desorción del oxígeno, favoreciendo así la reducción de las especies oxidadas formadas durante el barrido anódico.

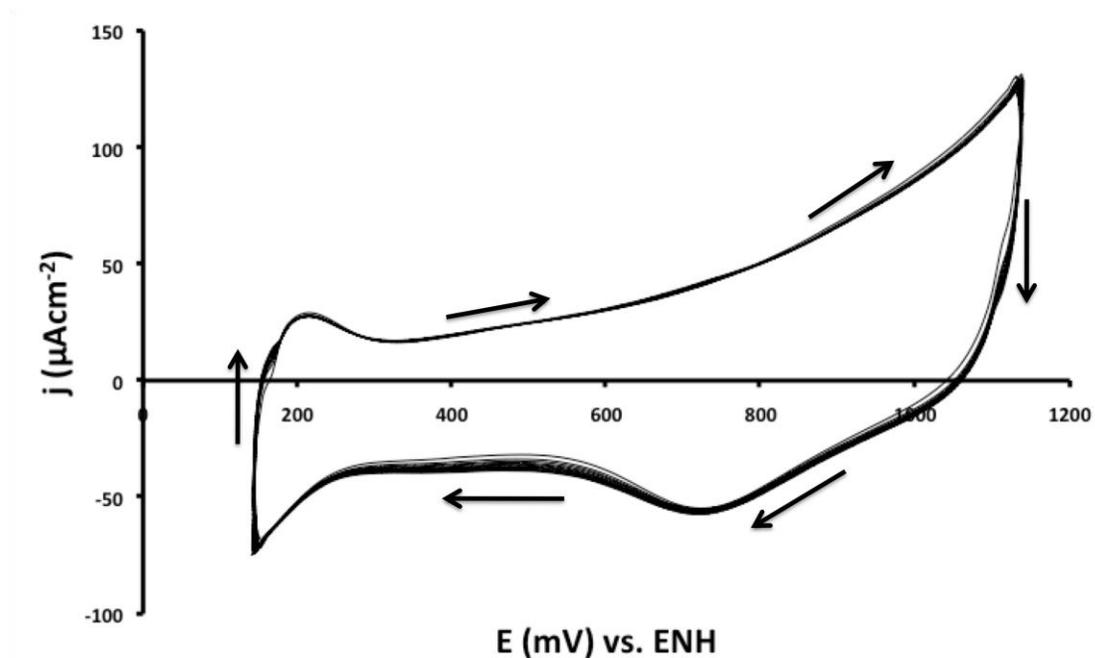


Figura IV.16. Perfil potenciodinámico obtenido por VC para el electrodo bi-metálico Pt-Ru/C sintetizado por el método de impregnación sucesiva, preparado a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs^{-1} bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

En la figura IV.17 se presenta el perfil voltamperométrico obtenido para el catalizador bi-metálico Pt-Mo/C (B2/C), obtenido bajo las mismas condiciones experimentales que las propuestas para el catalizador bi-metálico B1/C.

Contrario al catalizador bi-metálico B1/C, este perfil voltamperométrico presenta una mejor definición en la región de adsorción/desorción de hidrógeno, lo cual puede deberse a una alta cantidad de Pt presente en este sistema bi-metálico comparado con el catalizador mono-metálico Pt/C [67].

A potenciales mas positivos, este perfil presenta un pico en aproximadamente 470 mV vs. ENH, que de acuerdo a la bibliografía [68-69] es ocasionado por la oxidación de Mo^{+4} a Mo^{+6} . Este efecto, es comprobado por el diagrama de Pourbaix para Mo [70].

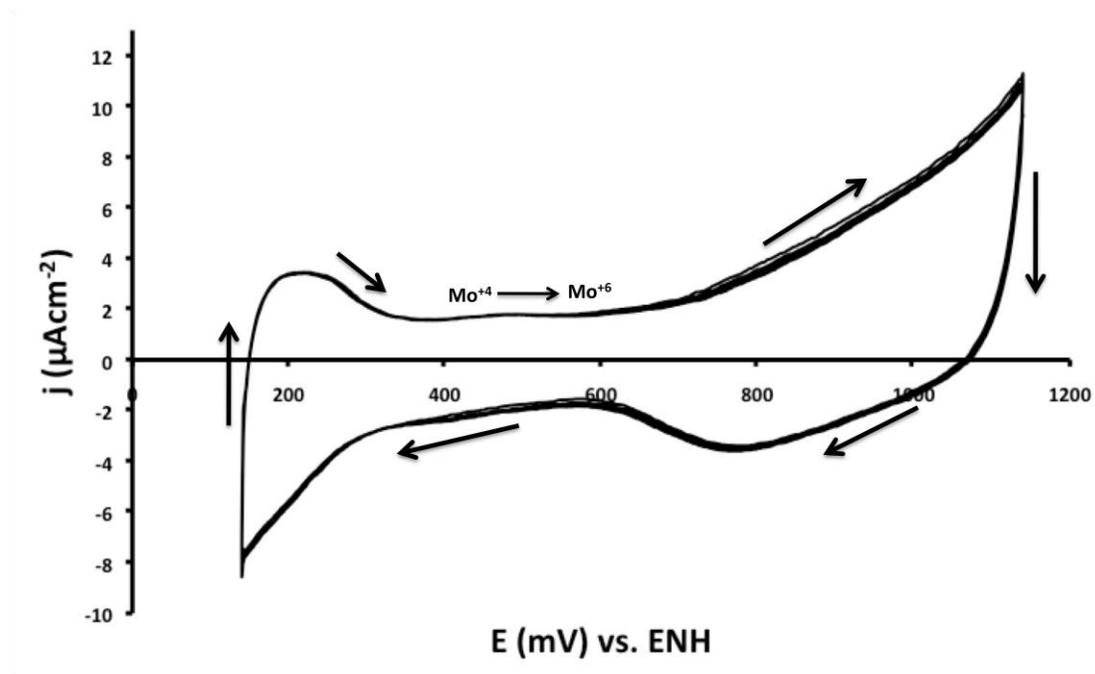


Figura IV.17. Perfil potenciodinámico obtenido por VC para el electrodo bi-metálico Pt-Mo/C sintetizado por el método de impregnación sucesiva, preparado a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs^{-1} bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

IV.6.3. Caracterización por VC de los catalizadores tri-metálicos en medio ácido.

En la figura IV.18, se muestran los resultados obtenidos a partir del estudio electroquímico de los catalizadores tri-metálicos sintetizados por los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación, así como los obtenidos por el método de co-impregnación y sometidos a una previa calcinación con flujo de oxígeno a 300 y 500°C.

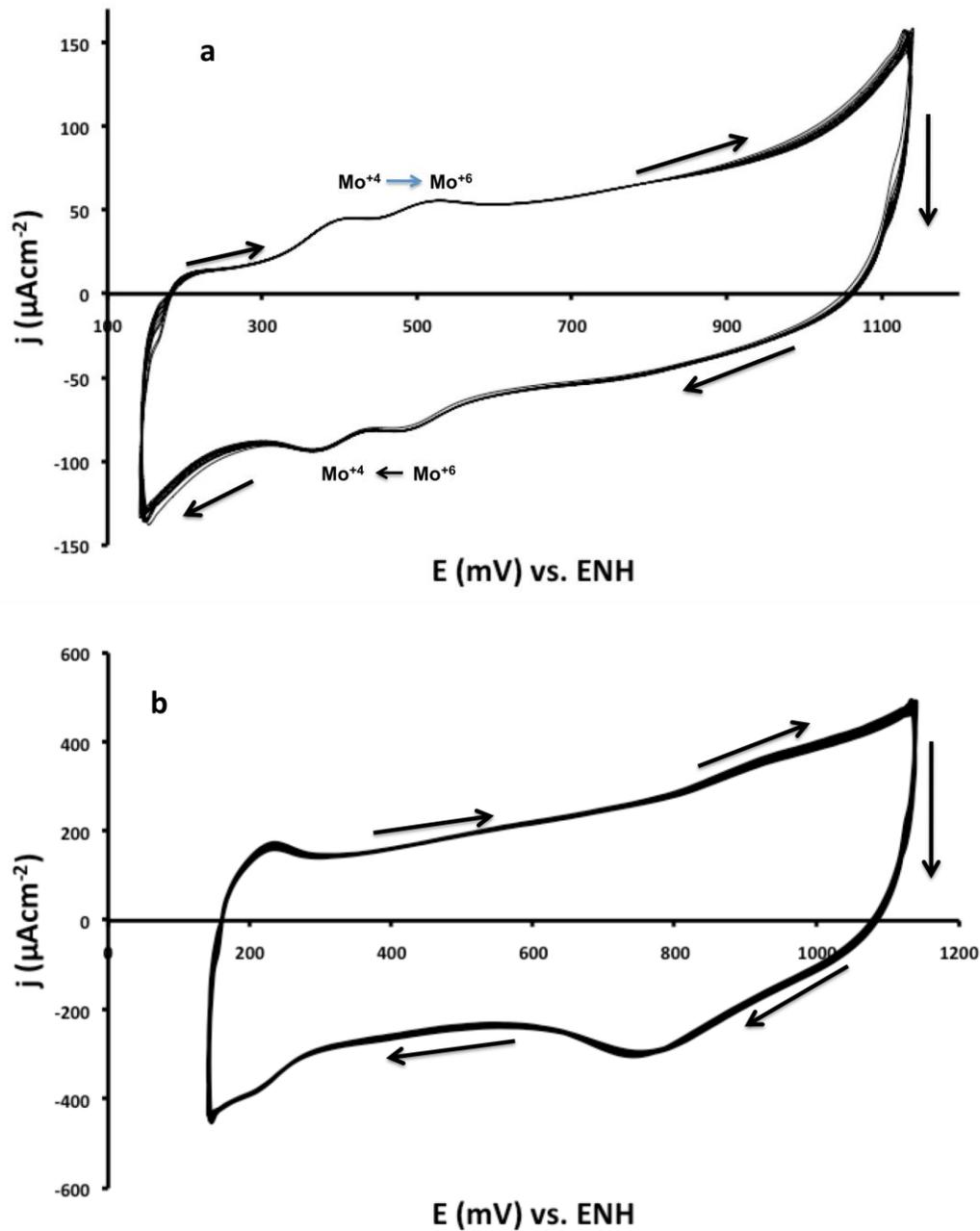
Algo muy característico de estos voltamperogramas es la obtención de perfiles muy anchos, ocasionados por la gran corriente capacitiva que estos materiales presentan. Particularmente, el catalizador tri-metálico que fue previamente calcinado a 300°C (figura IV.18c), la gran corriente capacitiva fue mayor comparada con las obtenidas sobre los otros catalizadores tri-metálicos; lo anterior se puede asociar a los resultados obtenidos por TPD, en donde se observó una mayor dispersión de las partículas sobre el soporte, indicando que sobre este catalizador tri-metálico posiblemente se presenta una mayor área.

El perfil voltamperométrico del catalizador tri-metálico sintetizado por el método de impregnación sucesiva (figura IV.18a); presenta dos pares redox en un intervalo de potencial entre 389 y 520 mV vs. ENH. Este comportamiento es característico de un Mo^{VI} , el cual se está reduciendo a Mo^{IV} [71]; lo anterior se puede relacionar con los resultados obtenidos por XPS donde un alto porcentaje atómico superficial de especies Mo^{VI} es el que favorece dicho comportamiento.

Para el catalizador tri-metálico sintetizado por el método de co-impregnación (figura IV.18b), el perfil voltamperométrico presentó características semejantes a las observadas sobre Pt en medio ácido [72-73], como la presencia de los picos característicos de la adsorción-desorción de hidrógeno, así como una ligera señal en un intervalo de potencial entre 900 y 1018 mV vs. ENH que se atribuyen a especies oxidadas de Pt, y su correspondiente proceso de reducción en aproximadamente 762 mV vs. ENH. Lo anterior se puede asociar probablemente al método de síntesis con que se obtuvo este catalizador, el cual favorece la distribución de las partículas metálicas de Pt.

Al hacer una comparación de este perfil voltamperométrico (figura IV.18b), con el perfil voltamperométrico de la figura IV.18d que corresponde al catalizador tri-

metálico sintetizado por el método de co-impregnación previamente calcinado a 500°C, se observa un comportamiento similar entre ellos; ya que en estos perfiles se observa primeramente los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno en el intervalo de potencial de 140 mV vs. ENH a 280 mV vs. ENH; además en estos perfiles se presenta un proceso de oxidación en un intervalo de potencial entre 800 y 900 mV vs. ENH y su correspondiente proceso de reducción del óxido formado durante el barrido positivo en un intervalo aproximado de potencial entre 800 y 700 mV vs. ENH.



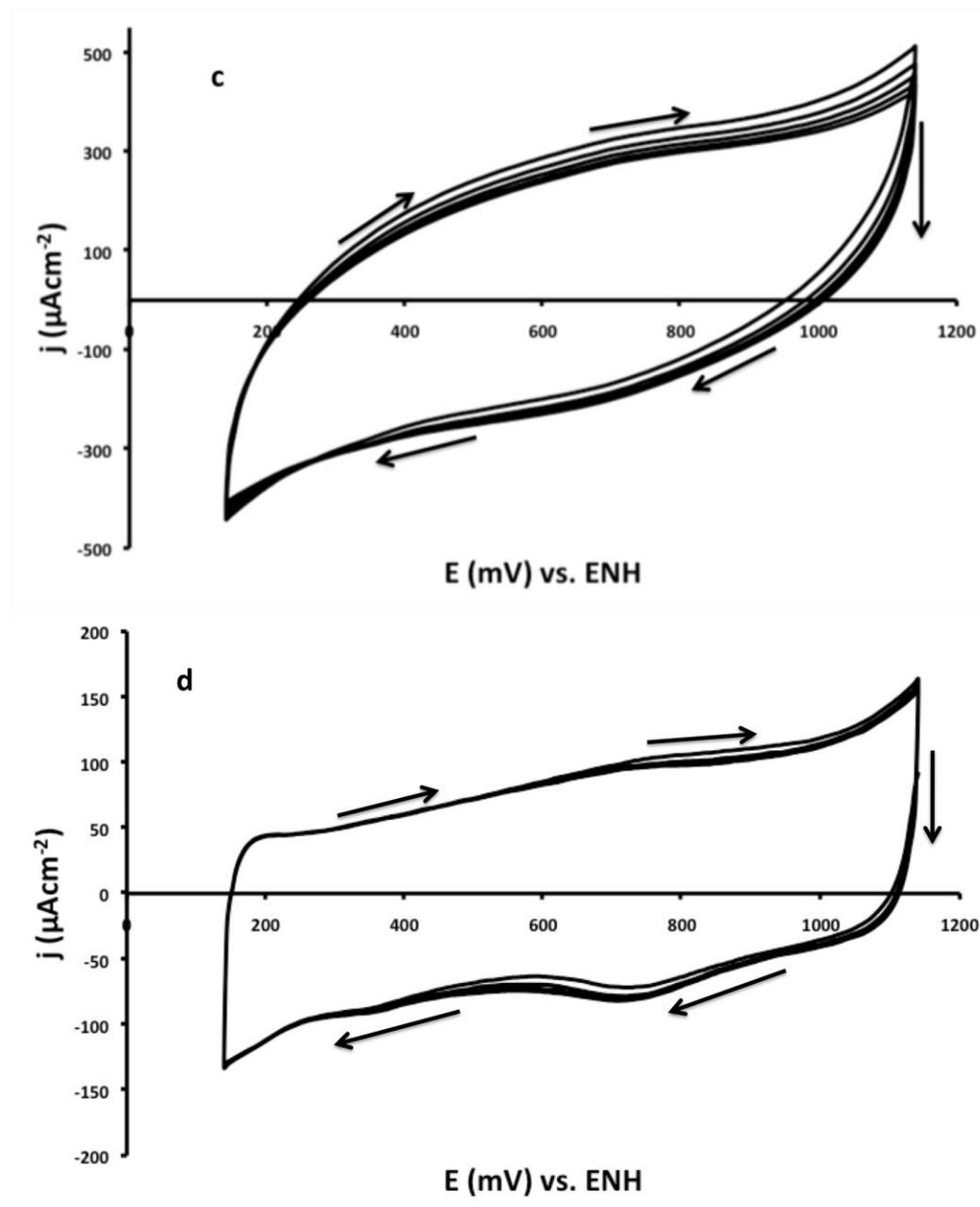


Figura IV.18. Perfil potenciodinámico obtenidos por VC de los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C sintetizados por los métodos de: (a) impregnación sucesiva y (b) co-impregnación. Catalizadores ternarios sintetizados por el método de co-impregnación previamente calcinados a: (c) 300°C y (d) 500°C , preparados a partir de una mezcla de polvo del grafito y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M, a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de 100 mVs^{-1} bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

IV.6.3.1. Capacitancia.

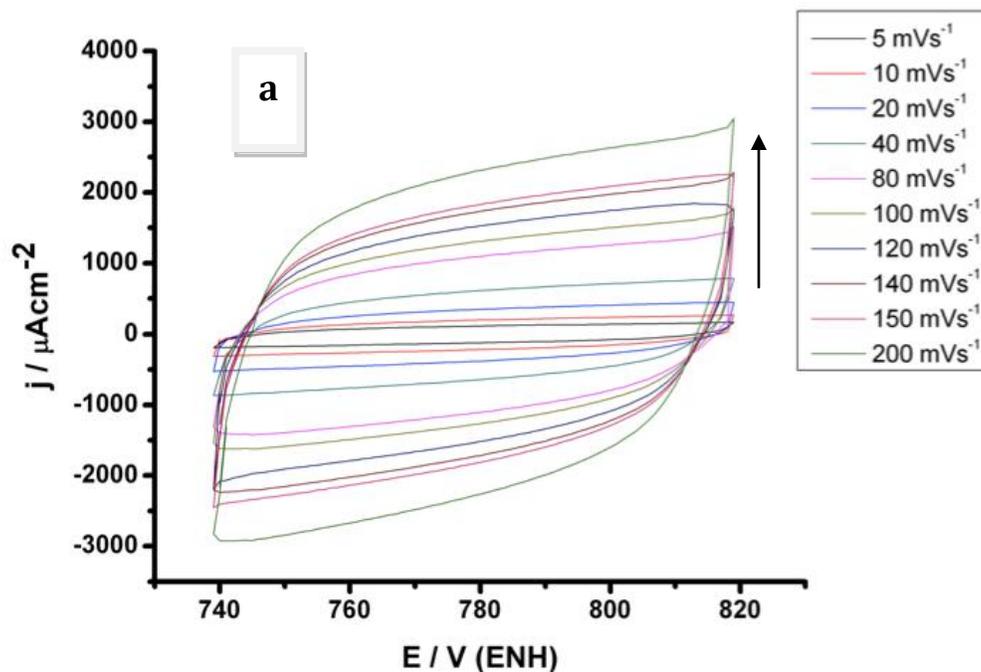
La mayor parte de los resultados obtenidos en Electroquímica se reportan como densidad de corriente, es decir, corriente por unidad de área. El área expuesta de la superficie de los electrocatalizadores (área real), es más grande que el área cubierta por ellos mismos en el electrodo (área geométrica). Sin embargo, la determinación del área expuesta del electrocatalizador, es una tarea compleja ya que las superficies son rugosas y además solo una parte de la superficie expuesta contiene sitios activos. Para electrocatalizadores base Pt y algunos otros metales, el área activa se determina como el área bajo la curva de un voltamperograma cíclico en la región de adsorción-desorción del H₂ [74]. Sin embargo, este método no es aplicable para los electrocatalizadores base Ru, ya que en estos existe un traslape en el potencial de adsorción del H₂ y O₂. Una forma de determinar el área activa de los electrocatalizadores es mediante la capacitancia de la doble capa de la interfase electrocatalizador-electrolito. La capacitancia observada depende de la estructura de la doble capa. Si la superficie es rugosa, la doble capa seguirá las curvaturas de ésta hasta dimensiones atómicas; la capacitancia medida bajo las condiciones apropiadas es proporcional al área real del electrodo [74-75].

Para determinar la capacitancia de la doble capa, se realizaron VC a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 40, 80, 100, 120, 140, 150 y 200 mVs⁻¹) en una pequeña región de potencial específica para cada sistema. Como resultado, se obtuvo una dependencia de las corrientes no farádicas con la velocidad de barrido, de acuerdo a la relación:

$$I_c = AC_{dl}v \quad (4.3)$$

Donde I_c es la corriente capacitiva, A es el área geométrica superficial, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa y v es la velocidad de barrido. Al graficar la velocidad de barrido en función de la corriente, se obtiene la pendiente que corresponde a la capacidad del electrodo para la transferencia de electrones [76]

Un ejemplo típico del comportamiento voltamperometrico es el presentado en la figura IV.19, que corresponde al catalizador tri-metálico CoIM3/C a las diferentes velocidades de barrido, así como la dependencia lineal que existe entre la corriente capacitiva y la velocidad de barrido, siendo la pendiente la capacitancia del sistema. Las capacitancias están normalizadas con respecto al area geométrica del electrodo. Como se puede ver, existe una simetría en los barridos anódico y catódico. Los valores de capacitancia para cada uno de los sistemas analizados se muestran en la Tabla IV. 12, se observó que las capacitancias están en el intervalo de los mFcm^{-2} , indicando que efectivamente se tratan de superficies rugosas con un area real expuesta mayor que el area geométrica. También se observa que la mayor corriente capacitiva es la obtenida sobre el catalizador tri-metálico que fue previamente calcinado a 300°C (CoIM3/C); esto se puede relacionar con el grado de dispersión que este catalizador alcanzo a partir de la previa calcinación. En el caso del catalizador que fue previamente calcinado a 500°C , la baja capacitancia obtenida sobre éste se debió a la aglomeración de las partículas, disminuyendo el área superficial cubierta por el material electrocatalítico.



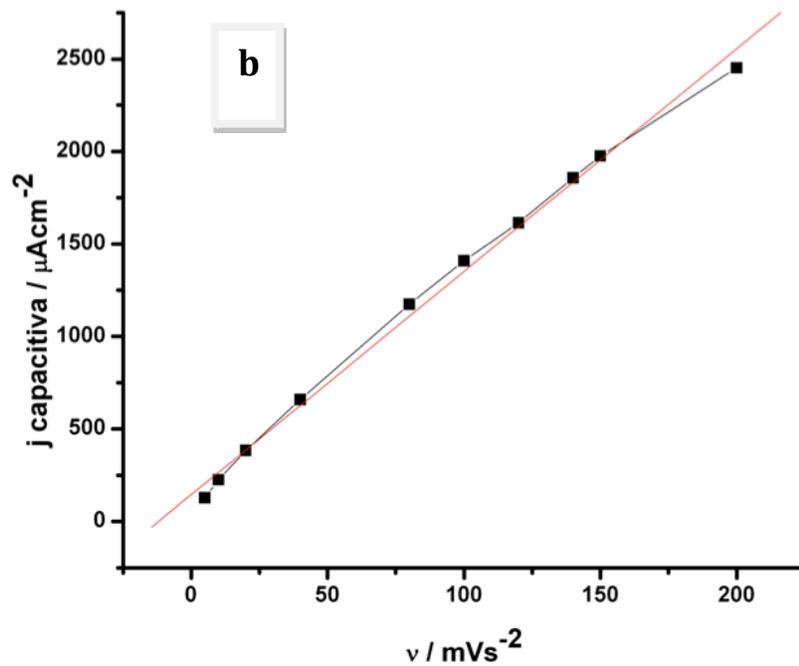


Figura IV.19. (a) Voltamperograma Cíclico para el catalizador tri-metálico CoIM3/C a velocidades de barrido de 5, 10, 20, 40, 80, 100, 120, 140, 150 y 200 mVs^{-1} en una región de potencial cercano al OCP en H_2SO_4 0.5 M a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de N_2 ; (b) Corriente Capacitiva como una función de la velocidad de barrido de las medidas voltamperometricas realizadas sobre el catalizador tri-metálico CoIM3/C.

Tabla IV.12. Valores de la Capacitancia de la doble capa obtenidos a partir de los voltamperogramas ciclicos de los catalizadores tri-metálicos.

Catalizador	Capacitancia (mFcm^{-2})
IM/C	9.21
CoIM/C	8.62
COIM3/C	12.06
COIM5/C	9.56

IV.7. Conclusiones.

Con los resultados enumerados en el apartado anterior se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- Es factible la obtención de catalizadores tri-metálicos de Pt-Ru-Mo soportados, a partir de los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación.
- A partir de los resultados por difracción de rayos-X fue posible identificar los planos cristalográficos de las correspondientes partículas metálicas de Pt, Ru y Mo en todos los catalizadores tri-metálicos, independientemente del método de síntesis empleado y del tratamiento térmico a que fueron sometidos.
- Las mezclas tri-metálicas presentaron una superficie con características dinámicas que cambian cuando se someten a un proceso de calcinación previo a la reducción con flujo de H₂.
- Las micrografías de SEM de los catalizadores tri-metálicos presentaron diferentes características en cuanto a tamaño de los agregados. Los catalizadores que fueron previamente calcinados a 300 y 500°C presentaron agregados de mayor tamaño, alta dispersión y una mejor interacción entre las partículas, mientras que los catalizadores que no fueron sometidos al proceso de calcinación presentaron un menor grado de dispersión y una mayor interacción entre las partículas y el soporte.
- A partir del análisis por TPD se demostró que efectivamente los catalizadores tri-metálicos previamente calcinados, presentaron un mayor consumo de H₂, lo cual sugiere una mayor disponibilidad de área y por lo tanto una mayor dispersión de las partículas metálicas sobre el grafito.
- Los valores de la relación del porcentaje obtenido por XPS de cada metal entre el porcentaje total del correspondiente metal, ponen de manifiesto que en general, los catalizadores tri-metálicos presentan valores menores a la unidad, poniendo de manifiesto que las partículas metálicas de estos catalizadores son de gran tamaño depositadas en la superficie externa, como lo demostraron los resultados obtenidos por el análisis de SEM, TEM y TPD.

- En todos los catalizadores tri-metálicos, la formación de las segregaciones son debidas a las partículas metálicas generadas independientemente del método y tratamiento térmico a que fue sometido el catalizador, lo anterior fue determinado por los resultados obtenidos por XPS, donde se pone de manifiesto el gran porcentaje metálico de las partículas de platino y rutenio particularmente. En el caso de molibdeno, la especie con un estado de oxidación VI es la que se presenta en mayor proporción.
- Los perfiles voltamperometricos obtenidos por VC de los catalizadores tri-metálicos fueron muy anchos, debido a la gran corriente capacitiva que estos materiales presentaron. Particularmente, el catalizador tri-metálico que fue previamente calcinado a 300°C y cuya característica se puede asociar a los resultados obtenidos por TPD, en donde se observo una mayor dispersión de las partículas sobre el soporte y por lo tanto una mayor área.
- Los valores de capacitancia para cada uno de los sistemas tri-metálicos analizados presentaron capacitancias en el intervalo de los mFcm^{-2} , indicando que efectivamente se tratan de superficies rugosas con una área real expuesta mayor que el area geométrica. También se observó que el mayor valor de capacitancia fue el obtenido sobre el catalizador tri-metálico que fue previamente calcinado a 300°C (CoIM3/C).

IV.8. Bibliografía.

1. X. Wang, W. Gu, L. Lu, X. Yang, W. Hua and Q. Song, *Thermochimica Acta*, 157 (1990) pp. 321.
2. J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, 1975, pp. 181-183.
3. W. K. Józwiak, T.P. Maniecki, *Thermochimica Acta*, 435 (2005) pp. 151.
4. G.C. Bond and R.R. Rajaram, *Applied Catalysis*, 27 (1986) pp. 379.
5. A. Guerrero-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, I. Rodríguez-Ramos, *Applied Catalysis A: Gen.*, 120 (1994) pp. 71.
6. D.A. Hucul and A.J. Brenner, *J. Catalysis*, 61 (1980) pp. 216.
7. P. Nazario González, Ph.D. thesis, Wayne State University, Detroit, MI, 1986.
8. M.C. Abello, A.P. Velasco, O.A. Ferretti and J.L.G. Fierro, *Latin American Applied Research*, 37 (2007) pp. 307.
9. M.C. Abello, M.F. Gómez and O. Ferretti, *Appl. Catal. A: General*, 207 (2001) pp. 421.
10. J. Goldwasser, S.M. Fang, M. Houalla and W.K. Hall, *J. Catalysis*, 115 (1989) pp. 34.
11. P. Nazario González, M.A. Villa García and A. Brenner, *J. Catalysis*, 118 (1989) pp. 360.
12. J. Shao, C. Song, *Catalysis Today*, 65 (2001) pp. 59.
13. S. Subramanian, Chemical Engineering Department, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan, *Platinum Metals Rev.*, 36 (1992) pp. 98.
14. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1958.
15. L.V. Azaroff, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1968.
16. H. William, Lizcano-Valbuena, A.P. Valdecir, R.G. Ernesto, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) pp. 3715.
17. F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guetaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming *Electrochimica Acta*, 53 (2007) pp. 811.
18. S. Mukerjee, R.C. Urian, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) pp. 3219.
19. O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, 14 (1981) pp. 101.

20. A.S. Arico, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) pp. 3723.
21. D.J. Kampe, *Comp. Treata Electrochem.*, 8 (1984) pp. 475.
22. L. Reimer, *Scanning Electrón Microscopy*, Spring-Verlag 1985.
23. N. Cui, P. He, J.L. Luo, *Electrochem. Acta*, 44 (1999) pp. 3549.
24. J. Luo, M. M. Maye, L. Han, N. Kariuki, V. W. Jones, Y. Lin, M. H. Engelhard, C. J. Zhong, *Langmuir*, 20 (2004) pp. 4254.
25. J. Luo, M. M. Maye, V. Petkov, N. N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, D. Mott, Y. Lin, C. J. Zhong, *Chem. Mater.*, 17 (2005) pp. 3086.
26. Y. Jun Zhang, A. Maroto-Valiente, I. Rodriguez-Ramos, Q. Xin, A. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Today*, 93–95 (2004) pp. 619.
27. E. Papirer, R. Lacroix and J.B. Donnet, *Carbon*, 34 (1996) pp. 1521.
28. T.T.P. Cheung, *J. Appl. Phys.*, 15 (1984) pp. 1388.
29. H. Darmstadt, C. Roy and S. Kaliaguine, *Carbon*, 32 (1994) pp. 1399
30. T. Ohwaki and H. Ishida, *J. Adhesión*, 52 (1995) pp. 167.
31. J.M. Jiménez-Mateos and J.L.G. Fierro, *Surf. Interface Anal.*, 24 (1996) pp. 223.
32. U. Zielke, K.J. Hittinger and W.P. Hoffman, *Carbon*, 34 (1996) pp. 983.
33. G. De la Puente, J. Pis, J.A. Menéndez and P. Grange, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 43 (1997) pp. 125.
34. T. Grzybek and K. Kreiner, *Langmuir*, 13 (1997) pp. 909.
35. M. Pakula, S. Biniak and A. Swiatkowski, *Langmuir*, 14 (1998) pp. 3082.
36. Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner and C.U. Pittman, *Carbon*, 37 (1999) pp. 1785.
37. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira and J.J.M. Órfao, *Carbon*, 37 (1999) pp. 1379.
38. C. Moreno-Castilla, M.V. López-Ramón and F. Carrasco-Marin, *Carbon*, 38 (2000) pp. 1995.
39. S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard and J.P. Joly, *Carbon*, 38 (2000) pp. 1297.
40. C. Moreno-Castilla, M.V. López-Ramón, C. Parejo-Pérez and F. Carrasco-Marin, *Carbon*, 39 (2001) pp. 869.

41. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, Eden Prairier, M.I., 1970.
42. C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) pp. 8028.
43. Y.M. Liang, H.M. Zhang, Z.Q. Tian, X.B. Zhu, X.L. Wang, B.L. Yi, *J. Phys. Chem.*, B 110 (2006) pp. 7828.
44. S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, M.M. Jacksic, S.G. Neophytides, *J. Catalysis*, 232 (2005) pp. 127.
45. F.J. Rodriguez-Nieto, T. Morante-Catacora, C.R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004) pp. 15.
46. A.K. Shukla, A.S. Arico, K.M. El-Khatib, H. Kim, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.*, 137 (1999) pp. 20.
47. C.Z. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) pp. 970.
48. W. Zhen-Bo, Y. Ge-Ping, L. Yong-Ge, *J. Power Sources*, 170 (2007) pp. 242
49. D.L. Sullivan, J.G. Ekerdt, *J. Catalysis*, 172 (1997) pp. 64.
50. D.S. Zingg, L.E. Makovsky, R.E. Tischer, F.R. Brown, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) pp. 2898.
51. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.*, B 102 (1998) pp. 2494.
52. V.I. Nefedov, M.N. Firsov, I.S. Shaplygin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 26 (1982) pp. 65.
53. Y. Tatiana, Morante-Catacora, Yasuyuki Ishikawa, Carlos R. Cabrera *J. Electroanalytical Chem.*, 621 (2008) pp. 103.
54. V.I. Nefedov, D. Gati, B.F. Dzhurinski, N.P. Sergushin, Y.V. Salyn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 20 (1975) pp. 2307.
55. A. Wieckowski, P. Zelenay and K. Varga, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) pp. 1247.
56. J. Clavilier, D. Armandy and B.L. Wu, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) pp. 159.
57. F.N. Albahadily and M. Schell, *J. Electroanal. Chem.*, 308 (1991) pp. 151.
58. M.R. Columbia and P.A. Thiel, *J. Electroanal. Chem.*, 369 (1994) pp. 1.
59. C.P. Wilde and M. Zhang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) pp. 1233.
60. F.G. Will and C.A. Knorr, *J. Electrochemica*, 64 (1960) pp. 258.

61. S. Schuldiner and R.M. Roe, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) pp. 332.
62. H.A. Laitinen and C.G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) pp. 773.
63. D. Michell, D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 89 (1978) pp. 11.
64. R. Lezna, N.R. de Tacconi and A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 151 (1983) pp. 193.
65. D. Michell, D.A.J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 89 (1978) pp. 11.
66. M. Pourbaix, *Atlas de Equilibrios Electroquímicos*, Gauthiers Villars, Paris 1963.
67. D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn, *Electrochimica Acta*, 48 (2002) pp. 197.
68. S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo, E.S. De Castro, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2 (1999) pp. 12.
69. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) pp. 1613.
70. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974 pp. 272.
71. A. Pozio, M. de Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *J. Power Sources*, 105 (2002) pp. 13.
72. C.L. Green, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) pp. 1036.
73. Z.B. Wang, G.P. Yin, P.F. Shi, Y.C. Sun, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) pp. A13.
74. J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *J. Chem. Edu.* 77 (2000) pp. 1195.
75. R. González, O. Solorza, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) pp. 289.
76. M. Gerbert, M. Lacroix, O. Savadogo, R. Schulz, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) pp. 1061.

CAPITULO V

ESTUDIO VOLTAMPEROMÉ- TRICO EN LA OXIDACIÓN DE METANOL

En este apartado se muestran los resultados de actividad sobre la reacción de oxidación de metanol con los catalizadores obtenidos por los diferentes métodos de síntesis. El estudio de electro-oxidación del metanol sobre cada uno de los electrodos se realizó mediante el análisis por Voltamperometría Cíclica (VC).

Las respuestas Voltamperométricas fueron obtenidas a través de un potenciostato (BAS100b/w) marca Bioanalytical System Inc., el cual fue acoplado a una PC y equipado con una celda convencional de tres electrodos con chaqueta para control de temperatura (figura III.2 de la sección III.4.6). Los experimentos electroquímicos se obtuvieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en el mismo intervalo de potencial. Los electrodos utilizados en la celda electroquímica fueron: una barra de grafito como contra electrodo, un electrodo de referencia de sulfatos saturados (ESS), aunque los resultados obtenidos estarán reportados con respecto al electrodo normal de hidrógeno ($\text{ENH} = \text{ESS} + 640$), el arreglo del electrodo de trabajo fue el mismo que se mostró en la figura III.4.6.2 de la sección III.4.6, y la pasta se formó a partir de una mezcla de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos con aceite mineral (Nujol) en una relación 1:1; y como electrolito soporte, se utilizó una mezcla de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M.

Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y los reactivos utilizados fueron de grado analítico tal como lo suministra el fabricante H_2SO_4 y CH_3OH (Merck).

V.1. Oxidación de metanol sobre el electrodo mono-metálico de platino soportado en carbón (Pt/C).

El perfil voltamperométrico del catalizador mono-metalico Pt/C se muestra en la figura V.1. Como se puede ver, en este perfil hay una disminución de la corriente en la zona de desorción de hidrógeno, lo que indica que existe un proceso de quimisorción de metanol en un intervalo de potenciales de 140 y 300 mV vs. ENH.

Otra característica de este perfil es la presencia de dos picos; en ambos el primer pico de oxidación se presenta en el barrido positivo, en un intervalo de potencial de 400 a 1000 mV vs. ENH y que sugiere el inicio de la reacción de oxidación de metanol,

observándose un aumento de la corriente durante el barrido de potencial en dirección positiva hasta 850 mV vs. ENH, este fenómeno está asociado a la formación de dióxido de carbono, el cual ha sido reportado por muchos autores a valores de potencial por encima de 700 mV vs. ENH [1-4].

A 850 mV vs. ENH, se produce una brusca disminución de la corriente de oxidación de metanol; esta disminución coincide con el inicio de la formación de óxidos metálicos superficiales ($\text{Pt}(\text{OH})_2$) [5], por lo que se puede afirmar que la formación de estos óxidos inhibe el proceso de oxidación de metanol

Cuando el barrido de potencial es invertido se observa el segundo pico de oxidación, el cual se encuentra entre 1000 y 500 mV vs. ENH. Este fenómeno puede ser racionalizado en términos de una regeneración superficial [6-9], provocando que el proceso de oxidación continúe por la presencia de los óxidos de platino formados durante el barrido anódico ($\text{Pt}(\text{OH})_2$); este fenómeno se origina cuando el potencial disminuye y el estado de oxidación del Pt cambia de II a 0, el oxígeno desorbido puede participar en la oxidación de especies intermedias a CO_2 . Sin embargo, la corriente obtenida en este sentido es menor que la corriente obtenida en el barrido positivo, esto es debido a que la formación de los óxidos platino ($\text{Pt}(\text{OH})_2$) en el barrido positivo cubren la superficie por lo tanto, al invertir el barrido de potencial la superficie está recubierta por una mayor cantidad de óxidos superficiales ocasionando que la corriente en sentido negativo sea menor.

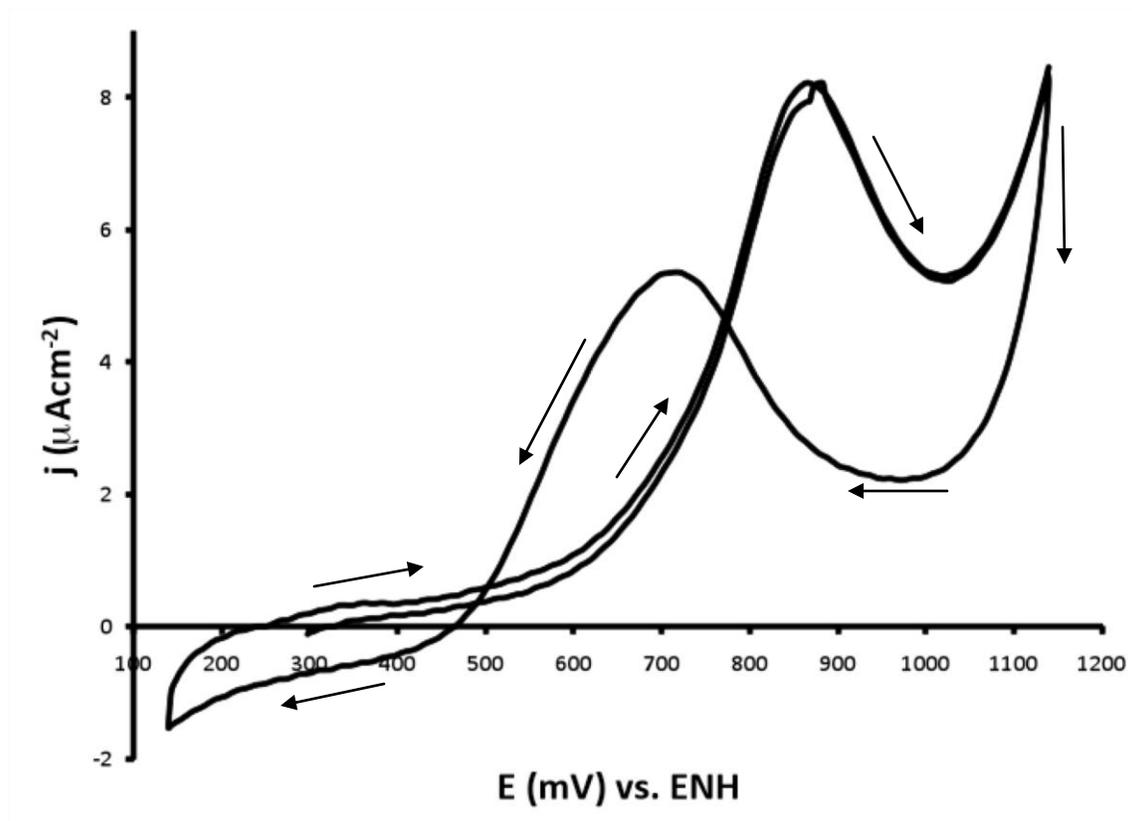


Figura V.1. Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre el catalizador mono-metálico Pt/C preparados a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

V.2. Oxidación de metanol sobre electrodos bi-metálicos soportado en carbón.

En esta sección se mostrará el comportamiento observado sobre los electrodos bi-metálicos B1/C (Pt-Ru/C) y B2/C (Pt-Mo/C) en la reacción de oxidación de metanol.

El procedimiento experimental se hizo al igual que en el caso del catalizador mono-metálico de Pt/C.

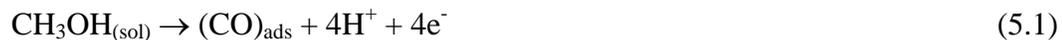
V.2.1. Oxidación de metanol sobre el catalizador bi-metálico Pt-Ru/C (B1/C).

La figura V.2 muestra la respuesta de la electro-oxidación de metanol 2M sobre el electrodo de Pt-Ru/C a 20 mV/s en H_2SO_4 0.5 M y 25°C. Al hacer la comparación de esta figura con la obtenida sobre el catalizador mono-metálico de Pt, se observan las siguientes características:

- El pico hacia la oxidación directa de metanol sobre el catalizador bi-metálico B1/C aparece a un potencial aproximado de 718 mV vs. ENH, mientras que el máximo del pico de oxidación sobre el catalizador de Pt aparece a un potencial de 871 mV vs. ENH; es decir, la oxidación de metanol en el catalizador binario se presenta a potenciales menos anódicos que sobre el catalizador Pt/C. Cuando se discute la razón del mejoramiento del efecto catalítico de este sistema bi-metálico, el mecanismo bi-funcional está a menudo involucrado [10]. Este término fue sugerido para dar énfasis en la actividad compartida de ambos metales; el Pt por un lado adsorbe y disocia la molécula de metanol y el Ru por otro lado, es el que lleva a cabo la oxidación del agua adsorbida a bajos potenciales. La descripción de este mecanismo, se basa en el hecho de que a potenciales menores de 400 mV, el Pt es un buen catalizador para llevar a cabo la adsorción del metanol, pero no para la disociación del agua, mientras que el Ru es capaz de disociar el agua pero no puede adsorber el metanol. Se tiene que tomar en cuenta que durante el proceso de oxidación del metanol, varias especies adsorbidas pueden estar involucradas sobre este catalizador bi-metálico (Pt-Ru/C), tales como $\text{Pt}(\text{CO})_{\text{ads}}$,

$\text{Ru}(\text{CO})_{\text{ads}}$, $\text{Ru}(\text{OH})_{\text{ads}}$ y $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$. De una manera simple, describimos el mecanismo bi-funcional de la siguiente manera [11]:

El primer paso de esta reacción es la adsorción de metanol:



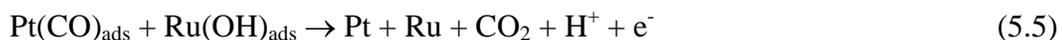
El $(\text{CO})_{\text{ads}}$, representa una especie adsorbida ya sea en Pt o en Ru. Entonces, tanto Pt y Ru disocian la molécula de agua para formar especies OH adsorbidas:



Finalmente, siguiendo el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood en el cual el CO adsorbido reacciona con el OH adsorbido para dar CO_2 :



Sin embargo, Koper y colaboradores [12] analizaron la reacción (5.4) para todas las posibles reacciones mencionadas arriba y encontraron que para que sea posible un efecto benéfico sobre la reacción de oxidación es solamente posible si el paso final de oxidación ocurre entre el CO adsorbido en Pt y las especies OH adsorbidas en Ru. Por lo tanto, la reacción (5.4) se puede escribir más específicamente de la siguiente manera:



- La corriente de pico obtenida para el proceso directo de oxidación de metanol, es mayor para el catalizador bi-metálico B1/C que el obtenido sobre el catalizador

mono-metálico Pt/C, confirmando con esto que en el sistema binario la superficie es más efectiva para la oxidación de CO, debido principalmente a la liberación de sitios de Pt manteniendo así, la continuidad de la descomposición del metanol en la superficie y por lo tanto una mayor corriente de oxidación en el sistema bi-metálico.

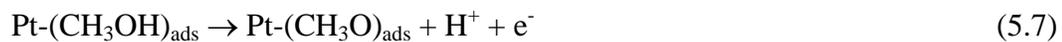
Con base en los resultados obtenidos y la información disponible en la literatura, se demuestra la efectividad que se tiene al incorporar rutenio al platino, siendo este sistema bi-metálico un buen electrocatalizador para la oxidación de CO a CO₂. Según el mecanismo bi-funcional, los átomos de Ru oxidarían, parcialmente, la superficie de platino suministrando especies oxigenadas necesarias para completar la oxidación a CO₂ en el residuo de la adsorción de metanol. Por lo tanto, con base a lo anterior se describe lo que posiblemente sería un mecanismo de reacción de la oxidación de metanol sobre el sistema binario Pt-Ru/C.

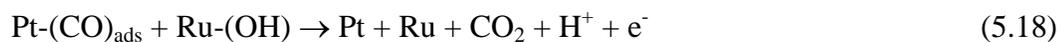
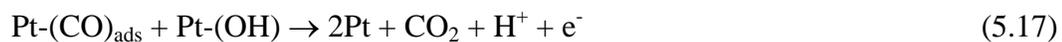
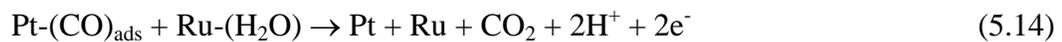
En este mecanismo propuesto, estamos considerando que la adsorción de agua se lleva a cabo tanto en la superficie de platino como en la de rutenio. Además, se asume que el vapor de agua cambia la reacción y que la oxidación del monóxido de carbono toma lugar tanto en el par Pt-Pt como Pt-Ru.

La primera etapa del mecanismo es la adsorción del metanol sobre la superficie del platino se describe de la siguiente manera:



Posterior a esta adsorción, sigue una serie de pasos continuos de deshidrogenación.





En este mecanismo, se asume que el Ru solamente activa la molécula de agua (5.14-15), mientras que el Pt es activo para la descomposición de metanol y activación de agua (5.7-10), (5.16).

- Cuando se invierte el barrido de potencial (1140 mV vs. ENH) se observa, al igual que en el catalizador mono-metálico de Pt, un pico con una menor intensidad de corriente que el obtenido en el barrido positivo, en este caso el fenómeno asociado a este pico se debe a un fuerte envenenamiento superficial por CO combinado con procesos de reducción [13-14]; es decir, cuando se invierte el barrido de potencial la superficie del catalizador está parcialmente cubierta por CO, el cual no puede ser liberado de la superficie ya que óxidos de rutenio inactivos [14] y

posiblemente óxidos de platino son formados en paralelo con la reacción de oxidación de metanol impidiendo así, la llegada del metanol hacia la superficie catalítica [15].

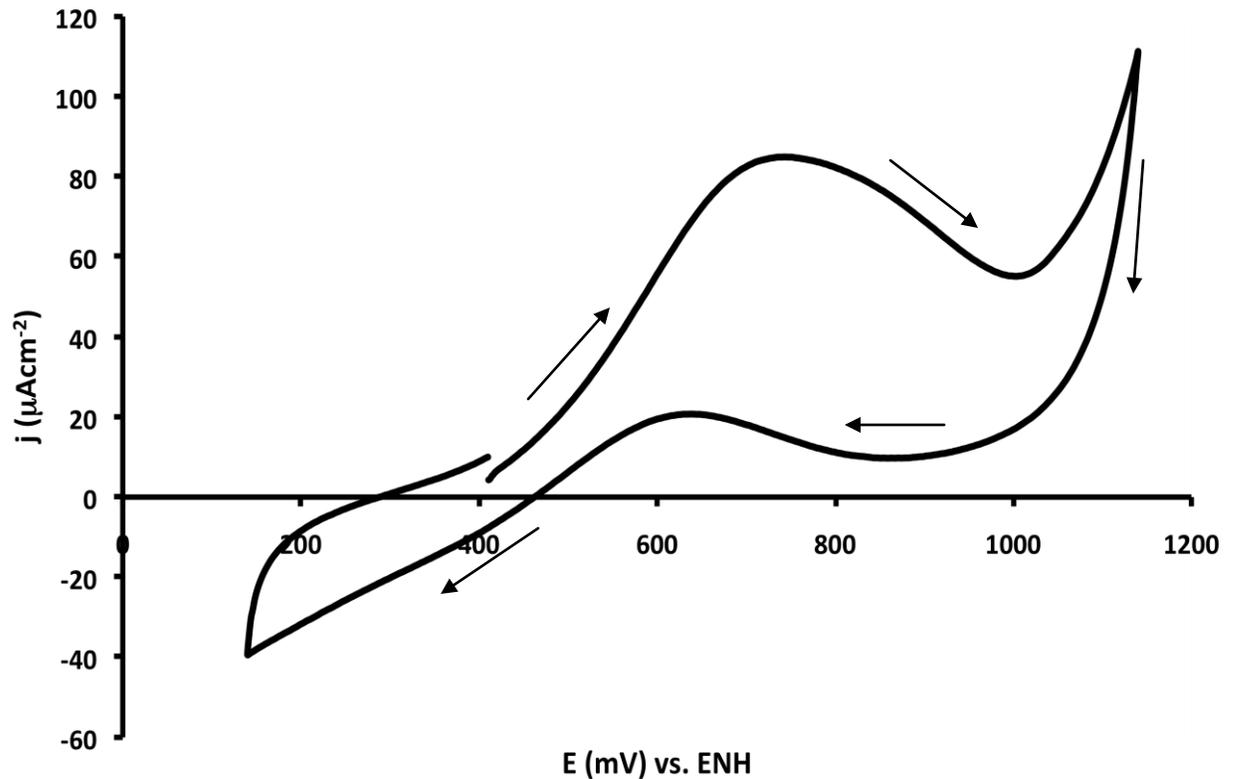


Figura V.2. Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre el catalizador bi-metálico B1/C preparado a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

V.2.2. Oxidación de metanol sobre el catalizador bi-metálico Pt-Mo/C (B2/C).

En la figura V.3, se muestra el perfil voltamperométrico del catalizador bi-metálico B2/C, obtenido bajo las mismas condiciones que en el caso del catalizador bi-metálico B1/C

Varias características diferencian este sistema B2/C de los anteriores, como son:

- La necesidad de aplicar un sobrepotencial mucho mayor (550 mV vs. ENH), en comparación con los catalizadores mono-metálico Pt/C (295 mV vs. ENH) y B1/C (410 mV vs. ENH) para iniciar la reacción de oxidación de metanol.
- La obtención de una densidad de corriente superior a la obtenida sobre el catalizador mono-metalico de Pt, pero menor en comparación a la obtenida sobre el catalizador B1/C
- El sistema B2/C difiere ligeramente del sistema mono-metálico en términos del potencial al cual es obtenida la máxima densidad de corriente, pero este sistema presenta una gran diferencia en comparación con el sistema bi-metálico B1/C; por ejemplo, sobre el sistema B2/C, se presenta la máxima densidad de corriente a un potencial menos positivo que el obtenido sobre el sistema mono-metálico de Pt; sin embargo, este potencial es mas positivo en comparación con el obtenido sobre el sistema B1/C.
- Sobre este sistema bi-metálico (B2/C), se obtiene una densidad de corriente máxima de $46.57 \mu\text{Acm}^{-2}$ a un potencial de 828 mV vs. ENH en el barrido de potencial positivo. Mientras, en el barrido de potencial negativo, el pico obtenido se desplaza a un potencial mas negativo (706 mV vs. ENH) con una densidad de corriente máxima de $37.27 \mu\text{Acm}^{-2}$.

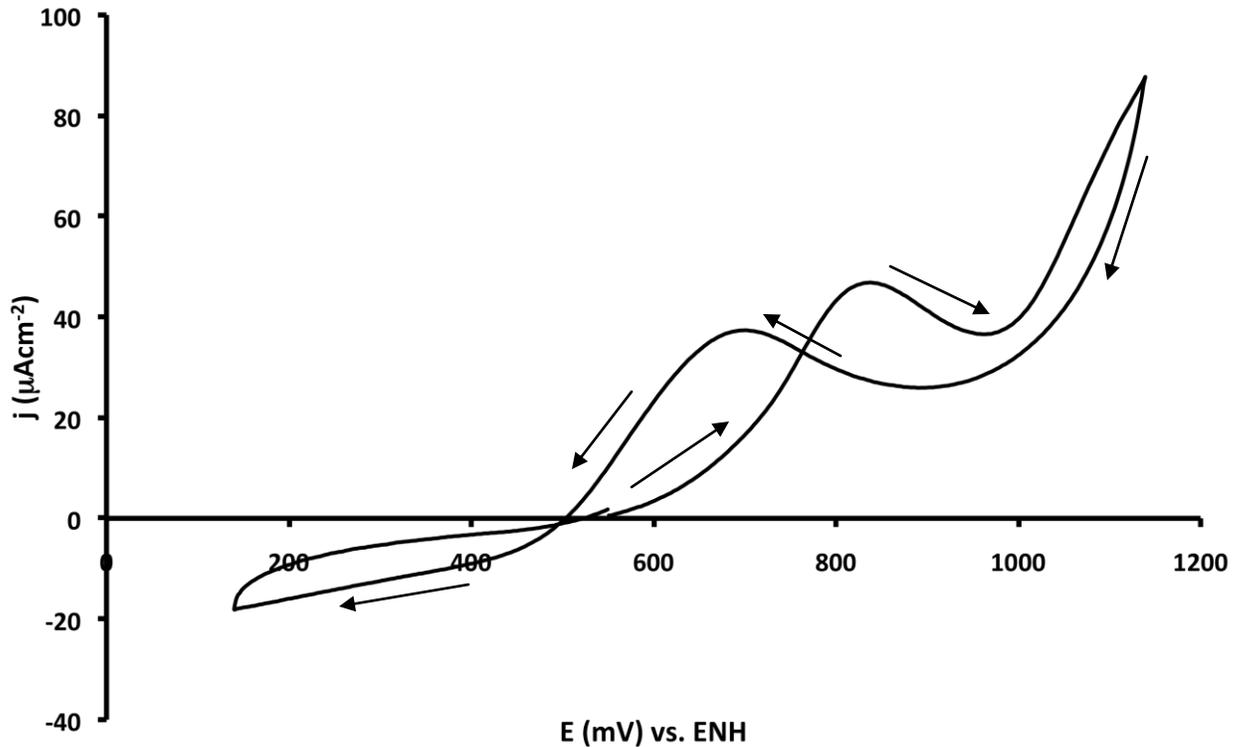


Figura V.3. Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre el catalizador bi-metálico B2/C preparado a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

En la tabla V.1, se resumen los resultados obtenidos a partir de este estudio voltamperométrico sobre los catalizadores mono-metalico (Pt/C), bi-metálicos (B1/C) y (B2/C). En esta tabla se presenta el sobre-potencial aplicado para dar inicio a la reacción de oxidación de metanol, así como, la máxima densidad de corriente obtenida para la reacción de oxidación y sus correspondientes potenciales tanto en el barrido directo como en el barrido inverso.

Tabla V.1. Datos obtenidos por VC sobre los catalizadores: Pt/C, B1/C y B2/C.

Catalizador	E_{inicial}	E_{pico} directo máximo para la ROM	J_{pico} directo máxima para la ROM
Pt/C	295 mV vs. ENH	871 mV vs. ENH	8.11 μAcm^{-2}
B1/C (Pt-Ru/C)	410 mV vs. ENH	730 mV vs. ENH	84.73 μAcm^{-2}
B2/C (Pt-Mo/C)	550 mV vs. ENH	828 mV vs. ENH	46.57 μAcm^{-2}

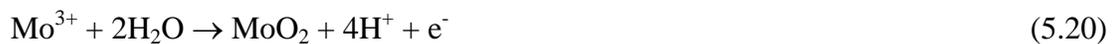
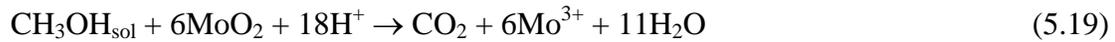
Catalizador	E_{inicial}	E_{pico} inverso máximo para la ROM	J_{pico} inverso máxima para la ROM
Pt/C	295 mV vs. ENH	722 mV vs. ENH	5.35 μAcm^{-2}
B1/C (Pt-Ru/C)	410 mV vs. ENH	644 mV vs. ENH	20.76 μAcm^{-2}
B2/C (Pt-Mo/C)	550 mV vs. ENH	700 mV vs. ENH	37.27 μAcm^{-2}

De la tabla V.1, se puede decir que:

- El desempeño del catalizador bi-metálico B1/C presentado en este trabajo es mejor, debido a que este catalizador presentó una mayor densidad de corriente sobre la reacción de oxidación de metanol a un menor sobre-potencial en comparación con los resultados obtenidos sobre los catalizadores Pt/C y B2/C.
- A pesar de que la densidad de corriente obtenida sobre el catalizador bi-metálico B2/C es dos veces menor que la obtenida sobre el catalizador B1/C, su comportamiento sobre la reacción de oxidación de metanol es mejor que la del catalizador mono-metálico Pt/C, ya que presentó una densidad de corriente casi seis veces mayor que el mono-metálico.

En este sentido; numerosos autores han discutido el mecanismo que sigue este sistema bi-metálico sobre la oxidación de metanol [16-18], y en general se ha

llegado a la conclusión que este sistema sigue un mecanismo similar al presentado con las partículas de Ru, en este caso las especies de Mo específicamente Mo (IV), es la especie catalíticamente activa y cuyo mecanismo bi-funcional para la oxidación de metanol se propone de la siguiente manera [19]:



Las especies MoO_2 en la superficie de Pt promueve la formación de grupos OH, que combinados con el CO que envenena la superficie de Pt se oxidan para finalmente formar CO_2 , entonces la superficie limpia de Pt está disponible para la electrooxidación de metanol.

- La extensión de la histéresis obtenida a partir del estudio voltamperométrico, varía de acuerdo al catalizador empleado en este trabajo. Generalmente, la mayor densidad de corriente es obtenida en el barrido anódico y la menor en el barrido inverso. Por ejemplo, el catalizador bi-metálico B1/C, exhibe una pérdida en la densidad de corriente en dirección inversa del 75.5%, mientras que el catalizador mono-metálico Pt/C y el catalizador bi-metálico B2/C solo una pérdida del 34.07% y 19.97% respectivamente. Este fenómeno se puede asociar, como se dijo anteriormente a los óxidos de Pt formados durante el barrido anódico, los cuales son removidos por especies de Mo, creando de esta manera sitios adicionales de Pt para la oxidación de metanol en el barrido inverso [20-21].

V.3. Conclusiones.

Después del recorrido experimental del estudio del comportamiento de los catalizadores Pt/C, B1/C y B2/C, se debe resaltar algunas conclusiones importantes:

En todos los electrocatalizadores, la corriente de desorción de hidrógeno disminuye cuando esta presente el metanol, lo que indica que hay un aumento de la adsorción de metanol.

En base a los resultados obtenidos y la información disponible en la literatura, se demuestra la efectividad que se tiene al incorporar Ru y Mo al Pt, siendo estos sistemas bi-metálicos unos buenos electrocatalizadores para la oxidación de CO a CO₂; además de un posible debilitamiento del enlace Pt-CO por la presencia del Ru y Mo.

Las respuestas voltamperométricas en la oxidación de metanol sobre los electrodos bi-metálicos B1/C y B2/C, muestran un pico de oxidación que, correspondería a la formación de CO₂ y se presenta a potenciales más bajos que el mostrado en el electrodo de Pt/C

El sistema bi-metálico Pt-Mo/C tiene un efecto en la oxidación de metanol como ocurre con el sistema Pt-Ru/C. Según el mecanismo bi-funcional, los átomos de Mo suministran especies oxigenadas necesarias para completar la oxidación a CO₂ en el residuo de la adsorción del metanol. Por lo tanto con base a lo anterior, se describe lo que posiblemente sería un mecanismo bi-funcional de reacción de la oxidación de metanol sobre los electrocatalizadores bi-metálicos B1/C y B2/C.

Los resultados descritos en este trabajo muestran que el método de preparación de los catalizadores bi-metálicos, es una buena alternativa para la obtención de materiales activos.

La incorporación del Mo al Pt causa un considerable incremento en la corriente de oxidación, este aumento en la corriente puede deberse principalmente a la formación de CO₂, ácido fórmico y metil bormato a potenciales que coinciden con el incremento de la corriente electroquímica; pero no muestra un efecto catalítico para que inicie la reacción de oxidación de metanol [22].

Aunque el sistema bi-metálico Pt-Ru/C (B1/C) es hasta ahora el sistema mas prometedor para llevar a cabo la oxidación de metanol, un mejoramiento en la actividad electroquímica sobre este sistema se puede lograr al incorporar al Mo dicho sistema, ya que a pesar de que el sistema B2/C mostró una actividad inferior, este puede catalizar la electro-oxidación de metanol. Por lo tanto; el Mo puede ser usado para la preparación del catalizador tri-metálico Pt-Ru-Mo/C, ayudando de esta manera a evitar o limitar la formación de CO adsorbido e incrementar la concentración de OH superficial.

V.4. Oxidación de metanol sobre el catalizador tri-metálicos soportados en carbón.

V.4.1 Oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos IM/C y CoIM/C.

Para determinar la influencia que tiene el método de síntesis sobre la reacción de oxidación de metanol, se realizó el estudio por VC sobre los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C (IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C).

En la figura V.4, se muestran los voltamperogramas de los sistemas tri-metálicos IM/C y CoIM/C sintetizados por el método de impregnación y co-impregnación respectivamente, ambos catalizadores fueron reducidos directamente con flujo de hidrógeno. De estos perfiles podemos decir:

- Como en los anteriores catalizadores, se observa una depresión en los picos redox de hidrógeno en el intervalo de potencial de 140 a 328 mV vs. ENH debido a la presencia de metanol en la superficie de ambos sistemas tri-metálicos.
- Los potenciales de inicio para la reacción de electro-oxidación de metanol sobre estos sistemas tri-metálicos se presentan entre los 400 y 410 mV vs. ENH, el cual se encuentra en el mismo intervalo de potencial que el observado en el sistema bi-metálico B1/C, pero por abajo del sistema binario B2/C.

- El proceso asociado a la reacción de oxidación de metanol se presenta a un máximo de potencial de 842 mV vs. ENH sobre el catalizador IM/C y a 834 mV vs. ENH sobre el catalizador tri-metálico CoIM/C. Estos potenciales presentan un cambio negativo comparado con el catalizador bi-metálico B1/C; ya que sobre este catalizador se obtiene un pico para la reacción de oxidación de metanol a potenciales menores.
- En comparación a las densidades obtenidas sobre los anteriores catalizadores, los sistemas tri-metálicos IM/C y CoIM/C presentaron densidades de corriente ligeramente mayores ($101 \mu\text{Acm}^{-2}$ y $95.7 \mu\text{Acm}^{-2}$ respectivamente), confirmando, con lo que se ha encontrado en otros trabajos [19, 23], donde la presencia de Ru y Mo favorece la reacción de oxidación de metanol.
- Por otro lado, al invertir el potencial de barrido se presenta un segundo pico a potenciales menos positivos que el primer pico, el cual es atribuido a la oxidación de especies que se formaron durante el barrido anódico, los cuales son reducidos al invertir del potencial provocando con esto la regeneración de la superficie catalítica dando paso a la formación de CO_2 , o a la oxidación de metanol a CO_2 . En este pico, la disminución de la densidad de corriente con respecto al pico directo, es atribuido como se dijo anteriormente al recubrimiento por especies CO, lo cuales no pueden ser liberados fácilmente de la superficie.

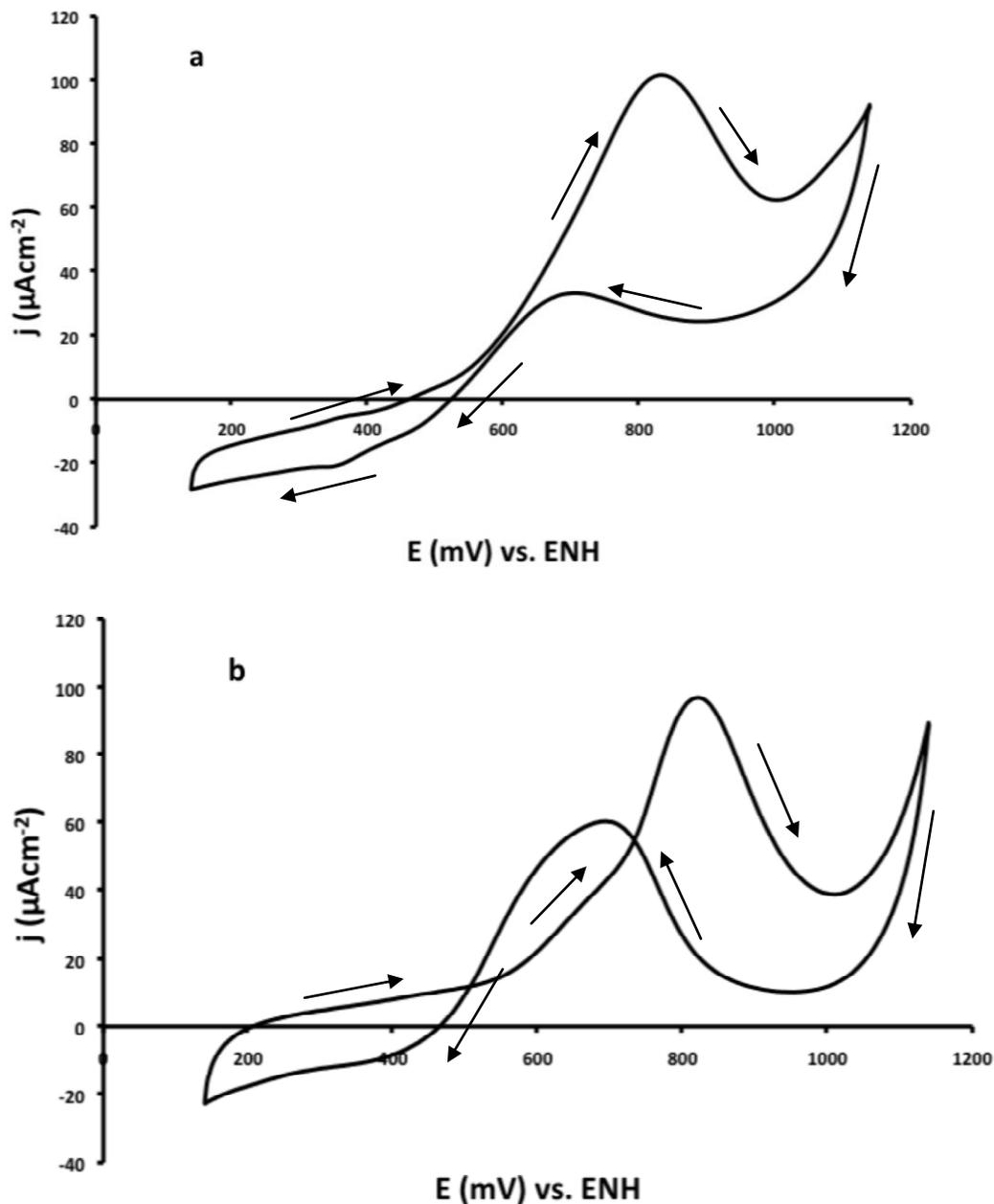


Figura V.4. Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre los catalizadores tri-metálicos: a) IM/C y b) CoIM/C, sintetizados por los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación respectivamente, reducidos directamente con flujo de H_2 a 300°C preparados a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

V.4.2. Oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos previamente calcinados con un flujo de oxígeno a 300 y 500°C (CoIM3/C y CoIM5/C).

El perfil voltamperométrico de los catalizadores tri-metálicos CoIM3/C y CoIM5/C se presentan en la figura V.5. Las pruebas voltamétricas en presencia de metanol presentan las siguientes características:

- Al igual que en todos los casos anteriormente mencionados los sistemas tri-metálicos CoIM3/C y CoIM5/C, muestran una disminución en la corriente de desorción de hidrógeno, lo cual se debe a una quimiadsorción considerable de metanol a potenciales entre 140 y 290 mV vs. ENH.
- La necesidad de aplicar un sobrepotencial menor (entre 356 mV vs. ENH), en comparación con los catalizadores bi-metálicos B1/C y B2/C para iniciar la reacción de oxidación de metanol.
- El sistema tri-metálico CoIM3/C difiere ligeramente del otro sistema tri-metálico CoIM5/C en términos del potencial al cual es obtenida la máxima densidad de corriente (816 y 818 mV vs. ENH respectivamente), pero estos sistemas presentan una diferencia en comparación con los anteriores sistemas, ya que sobre los anteriores catalizadores las máximas densidades de corriente se presentan a potenciales mas positivo que los obtenidos sobre los sistemas ternarios.
- Sobre el sistema tri-metálico CoIM3/C se obtiene una densidad de corriente máxima $415 \mu\text{Acm}^{-2}$ en el barrido de potencial positivo; mientras que sobre el sistema ternario CoIM5/C se presenta una densidad de corriente $288 \mu\text{Acm}^{-2}$.
- Al igual que en los casos anteriores, estos sistemas tri-metálicos también presentan una disminución de la corriente de oxidación de metanol a partir de 835 mV vs. ENH y cuyo fenómeno, como se ha dicho anteriormente se debe al inicio de la formación de óxidos superficiales que inhiben la reacción directa de oxidación de metanol.

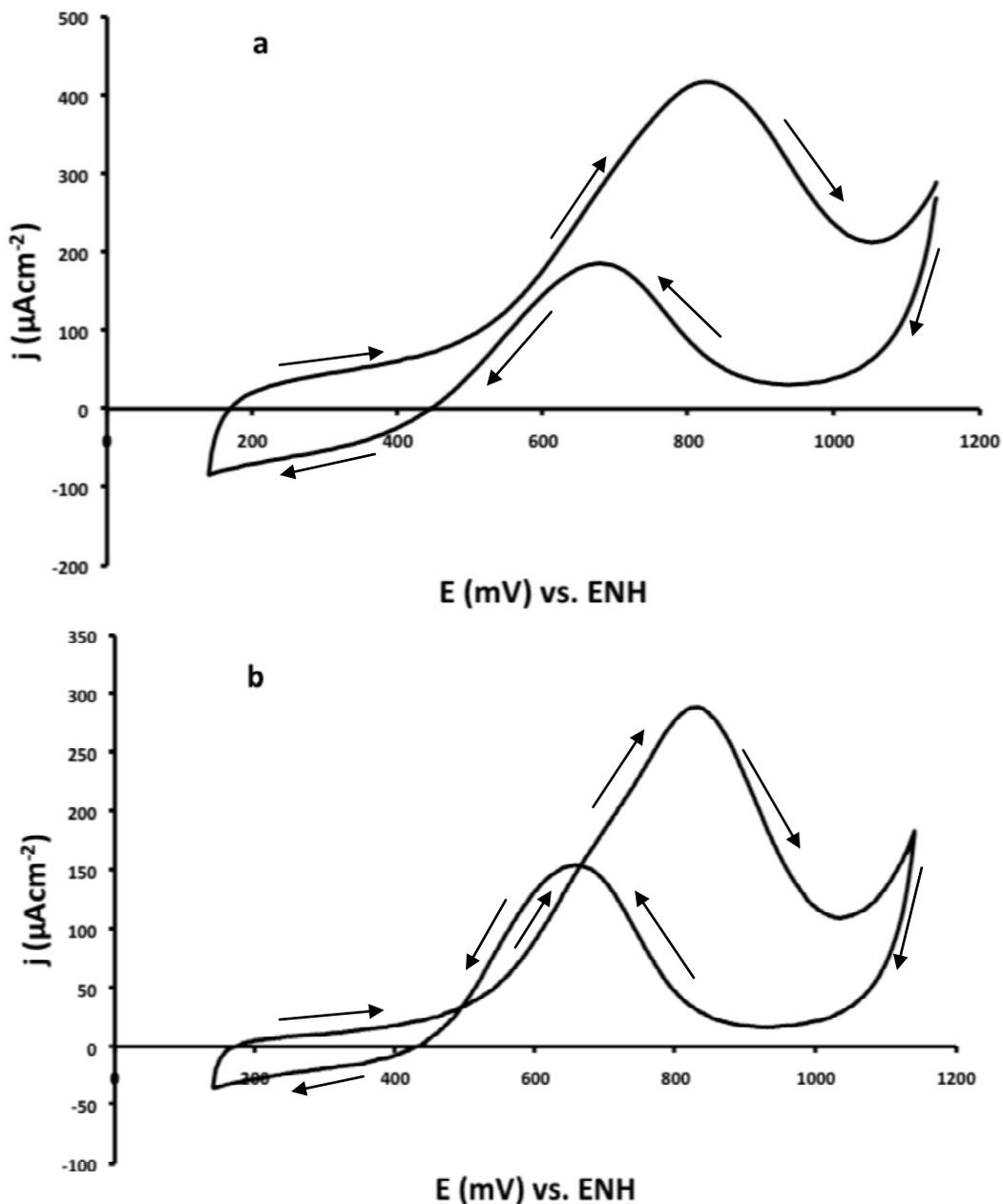


Figura V.5. Perfil potenciodinámico obtenidos por VC para la ROM sobre los catalizadores tri-metálicos co-impregnados previamente calcinados a) 300°C (CoIM3/C) y b) 500°C (CoIM5/C) y posteriormente reducidos con flujo de H₂ a 300°C, preparados a partir de una mezcla de polvo catalítico y nujol en una proporción 1:1. El análisis se llevo a cabo en una mezcla electrolítica de H₂SO₄ 0.5 M y CH₃OH 2 M a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ a una temperatura de 25°C e iniciando el barrido de potencial en dirección anódica a partir del potencial a circuito abierto (OCP) bajo una atmósfera inerte con flujo de N₂.

La correlación entre la composición y la actividad electrocatalítica para los catalizadores tri-metálicos estudiados arriba se evalúa por el análisis de la masa activa (es decir; la densidad de corriente por unidad de masa total de metales) de acuerdo a la siguiente ecuación [24]:

$$I(\text{Masa Activa}) = \frac{I(\text{corriente de pico}, \mu A)}{\text{Carga en el electrodo}(\text{gr}) \times \text{Carga en el carbón} \times \text{Área}(\text{cm}^2)}$$

En la tabla V.2, se presentan los resultados de la electrocatálisis sobre la reacción de oxidación de metanol. De acuerdo a estos resultados, se puede ver que los sistemas tri-metalicos pueden modificar significativamente sus propiedades electrocatalíticas dependiendo del método de síntesis y del tratamiento térmico a que se someta.

Para los catalizadores tri-metálicos, que fueron sometidos a una previa calcinación (CoIM3 y CoIM5/C) la obtención de una masa activa fue superior a las presentadas sobre los catalizadores tri-metálicos que fueron reducidos directamente con el flujo de H₂. Esto se tomó como una indicación del sinergismo entre las especies de óxidos superficiales de Mo que opera en los catalizadores tri-metálicos previamente calcinados [25]. El sinergismo se adscribe a la interacción electrónica entre Mo y el soporte. Se ha especulado que los centros de Mo, aunque químicamente aislados interaccionan electrónicamente mediante la banda de conducción del soporte, debido a la naturaleza semiconductor de éste (MoO₃) se reducen más fácilmente [26].

La masa activa del catalizador tri-metálico CoIM5/C, no presentó un mejoramiento de la masa activa en comparación con la obtenida sobre el catalizador CoIM3/C. La disminución de la masa activa del catalizador CoIM5/C, se puede deber a una re-organización de la estructura de las partículas debido a la temperatura de calcinación empleada por lo tanto, se origina un aglomeramiento y cohesión de las partículas lo cual ocasiona que se bloquean sitios de Pt por óxidos de Mo lo cuales algunos son inactivos, por lo tanto se reduce la disponibilidad de especies OH para una rápida oxidación de CO [27].

Tabla V.2. Actividad electrocatalítica para la ROM sobre catalizadores tri-metálicos en una mezcla electrolítica de H₂SO₄ 0.5 M + metanol 2 M.

Catalizador	Masa activa ($\mu\text{A}/\text{cm}^2/\text{g Mt}$)^a
IM/C	37.60
CoIM/C	35.63
CoIM3/C	154.52
CoIM5/C	106.48

^aNota: Mt es la cantidad total de metal en el catalizador.

En la tabla V.3, se resumen los resultados obtenidos a partir de este estudio voltamperométrico sobre los catalizadores tri-metálicos IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C. En esta tabla se presentan los sobrepotenciales aplicados para dar inicio a la reacción de oxidación de metanol; así como, la máxima densidad de corriente obtenida para la reacción de oxidación y sus correspondientes potenciales tanto en el barrido anódico como en el barrido cátodico.

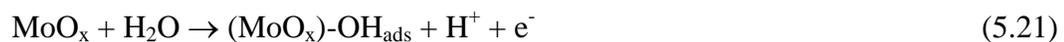
Tabla V.3. Resultados obtenidos por VC sobre los catalizadores tri-metálicos: IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C.

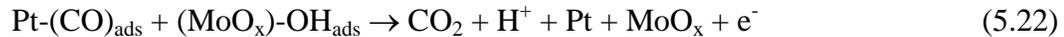
Catalizador	E_{inicial}	E_{directo} máximo para la ROM	j_{directo} máxima para la ROM
IM/C	410 mV vs. ENH	842 mV vs. ENH	101 μAcm^{-2}
CoIM/C	400 mV vs. ENH	834 mV vs. ENH	95.7 μAcm^{-2}
CoIM3/C	410 mV vs. ENH	816 mV vs. ENH	415 μAcm^{-2}
CoIM5/C	356 mV vs. ENH	818 mV vs. ENH	288 μAcm^{-2}

Catalizador	E_{inicial}	E_{inverso} máximo para la ROM	j_{inverso} máxima para la ROM
IM/C	410 mV vs. ENH	710 mV vs. ENH	33.5 μAcm^{-2}
CoIM/C	400 mV vs. ENH	694 mV vs. ENH	60.4 μAcm^{-2}
CoIM3/C	410 mV vs. ENH	676 mV vs. ENH	185 μAcm^{-2}
CoIM5/C	356 mV vs. ENH	672 mV vs. ENH	162 μAcm^{-2}

Los mejores resultados obtenidos para la reacción de oxidación de metanol fueron obtenidos sobre los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C, en comparación con los presentados sobre los catalizadores bi-metálicos (B1/C y B2/C). Este mejoramiento lo podemos asociar a la presencia del Mo en estos sistemas tri-metálico; este mejoramiento se puede explicar a partir de tres aspectos: por un mecanismo bi-funcional, por un fenómeno llamado “*hydrogen-spillover*”, y por la modificación de los estados electrónicos de Pt.

El mecanismo bi-funcional se ha establecido en previos trabajos de la siguiente manera [21]:





En la ecuación (5.21) se puede ver que la especie MoO_x promueve la activación del agua, lo cual genera especies -OH_{ads} para que subsecuentemente oxide el CO. Esto explica porque del mejoramiento en la actividad de los catalizadores tri-metálicos durante el proceso de electro-oxidación de metanol.

Por otro lado, recientes investigaciones sobre fases en Pt-WO_x indican que el hidrógeno puede migrar a los sitios de WO_x a potenciales positivos, este proceso puede ser descrito de acuerdo a la ecuación (5.23) de la siguiente manera [28-30]:



El proceso anterior es el llamado “*hydrogen spillover*” de Pt a WO_x . La transferencia de hidrógeno trae como consecuencia que se liberen sitios activos de Pt, que de lo contrario pueden ser bloqueados por hidrógeno durante la electro-oxidación de metanol. Una situación similar se puede imaginar sobre los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C , cuyo proceso de “*hydrogen-spillover*” se puede representar de la siguiente manera [20]:



Este proceso evita el envenenamiento por CO causado por la adsorción del hidrógeno. Además, como los óxidos de molibdeno constan de una mezcla de valencias, los MoO_x son relativamente estables en solución ácida y tienen una relativa alta conductividad electrónica en la superficie de las partículas Pt-Ru-Mo/C , debido a su estructura de tipo rutilo con una corta distancia entre metal-metal a lo largo de los bordes compartidos [20].

Finalmente, los datos obtenidos por XPS en la figura IV.1.5.1.2c indican claramente la presencia de especies de Mo con diferentes estados de oxidación, y aunque esto obviamente no es una relación cuantitativa, puede considerarse que estas especies pueden posiblemente modificar los estados electrónicos de Pt. La modificación de los

estados electrónicos de Pt pueden subsecuentemente cambiar la actividad catalítica del platino en el proceso de electrooxidación de metanol. Además, la transferencia de la densidad electrónica de Mo a Pt puede ocurrir, ya que la electronegatividad de Mo es 1.96 mientras que la de Pt es 2.28. El aparente efecto que ocurre a partir de los cambios de los estados electrónicos de Pt se debe a que los sitios catalíticamente activos se incrementan debido a que el recubrimiento por CO_{ads} en la superficie del Pt es reducido debido a la disminución de la energía de enlace del Pt-CO.

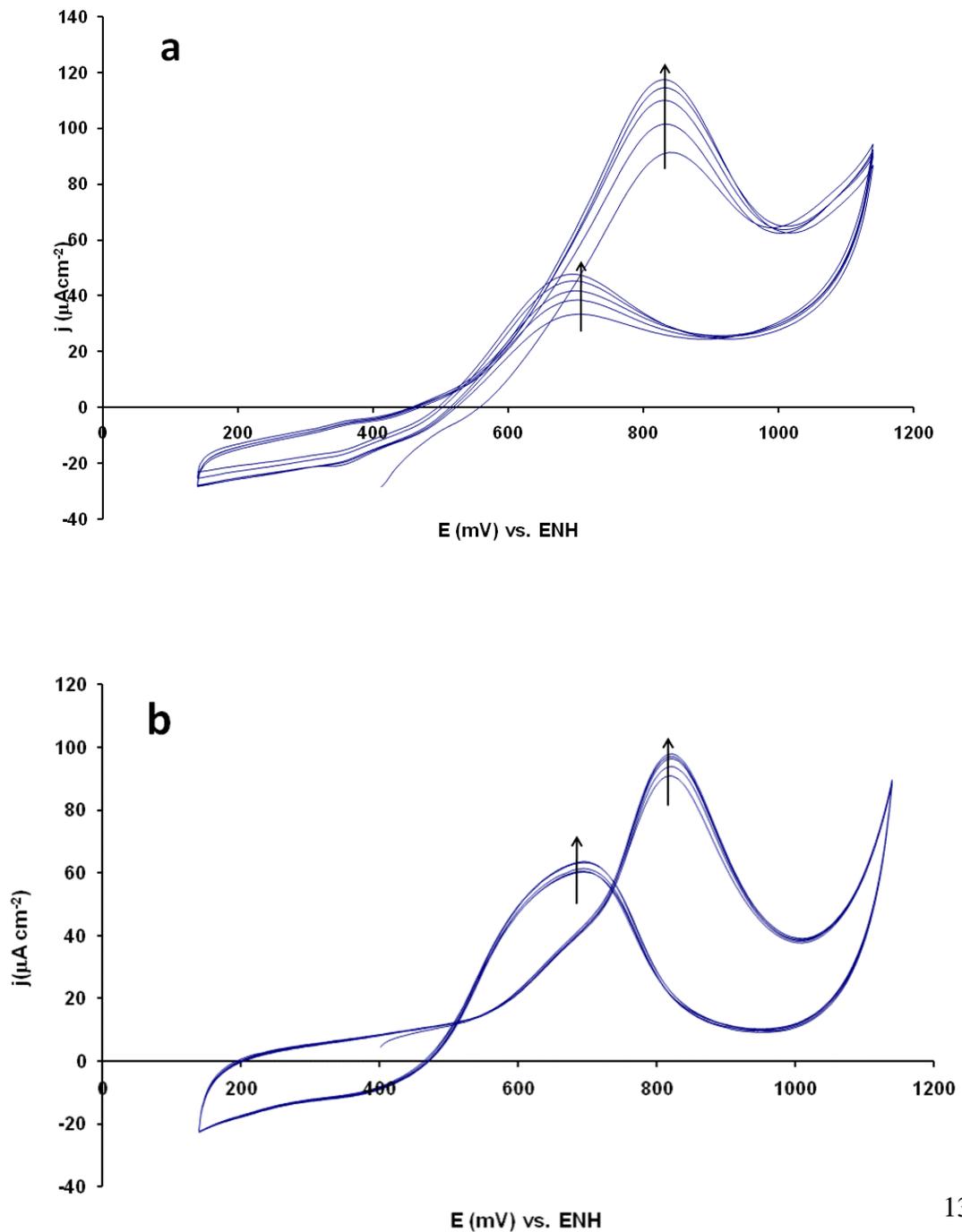
Resumiendo, el mejoramiento en el rendimiento de los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C puede deberse por un mecanismo bi-funcional, así como de un efecto “*hydrogen-spillover*” y de una modificación de los estados electrónicos del Pt [31]. Futuras investigaciones pueden esclarecer el mecanismo intrínseco de estos catalizadores.

V.5. Determinación de la tolerancia de los catalizadores tri-metálicos al envenenamiento por CO.

Se ha comprobado los catalizadores tri-metálicos en medio ácido son capaces de realizar la oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos en un medio ácido; sin embargo, para comprender si estos catalizadores presentan una mayor tolerancia al envenenamiento superficial por CO, fueron sometidos a un programa de 5 ciclos sucesivos de potencial. Los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores tri-metálicos fueron obtenidos en un intervalo de potencial de 140 a 1140 V vs. ENH y a una velocidad de barrido (v) 20 mVs^{-1} ; barriendo el potencial en sentido positivo a temperatura ambiente.

En la figura V.6 a-d, se presentan los voltamperogramas de los catalizadores tri-metálicos, como se pueden ver en todos los casos; los voltamperogramas no presentan señales en la región de adsorción/desorción de hidrógeno, lo cual se debe a la adsorción de metanol sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, a potenciales más anódicos, se observa una primera señal, la cual se atribuye a la reacción de oxidación de metanol; dicha señal se presenta con variaciones en intensidad de corriente en función del incremento del número de ciclos aplicado al electrodo de trabajo.

Una vez que se alcanzó el potencial de inversión (E_{+}) y el barrido de potencial es invertido en dirección catódica, se presenta una segunda señal de oxidación con una menor intensidad en corriente. Esta señal se observa debido a la regeneración de la superficie electro-activa por la desorción del CO adsorbido en la superficie del electrodo, llevando a cabo de esta manera la de re-oxidación del metanol, esta señal al igual que en el paso directo de oxidación de metanol aumenta en función del incremento del número de ciclos.



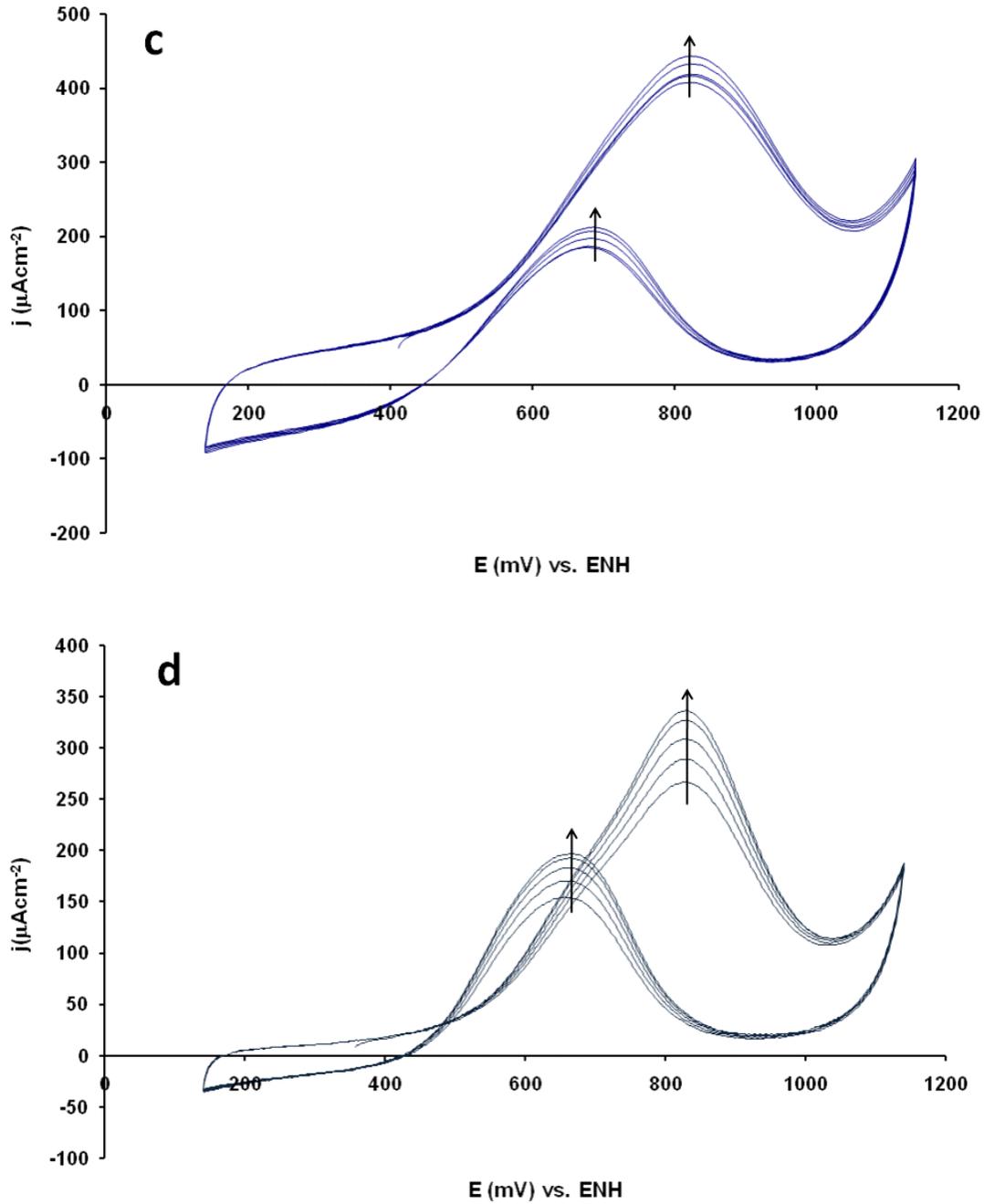


Figura V.6. Voltamperogramas Cíclicos para la ROM sobre los catalizadores tri-metálicos: a) IM/C, b) CoIM/C, c) (CoIM3/C) y d) (CoIM5/C).

En la tabla V.4, se muestran las corrientes obtenidas en el barrido directo, así como las corrientes obtenidas durante la inversión del barrido de potencial del primer y el quinto ciclo; así mismo, se presenta el porcentaje de regeneración superficial de estos catalizadores tri-metálicos.

Tabla V.4. Resultados obtenidos por VC sobre los catalizadores tri-metálicos: IM/C, CoIM/C, CoIM3/C y CoIM5/C sometidos a un proceso de ciclado.

Catalizador	Ciclo	$j_{directa}$ (μAcm^{-2})	$j_{inversa}$ (μAcm^{-2})	Regeneración superficial (%)
IM/C	1	90.6	33.5	36.97
	5	117	47.7	40.77
CoIM/C	1	90	60.2	66.66
	5	95.5	63.1	64.16
CoIM3/C	1	408	184	45.09
	5	443	205	46.27
CoIM5/C	1	265	154	58.11
	5	335	196	58.50

Como se puede ver en esta tabla, el proceso de ciclado a que se someten los catalizadores tri-metalicos, favorece la regeneración superficial del catalizador. Pero no así para el catalizador CoIM/C ya que el porcentaje de regeneración superficial disminuyen en función del número de ciclos aplicados a este electrodo de trabajo. Lo cual se puede atribuir a la poca modificación superficial por la formación de especies oxidadas específicamente de Mo, y que son necesarias para llevar a cabo la reacción de oxidación del CO_{ads} a CO_2 .

Lo anterior está de acuerdo con los datos obtenidos por XPS (Tabla IV.11), en la cual se presentan especies de Mo^{IV} del tipo MoO_2 en mayor proporción, el cual es una especie estable que difícilmente aporte especies oxigenadas que favorecen la oxidación de CO adsorbido en la superficie del electrodo.

V.6. Conclusiones.

Después del recorrido experimental del estudio del comportamiento de los diferentes catalizadores soportados en carbón, se debe resaltar algunas conclusiones importantes:

Se sintetizaron catalizadores soportados en carbón de Pt, Pt-Ru y Pt-Mo por el método de impregnación. Así mismo se obtuvieron sistemas tri-metálicos soportados en carbón, sintetizados por los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación, estos utilmos previamente calcinados con un flujo de oxígeno a 300 y 500°C.

Las mezclas tri-metálicas presentaron una superficie con características dinámicas que cambian cuando se someten a un proceso previo de calcinación. Es posible por lo tanto, que la estructura química superficial de las mezclas, en cuanto a las proporciones de cada uno de los metales también cambie durante el proceso de calcinación.

En todos los catalizadores sintetizados en este trabajo, la corriente en la zona de hidrógeno disminuye cuando se añade metanol, lo que indica que hay un aumento de la adsorción de metanol.

Para la electrooxidación de metanol en una solución de H_2SO_4 0.5 M, los catalizadores tri-metálicos fueron superiores en comparación con los catalizadores mono-metálico y bi-metálicos, ya que se obtuvieron mayores densidades de corriente a bajos sobrepotenciales, además de una mejor tolerancia hacia el envenenamiento por CO. Los factores asociados con este mejoramiento en los catalizadores tri-metálicos se pueden incluir, la distribución de las partículas metálicas sobre el soporte, la morfología, el grado de dispersión y la masa activa.

El efecto del Mo en el catalizador tri-metálico es explicado por medio de un mecanismo bi-funcional, así como, por el efecto hydrogen-spillover y por la modificación de los estados electrónicos de platino.

Los catalizadores tri-metálicos que fueron previamente oxidados, presentaron una mejor actividad para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol, comparados con los catalizadores que no fueron sometidos al proceso de calcinación. La máxima actividad encontrada fue sobre el catalizador tri-metálico previamente calcinado a 300°C,

este mejoramiento puede ser atribuido a la alta dispersión obtenida sobre este catalizador y al Mo actuando como un agente promotor.

También podemos concluir que los óxidos de rutenio juegan un papel importante en el mejoramiento de la actividad electrocatalítica y que el grado de interacción entre las partículas dentro de los diferentes catalizadores sintetizados juega un papel crucial en la actividad electrocatalítica sobre la reacción de oxidación de metanol.

V.6. Bibliografía

1. L.C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez *Catalysis Today*, 107–108 (2005) pp. 46.
2. K. Kunimatsu, H. Hanawa, H. Uchida, M. Watanabe *J. Electroanal. Chem.*, 632 (2009) pp. 109.
3. T. Iwasita, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) pp. 3663.
4. F. Seland, D.A. Harrington, R. Tunold, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) pp. 773.
5. J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi and M.A. Zamakhchari, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) pp. 1291.
6. M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 103 (1981) pp. 189.
7. P.R. Norton, J.A. Davies, D.K. Creber, C.W. Sitter, T.E. Jackman, *Surf. Sci.*, 108 (1981) pp. 205.
8. P.A. Thiel, R.J. Behm, P.R. Norton, G. Ertl, *Surf. Sci.*, 121 (1982) pp. L553.
9. D.M. Kolb, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 154 (1987) pp. 179.
10. M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 60 (1975) pp. 267.
11. H. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) pp. 12020.
12. M.T.M. Koper, J.J. Lukkien, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, 105 (1999) pp. 5522
13. W. Chrzanowski, H. Kim, G. Tremiliosi-Filho, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 1 (1998) pp. 31.
14. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 361 (1993) pp. 269.
15. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) pp. 5074.
16. H. Kita, H. Nakajima, K. Shimazu, *J. Electroanal. Chem.*, 248 (1988) pp. 181.
17. H. Nakajima, H. Kita, *J. Electrochim. Acta*, 35 (1990) pp. 849.
18. H. Zhang, Y. Wang, E. Fachini, C.R. Cabrera, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) pp. 437.
19. Y. Tatiana Morante-Catacora, Yasuyuki Ishikawa, R. Carlos Cabrera, *J. Electroanal.*,

- Chem., 621 (2008) pp. 103.
20. H.Q. Zhang, Y. Wang, E.R Fachini, C.R Cabrera, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) pp. 437.
21. Y. Wang, E.R. Fachini, G. Cruz, Y. Zhu, Y. Ishikawa, J.A. Colucci, C.R. Cabrera, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) pp. C222.
22. A. Oliveira Neto, J. Perez, T.W. Napporn, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2000) pp. 39.
23. A. Lima, C. Coutanceau, J.M. Leager and C. Lamy, *J. of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) pp. 379.
24. J. Luo, N. P. Njoki, Y. Lin, D. Mott, L. Wang, and Z. Chuan-Jian *Langmuir*, 22 (2006) pp. 2892.
25. M.C. Paganini, L. Dell'Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catalysis*, 166 (1997) pp. 195.
26. P. Forzatti, *Catalysis Today*, 62 (2000) pp. 51.
27. Mcnicol, B. D. y Short, R. J. *Electroanal. Chem.*, 81 (1977) pp. 249.
28. M. Gotz, H. Wendt, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) pp. 3637.
29. K.W. Park, J.H. Choi, K.-S. Ahn, Y.E. Sung, *J. Phys. Chem.B*, 108 (2004) pp. 5989.
30. K.W. Park, K.S. Ahn, Y.C. Nah, J.H. Choi, Y.E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) pp. 4352.
31. W. Zhen-Bo, Y. Ge-Ping, L. Yong-Ge, *J. Power Sources*, 170 (2007) pp. 242.

CAPITULO VI

REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL

VI.1. Estudio Electroquímico para la ROM.

Los catalizadores sintetizados y caracterizados espectroscópicamente, se evaluaron electroquímicamente con el fin de conocer su desempeño electrocatalítico, por la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) aplicado en la reacción de oxidación de metanol. El estudio de ROM se llevó a cabo a temperatura ambiente, aplicando velocidades de rotación al EDR de 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800 y 3000 rpm, y a una velocidad de barrido de 1mVs^{-1} . Durante cada experimento se mantuvo una atmósfera de nitrógeno por encima de la solución.

En reacciones Electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos donde la etapa más lenta es la determinante de la velocidad de reacción. Esta etapa se manifiesta en las curvas de polarización mediante tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional. La región de control cinético se caracteriza porque la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación aplicada al electrodo y depende únicamente de la transferencia de carga. La región controlada por el transporte de materia, se caracteriza por un incremento de la corriente con el aumento en la velocidad de rotación, debido a un mecanismo difusional de las especie al electrodo, y finalmente la región de control mixto, comprende tanto el control cinético como el control difusional (ver Anexo B.2).

En la figura VI.1a-d se presentan las curvas típicas de densidad de corriente contra potencial para la reacción de oxidación de metanol sobre los electrodos tri-metálicos sintetizados en este trabajo.

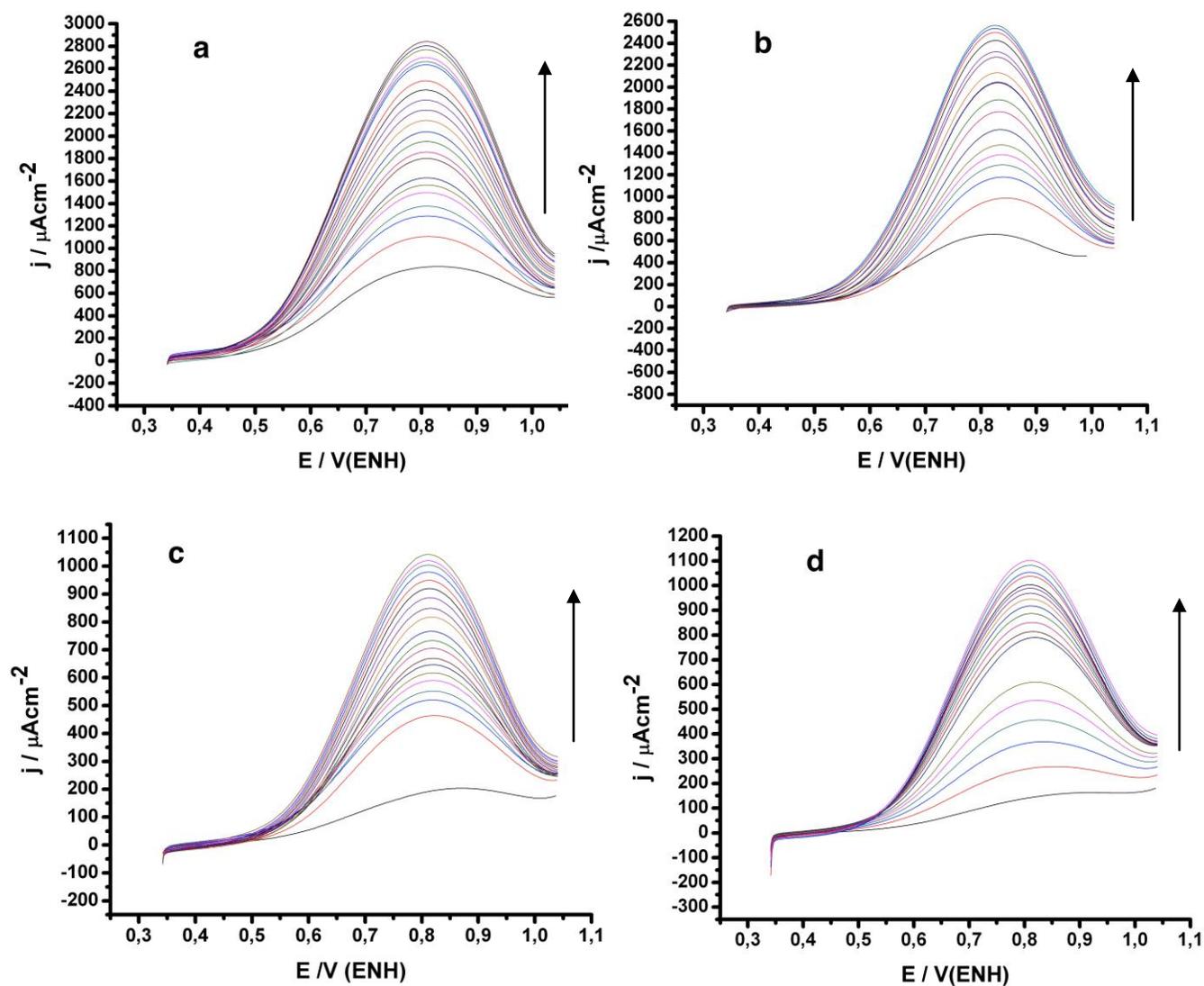


Figura VI.1. Curvas de corriente-potencial para la ROM con una mezcla electrolítica de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 2 M sobre los electrodos tri-metálicos: a) IM/C, b) CoIM/C, c) CoIM3/C y d) CoIM5/C a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800 y 3000 rpm, a temperatura ambiente de 25°C y bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

Las densidades de corriente en el intervalo de 0.35 a 0.43 V / (ENH) son prácticamente independientes de la velocidad de rotación f / (rpm), lo que pone de manifiesto en este intervalo hay un control exclusivamente cinético.

En todos los catalizadores tri-metálicos se observa un comportamiento anómalo en las formas de las curvas las cual han sido descritas para electrodos con los sitios activos cubiertos con películas de algún polímero o bien en electrodos con microporos que agregan al proceso global una etapa difusional adicional a través de los poros [1]. Un modelo para electrolitos que difunden a través de membranas de polímeros o materiales porosos y que experimentan una reacción redox en la superficie de un electrodo ha sido propuesto y aplicado en varios sistemas [1-3]. En esencia este modelo plantea una modificación a la ecuación de Levich (ver Anexo B), agregando un término adicional de densidad de corriente recíproca para tener en cuenta el proceso difusional extra del soluto sobre la película de polímero. La ecuación resultante es:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{(i_m)_L} + \frac{1}{B(\omega)^{1/2}} \quad (6.1)$$

donde el término $(i_m)_L$ toma en cuenta el coeficiente de difusión en la película, o bien en una extensión del modelo, y es independiente tanto de la velocidad de rotación como del potencial.

El carácter poroso de estos electrodos, se pone de manifiesto en la micrografía de la figura VI.2, que corresponde al catalizador tri-metálico CoIM3/C. En esta micrografía puede observarse que el material está formado por partículas empaquetadas de tal manera que quedan entre ellas una serie de poros con trayectorias micrométricas irregulares, por donde pueden penetrar tanto el electrolito como el metanol disuelto en él. Esta morfología permite que bajo ciertas condiciones de potencial y velocidad de rotación del electrodo, el proceso de difusión a través del electrodo poroso sea la etapa limitante; y por lo tanto los gráficos de EDR presenten la forma de campana como se muestra en la

figura VI.1. Este carácter poroso que adquieren todos los catalizadores sintetizados en este trabajo, explica el aumento en la densidad de corriente observada en los gráficos j vs. E , debido a una mayor área efectiva expuesta para el intercambio electrónico con las moléculas de metanol.

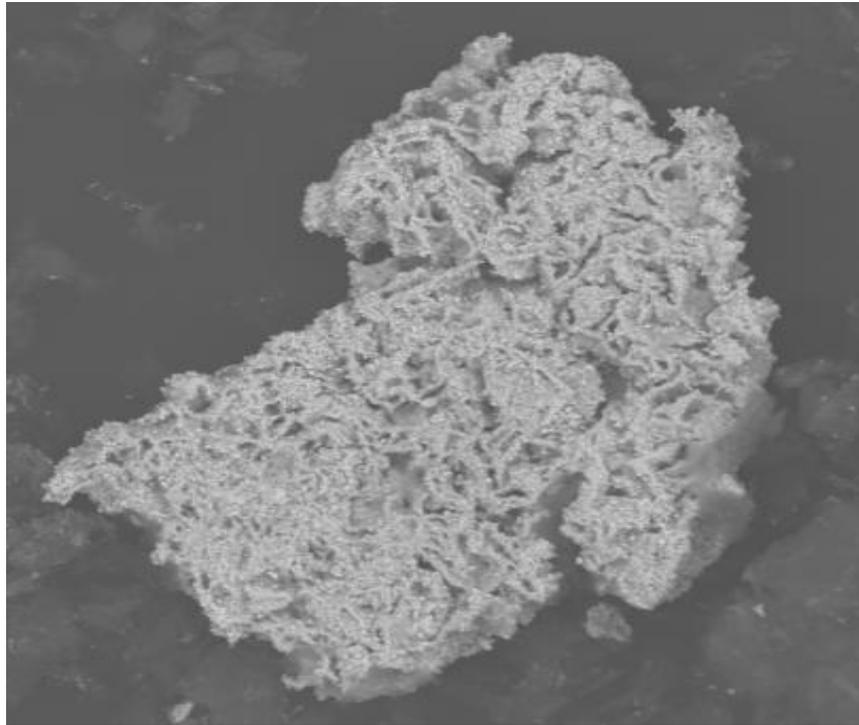


Figura VI.2. Micrografía obtenida a partir del análisis de SEM a 5000x amplificaciones sobre el catalizador tri-metálico sintetizados por el método de co-impregnación previamente calcinados con flujo de O₂ a una temperaturas de 300°C (CoIM3/C).

A partir de los datos de las curvas de polarización de la figura VI.1 se construyó la grafica $1/j$ vs. $1/f^{1/2}$, la cual se muestra en la figura VI.3.

De esta figura, se puede ver que en general los catalizadores tri-metálicos que fueron previamente calcinados a 300 y 500°C con un flujo de O₂, presentaron una mayor densidad de corriente, atribuido a un mayor grado de porosidad que se logro en estos catalizadores cuando se dispersaron en Nafión, logrando así una mayor área expuesta

para llevar a cabo la reacción de metanol. Sin embargo, cuando la velocidad de rotación del electrodo es superior a las 1000 rpm, la densidad de corriente disminuye en función del incremento de la velocidad de rotación; lo que puede deberse a una posible saturación de los poros de estos catalizadores por la gran cantidad de metanol que llega a éstos a altas velocidades de rotación.

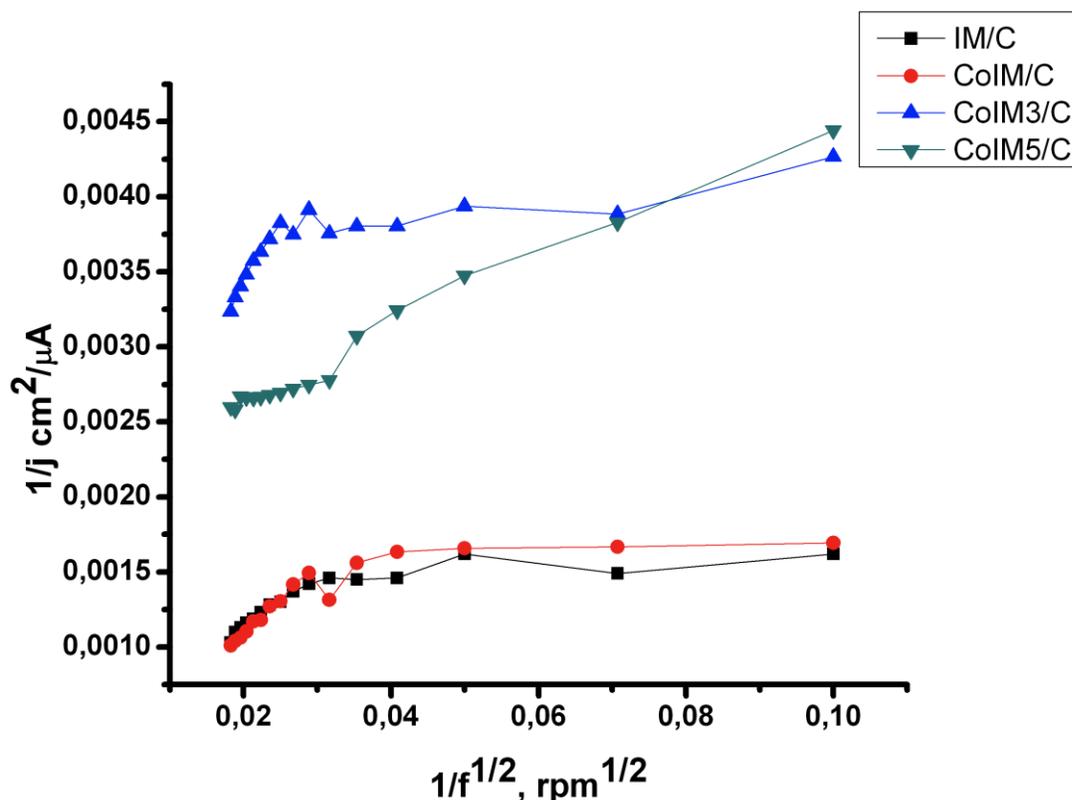


Figura VI.3. Gráfico $1/i$ vs. $1/f^{1/2}$ para la reacción de oxidación de metanol, sobre los electrodos tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C. Datos tomados a partir de la figura VI.1 a un potencial constante de 1 V vs. ENH a temperatura ambiente de 25°C y bajo una atmósfera inerte con flujo de N₂.

La determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo, realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa. En los estudios de cinética Electroquímica, se determina cual es la etapa lenta de la velocidad de reacción, ya que ésta es la que controla la velocidad global de la reacción.

De la figura VI.1a-d se obtuvieron los datos para construir los graficos de Tafel o gráficos de transferencia de carga corregidos por transporte de masa [4] para la reacción de oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos, tomado en cuenta la etapa difusional adicional a través de los poros. Este gráfico se presenta en la figura VI.4a y b, las cuales fueron obtenidas para velocidades de rotación de 600 y 2000 rpm respectivamente.

A partir de los graficos de Tafel, se obtienen parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia (α), pendiente de Tafel (b) y la corriente de intercambio (i_0).

En la literatura, el término “pendiente de Tafel” para la reacción de electro-oxidación de metanol, no tiene el significado fundamental de costumbre, ya que la relación lineal entre E vs. $\log j$, generalmente no se observa [5]. Sin embargo, se han reportado pendientes de Tafel de 120 mV dec^{-1} para la oxidación de metanol sobre catalizadores bi-metálicos los que se han incorporado en Nafión a una temperatura de 25°C [6].

Los gráficos de Tafel presentados en la figura VI.4, correspondientes a los datos experimentales presentados en la figura VI.1. A bajos potenciales de polarización podemos observar regiones lineales con valores de pendientes de Tafel comparables a los reportados en la literatura y que van desde los 109 mV dec^{-1} hasta los 168 mV dec^{-1} . La consistencia de las pendientes de Tafel en todos los casos, sugieren que no existe un cambio en el mecanismo de la reacción de oxidación de metanol [7].

En la Tabla VI.1, se presentan los parámetros cinéticos obtenidos para la ROM sobre los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos en H_2SO_4 0.5 M y a temperatura ambiente a 600 y 2000 rpm.

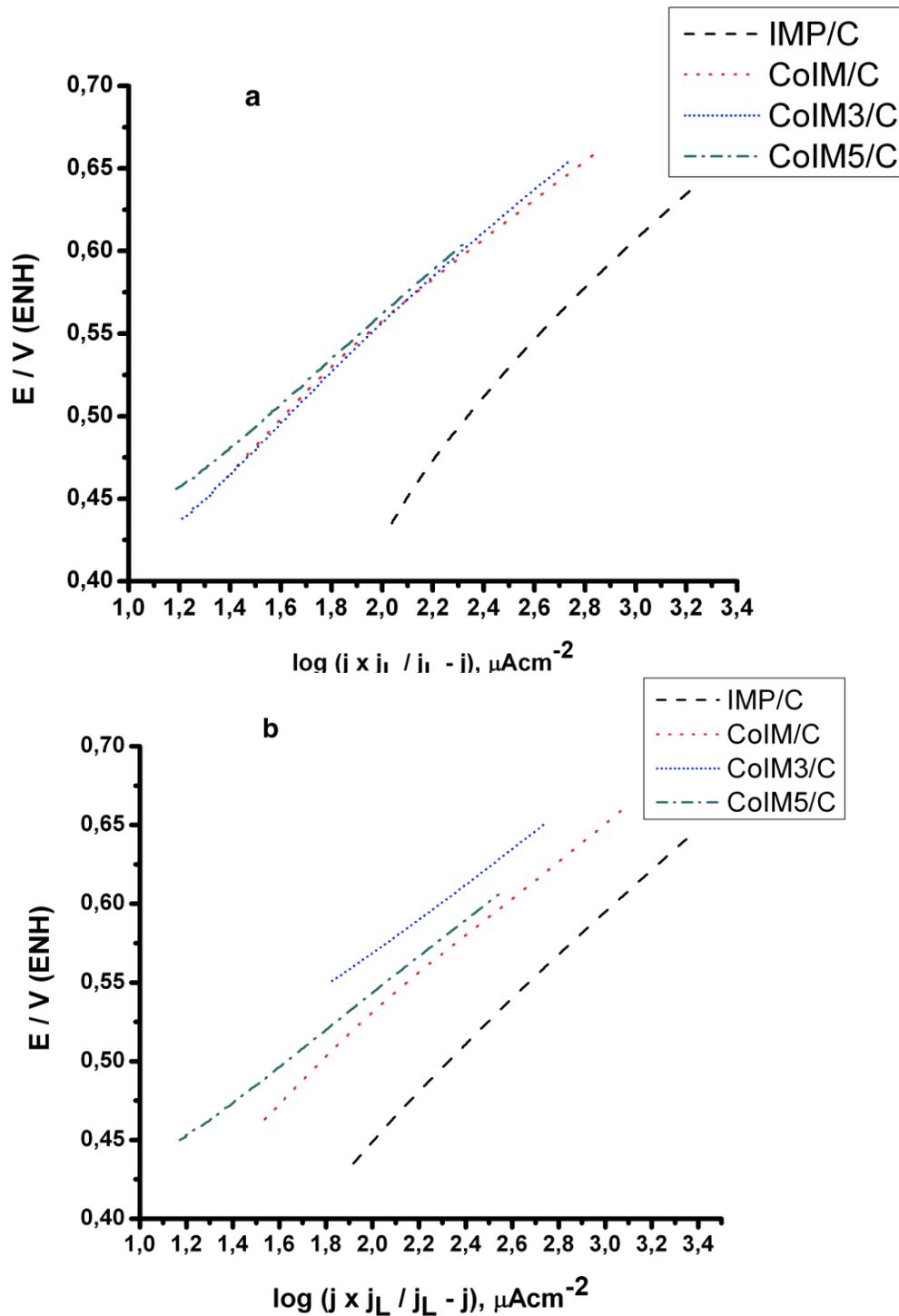


Figura VI.4. Gráfico de Tafel para la oxidación de metanol sobre los catalizadores tri-metálicos en H_2SO_4 0.5 M, a una velocidad de rotación de: a) 600 y b) 2000 rpm. Datos tomados a partir de la figura VI.1, la corriente límite a 1 V vs. ENH fue usado para i_L a temperatura ambiente de 25°C y bajo una atmósfera inerte con flujo de N_2 .

Tabla VI.1. Parámetros cinéticos obtenidos de la reacción de oxidación de metanol, sobre los catalizadores tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C en H₂SO₄ 0.5 M a 25°C.

Catalizador	rpm	b (mV dec ⁻¹)	α	i_0 Acm ⁻²
Impregnado (IMP/C)	600	168.05	0.35	1.27x10 ⁻⁶
	2000	142.94	0.42	1.47x10 ⁻⁶
Co-Impregnado (CoIM/C)	600	133.07	0.45	1.94x10 ⁻⁶
	2000	125.21	0.48	1.89x10 ⁻⁶
Co-Impregnado previamente calcinado a 300°C (CoIM3/C)	600	144.30	0.41	1.84x10 ⁻⁶
	2000	109.57	0.54	2.24x10 ⁻⁶
Co-Impregnado previamente calcinado a 500°C (CoIM5/C)	600	134.09	0.44	1.96x10 ⁻⁶
	2000	115.51	0.51	2.05x10 ⁻⁶

Aunque es difícil determinar el mecanismo de reacción por medio de los parámetros de Tafel, las pendientes obtenidas sobre todos los catalizadores tri-metálicos a altas velocidades de rotación están alrededor de 120 mV dec⁻¹ [6], este valor corresponde a una cinética de primer orden, con una etapa limitante correspondiente a la transferencia del primer electrón de la molécula de metanol al electrocatalizador [7]. El valor del coeficiente de transferencia de carga en los electrocatalizadores con buena actividad electrocatalítica es inversamente proporcional a la pendiente de Tafel y debe estar alrededor de 0.5. La densidad de corriente de intercambio tiene que tener un valor alto para que con un mínimo sobre-potencial, se pueda alcanzar la corriente farádica requerida [8].

Los valores de pendiente de Tafel mayores de 120 mV dec⁻¹, obtenidos a bajas velocidades de rotación pueden ser atribuidos a la mezcla de compuestos de molibdeno que se formaron durante los métodos de síntesis empleados en este trabajo, los cuales interactúan con el metanol adsorbido y cambian la cinética a bajas velocidades de

rotación [9].

De manera particular, se puede decir que el catalizador tri-metálico CoIM3/C es el material que posee las mejores características para llevar a cabo la ROM de manera satisfactoria, debido a que los valores de la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga de este sistema son los mejores, lo que significa que el potencial es mejor aprovechado hacia la energía de activación, incrementándose con ello, la velocidad de reacción [10-11]. Así mismo, este sistema tri-metálico presenta la mejor corriente de intercambio, indicando con ello que hay una mejor cinética para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol, debido a una mayor adsorción del metanol sobre el material debido al aumento de la porosidad, el cual fue importante para incrementar el número de sitios activos para la ROM. Lo anterior se puede observar gráficamente en la figura VI.5, que

Haciendo la comparación de los valores obtenidos sobre los otros catalizadores tri-metálicos con el sistema CoIM3/C, se establece que el orden en la actividad electrocatalítica en general de todos los sistemas estudiados de forma descendente es: CoIM5/C, CoIM/C y finalmente IM/C.

VI.2. Bibliografía.

1. Chu D, *Electrochim Acta*, 43:3711, 1998, Gough DA, Leypoldt JK, *Anal Chem*, 51 (1979) pp. 439.
2. C.P. Andrieux, J.M. Dumas, J.M. Saveant, *J Electroanal Chem*, 131 (1982) pp. 1.
3. C.P. Andrieux, J.M. Saveant, *J Electroanal Chem*, 134 (1982) pp. 163.
4. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*. Cap. 1-4, John Wiley (1992).
5. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) pp. 1795.
6. G. Méli, J.-M. Léger, C. Lamy, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) pp. 197.
7. D. Chu, *Electrochem. Acta*, 43 (1998) pp. 3711.
8. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) pp. 5074.
9. Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Electrochim. Acta* 47 (2002) pp. 3693.
10. L.C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez, *Catalysis Today*, 107–108 (2005) pp. 46.
11. B. Merzouguia, and S. Swathirajanb, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (12) (2006) pp. A2220.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron los sistemas tri-metálicos Pt-Ru-Mo/C, en el estudio de caracterización se hizo: un análisis de la estructural de estos sistemas tri-metálicos, además de un estudio de la química superficial, un análisis de la interacción metal-soporte, así como la determinación de la dispersión de los catalizadores y el estudio de las propiedades catalíticas para la reacción de oxidación de metanol y de la sensibilidad a la estructura que presenta esta reacción. Es importante resaltar que los métodos empleados para la obtención de estos sistemas tri-metálicos y su aplicación electroquímica en la electrocatálisis de ROM no han sido reportados en la literatura, por lo que los resultados aquí reportados constituyen una aportación original de esta tesis.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo de investigación, se obtienen los siguientes resultados:

El análisis por SEM mostró que los catalizadores tri-metálicos sometidos a una previa calcinación aumenta el tamaño de partícula, homogenizando la distribución de tamaño. Las partículas presentan varias formas, en general se trata de formas redondas.

El análisis por TEM mostró que el gran tamaño de las partículas fue debido a un apilamiento/aglomeración de partículas metálicas con formaciones redondas/esféricas, generando con ello espacios entre estas formaciones y dando lugar a un aumento de porosidad en el catalizador.

Los experimentos de TPR en los catalizadores tri-metálicos revela que la química superficial del soporte tiene una gran influencia en el proceso de reducción del precursor metálico. Se observó además, con estos experimentos, que las sales precursoras de platino y rutenio se redujeron totalmente y que la sal de molibdeno se reduce parcialmente independientemente de método de síntesis empleado.

La química superficial del soporte tiene una influencia decisiva en la distribución de los precursores metálicos en el soporte y en el tipo de interacción metal-soporte que se establece. El tratamiento térmico de reducción tiene una influencia determinante en la

dispersión de platino, rutenio y molibdeno porque durante el mismo, se produce la descomposición de los grupos superficiales, fenómeno que provoca la movilidad de las partículas metálicas y conduce a la aglomeración de las mismas. Por otro lado, cuando los catalizadores son sometidos a una previa calcinación el tamaño de partícula aumenta; sin embargo el grado de dispersión se homogeniza, esta aseveración fue confirmada por los estudios realizados por TPD.

Así mismo, se han presentado en este trabajo de tesis los resultados obtenidos del estudio electrocatalítico de la reacción de oxidación de metanol, por catalizadores tri-metálicos del tipo Pt-Ru-Mo/C, bi-metálicos Pt-Ru/C y Pt-Mo/C.

Una de las aportaciones de este trabajo, ha sido el empleo de los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación los cuales son poco explotados en la síntesis de electrocatalizadores tri-metálicos.

La caracterización Electroquímica demuestra que los sistemas tri-metálicos estudiados son activos hacia la reacción de oxidación de metanol. De estos resultados se pudo establecer que los electrocatalizadores tri-metálicos presentaron una modificación superficial en función de ciclos sucesivos aplicados al electrodo de trabajo. Dicha modificación ayuda a una regeneración de la superficie, haciéndola mas efectiva para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol, tanto para la reacción directa de metanol, como para la reoxidación de este.

Los estudios de EDR indican que el mecanismo de reacción es similar sobre todos los electrocatalizadores tri-metálicos. Los resultados obtenidos también sugieren que la oxidación de metanol procede mediante una etapa inicial de adsorción disociativa del metanol en los sitios activos.

Dentro de las perspectivas resultantes de este trabajo, podríamos señalar la caracterización estructural, sobre todo los catalizadores tri-metálicos, con el fin de realizar una correlación precisa entre la actividad electrocatalítica y la estructura que permita proponer mecanismos más exactos de la reacción de oxidación de metanol sobre estos materiales.

Finalmente, los resultados reportados en este trabajo para los materiales estudiados, nos sugieren que la incorporación del Mo al sistema Pt-Ru, obtenido por el método de co-impregnación y que fue calcinado previamente a la reducción (CoIM3/C), es un buen candidato como electrocatalizador para ánodos en las celdas de combustible. La pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga encontrado para la reacción de oxidación de metanol indican que presenta una electroactividad apreciable para esta reacción. Su aplicación podría ser como catalizadores dispersos sobre soportes de carbón en celdas de combustible ácidas.

Por otro lado, en este trabajo hemos demostrado que el comportamiento del electrocatalizador tri-metálico CoIM3/C, es diferente del presentado por el platino metálico y el electrocatalizador bi-metálico Pt-Ru, respecto a la ROM en medio ácido. Por lo tanto, se sugiere la necesidad de realizar estudios mas detallados de la actividad electrocatalítica de estos materiales tri-metálicos en la ROM.

Perspectivas futuras.

1. Investigación básica.

- a) Adquisición de nuevos datos estructurales y sobre la composición de la composición cualitativa y cuantitativa de las partículas metálicas de los catalizadores tri-metálicos soportados en carbón. Para ello se requiere el uso de técnicas in-situ que permitan la especificación de diferentes compuestos adsorbidos como las técnicas por EDAXS y DEMS.
- b) Avanzar en el estudio enfocado a modificar la selectividad del proceso. Para ello deben variarse las condiciones de síntesis; es decir, variar la cantidad de porcentaje metálico en los sistemas tri-metálicos.
- c) Profundización en el estudio del comportamiento del Mo sobre el sistema bi-metálico Pt-Ru/C.
- d) Comprensión del mecanismo de oxidación de metanol sobre superficies tri-metálicas.

2. Investigación aplicada.

- a) Diseño y preparación de electrodos tri-metálicos soportados en Vulcán grado celda de combustible para su utilización como ánodos en Celdas de Combustible.
- b) Estudio de la reactividad sobre estos tipos de electrodos en régimen continuo. Activación, envenenamiento y regeneración.
- c) Diseño de un célula prototipo a escala laboratorio y estudio del rendimiento en la oxidación de metanol.

ANEXO A

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICOS

A.1 Introducción.

La caracterización de los catalizadores es esencial para la comprensión de su operación y para comparar su funcionamiento con otros catalizadores. Además, de establecer una correlación entre una característica estructural y un aspecto del funcionamiento del catalizador. Es evidente que las propiedades catalíticas se ven afectadas al modificar la composición elemental del catalizador.

Las características cuantificables de los catalizadores incluyen tamaño de partícula, área superficial, dispersión, estructura cristalina, estado de oxidación. Los metales soportados asumen tamaños de partícula y morfologías que se hacen posibles solo con el soporte. El soporte puede estabilizar estados de oxidación que de otra forma no persistirían bajo determinadas condiciones de reacción [1].

Entre los métodos de caracterización existentes se emplearon: Reducción a Temperatura Programada (TPR), Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM), Desorción a Temperatura Programada (TPD), Espectroscopia Fotoelectrónica de rayo- X (XPS).

A.1.1. Difracción de rayos-X (DRX).

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [2].

La difracción de rayos-X se viene usando desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los componentes de una sustancia. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación cualitativa. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. Además, existe una relación entre las

intensidades de las líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo.

Mediante difracción de rayos-X se puede determinar el espaciado basal de una especie con estructura laminar, y apreciar las variaciones que experimenta con diferentes especies intercaladas, así como la estabilidad térmica de las mismas.

Los agentes activos en los catalizadores se pueden clasificar de acuerdo a su estructura dividiéndose en cristalinos y amorfos. La forma más adecuada para la identificación de los compuestos cristalinos es por medio de rayos-X, que permite identificar las estructuras conocidas para poder correlacionarlas con propiedades catalíticas.

La difracción de rayos-X es útil en la determinación de la estructura cristalográfica del interior de materiales catalíticos, en la caracterización de metales y aleaciones. A partir de los patrones de difracción de rayos-X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamientos para los diferentes planos cristalográficos en un metal o aleación. De esta forma se pueden determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos.

El método más utilizado para análisis de catalizadores por DRX es el denominado "método de polvo". El material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestra, sobre el que se hace incidir un haz de rayos-X monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular hkl , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg θ para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico.

El método de análisis de polvos cristalinos mediante la técnica de Difracción de rayos-X (DRX) ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Desde su introducción en 1917 por Hull en los Estados Unidos, y Debye y Scherrer en Alemania (por lo cual se suele llamar el método de Hull-Debye-Scherrer), ha llegado a ser el método principal e indispensable para identificar fases cristalinas de materiales inorgánicos, metales y aleaciones, orgánicos y polímeros. Este método de

análisis, usualmente no destructivo, requiere solo pequeñas cantidades de muestra (< 0.1 mg), la cual puede presentarse en forma de polvo, sección sólida, película delgada sobre sustratos, precipitado y residuo.

El método de polvo también se emplea para la determinación del tamaño de partículas cristalinas en términos de la unidad más pequeña de la estructura cristalina [3]. El tamaño de cristal medido mediante esta técnica es más pequeño que el límite de medida del microscopio óptico o electrónico. Una partícula cristalina es usualmente un cristal imperfecto y presenta una estructura tipo mosaico semejante a un agregado de numerosas partículas más pequeñas, como se aprecia en la figura A.1.1 [4].

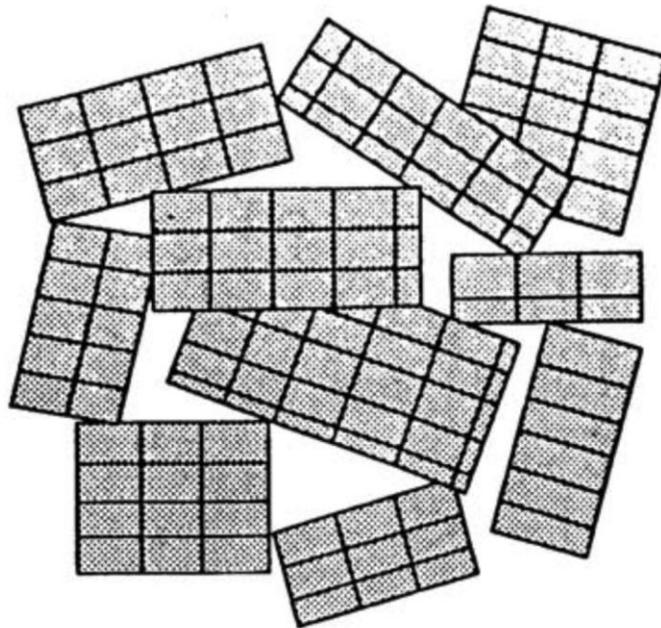


Figura A.1. Estructura de mosaico de los cristales reales.

Estos cristales son considerados como las unidades más pequeñas de las partículas primarias que conforman el polvo, teniendo una gran influencia sobre el pico de difracción de rayos-X. El tamaño de estos cristales se encuentra en un intervalo entre <10 nm y $1 \mu\text{m}$. Para un material policristalino constituido por cristales suficientemente grandes y libres de deformación, la teoría de difracción predice que los picos de

difracción estarán muy bien definidos, y en el caso ideal de un cristal perfecto su difractograma consistirá de líneas rectas. En los experimentos reales no se observan líneas en el difractograma, sino picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos [3]. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristalito (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será la semi-anchura del pico de difracción [5].

A.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (TEM) y (SEM).

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM).

A.1.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

A diferencia de otros microscopios, el TEM no explora superficies, por el contrario el haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen observado y la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. Son múltiples las facetas en las que interviene este tipo de microscopio. Así; en control de calidad de señalamientos morfológicos, conformación de agregados, técnicas forenses, determinación de estratos en restauración y diferenciación histológica, entre otros. En la construcción de TEM, se han usado con resultados satisfactorios ambos tipos de lentes: electrostáticas y magnéticas. Sin embargo; en la actualidad se usan más los microscopios electrónicos con lentes magnéticos. Algunos instrumentos no poseen lente condensadora, otros en cambio tienen dos, mientras otro grupo de aparatos posee solamente una lente proyectora. Aunque los detalles de construcción varíen de un tipo a otro, se puede obtener una visión cualitativa de conjunto de sistema óptico.

La fuente de electrones esta constituida por un hilo de wolframio en forma de horquilla, rodeado por una pantalla cilíndrica polarizada negativamente respecto al filamento. Después de atravesar el ánodo conectado a tierra, la mayor parte de los electrones del haz se pierden en las paredes y aberturas excepto un estrecho cono que atraviesa el diafragma del condensador. La lente condensadora se usa tanto para controlar la intensidad luminosa, como para variar la abertura de iluminación relativa en el objeto. Los diámetros de los diafragmas del condensador varían según el tipo de instrumento, pero suelen estar comprendidos entre 0,1 y 0,5 mm. Después de atravesar el objeto, donde muchos electrones se esparcen, el haz penetra en el campo de la lente objetivo que produce una imagen aumentada del objeto. En el objetivo se suele colocar un diafragma de 10 a 100 μ de diámetro para interceptar los electrones esparcidos, pero generalmente esta precaución se omite en el estudio de muestras muy delgadas en las que el esparcimiento no es excesivo. Puesto que para las distancias usuales entre lente e imagen, el aumento obtenido con la lente objetivo es del orden de x100 a x300, será necesario el uso de una o más lentes protectoras que vuelvan a aumentar la imagen primaria.

Algunos instrumentos llevan incorporada una pantalla intermedia para facilitar la alineación, pero no poseen en cambio este accesorio aquellos aparatos dotados de dos lentes proyectores. La imagen final se observa en una pantalla fluorescente, y separando esta pantalla del camino del haz, se impresiona una placa fotográfica con dicha imagen.

A.1.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los

secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 keV.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. La apariencia de la imagen es la que tendría una muestra que hubiese sido iluminada desde el detector y se estuviese observando desde el cañón de electrones.

Finalmente, los rayos-X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su

orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos-X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos-X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos-X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (rayos-X continuos). En algunos casos aparecen además unas líneas satélites, asociadas a las líneas características.

A.1.3. Técnicas de Temperatura Programada.

Las técnicas de temperatura programada son una serie de métodos de caracterización de catalizadores que involucran análisis térmicos transitorios.

Durante los experimentos de temperatura programada, una muestra se expone a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo. La respuesta del sistema a los análisis térmicos transitorios, es monitoreada al medir: concentración del gas consumido por reducción a temperatura programada (TPR); o la concentración del gas desarrollado por desorción a temperatura programada (TPD); las técnicas de temperatura programada proporcionan información acerca de la cinética de reducción de óxidos metálicos (TPR), cinéticas de adsorción/desorción (TPD), área superficial específica de catalizadores metálicos (TPD), naturaleza y número de sitios ácidos superficiales (TPD).

A.1.3.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica desarrollada recientemente para caracterizar químicamente catalizadores metálicos soportados. Durante los experimentos de TPR, una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno pasa continuamente sobre el lecho del catalizador mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo. La medición del consumo de hidrógeno como una función de la temperatura nos permite obtener el denominado perfil de TPR. El uso de tales perfiles [6] nos proporciona las huellas digitales de naturaleza y ambiente químico del

componente catalítico. Además, el área bajo el pico de TPR refleja la concentración de los componentes presentes sobre la superficie del catalizador.

Durante los procesos de TPR, el estado de oxidación de los cationes metálicos soportados disminuye, resultando en un consumo de hidrógeno. El proceso de reducción se detiene después de que todos los cationes metálicos reducibles son consumidos. El método de TPR [7] es considerado como una rica fuente de información sobre el estado superficial del catalizador.

A.1.3.2. Desorción a Temperatura Programada (TPD).

Los análisis de desorción a temperatura programada (TPD) determinan el número, tipo e intensidad de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador a partir de la medición de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas.

Después de que la muestra a sido desgasificada, reducida o preparada de otra forma, una corriente constante del gas de análisis fluye sobre la muestra y reacciona con los sitios activos. La desorción programada comienza al aumentar la temperatura linealmente con el tiempo mientras una corriente constante del gas inerte de transporte fluye sobre la muestra.

A cierta temperatura, el calor supera la energía de activación; entonces, el enlace entre el adsorbato y el adsorbente se rompe y las especies adsorbidas desorben. Si diferentes metales activos están presentes, usualmente desorberán las especies reactivas a diferentes temperaturas. Estas moléculas desorbidas entran a la corriente del gas inerte de transporte y son llevadas al detector el cual mide la concentración de los gases. El volumen de las especies desorbidas combinado con el factor estequiométrico, y la temperatura a la cual las especies adsorbidas se desorben, produce el número e intensidad de los sitios activos.

A.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

La utilización de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para análisis químico introducida por Siegbahn [8], a la que denominó espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopías de electrones (figura A.4.1) La XPS o ESCA proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.

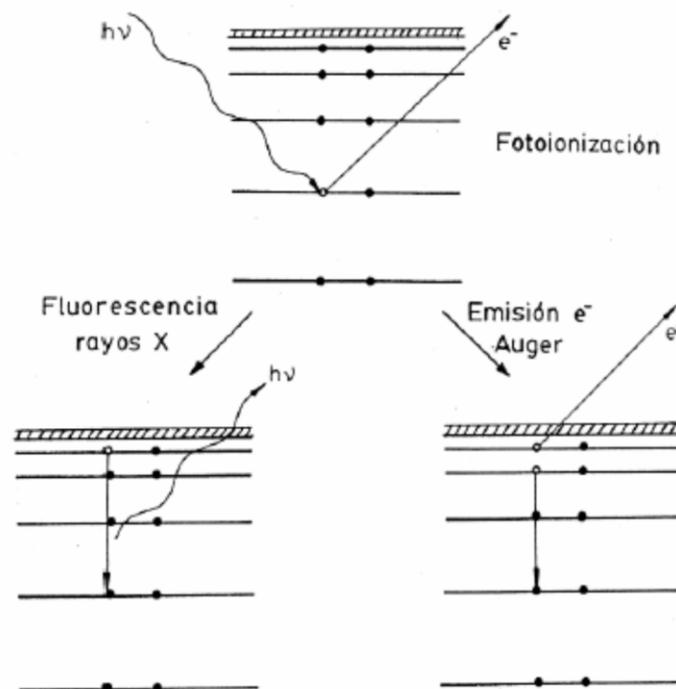


Figura A.2. Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos-X o emisión de electrones Auger.

En la figura A.2 se muestra como un fotón de energía $h\nu$ puede interactuar con los electrones de alguno de los niveles cuánticos de una especie química, comunicándole su energía y extrayéndolo al vacío. El sistema resulta así ionizado y con un exceso de

energía, pudiéndose desactivar mediante la emisión de otro fotón, lo que da lugar a la fluorescencia de rayos-X, o mediante un mecanismo de emisión de electrones Auger. Es de notar que estos dos procesos hacen intervenir a dos o más niveles electrónicos, siendo ésta la causa fundamental de que no aporten información directa sobre el estado químico del elemento en cuestión. Esta carencia es especialmente notable en el caso de la fluorescencia de rayos-X que como es sabido, sólo se usa para analizar el tipo de elementos presentes en una muestra pero no sus características químicas [9].

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. En cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta [9]. Una de las aplicaciones más importantes del XPS es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos, donde los espectros XPS proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo.

Es importante señalar, que los fotoelectrones producidos en XPS son incapaces de pasar a través de más de 10 a 50 Å de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopía de electrones, al igual que de la espectroscopía de microsonda de rayos-X, son la obtención de información sobre las superficies.

Ejemplos de algunas de estas utilizaciones, incluyen identificación de los sitios activos y de las anomalías de las superficies catalíticas, determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones.

A.2. Bibliografía.

1. I. Wachs. Butterworth-Heinemann, *Characterization of Catalytic Materials*, (1992) pp. 17.
2. D.A. Skoog, J.J. Leary; “*Análisis Instrumental*”; Mc. Graw-Hill, 4ª Ed., (1994).
3. H.P. Klug, L.E. Alexander, “*X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*”. Ed. John Wiley and Sons, 2ª ed., Nueva York, (1974).
4. W. Young, I. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1970) pp. 659.
5. Y. Arai, “*Chemistry of Powder Production*” Chapman & Hall, Londres (1996).
6. Y. Huang, J. Xue y J. Schwarz, *J. Catalysis*, 111 (1988) pp. 59.
7. E. Rogemond, R. Fréty, V. Perrichon, *J. Catalysis*, 169 (1997) pp. 120.
8. K. Siegbahn, *Sci.*, 217 (1982) pp. 111.
9. A.R. González, Felipe G. Munuera; “*Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopia de fotoelectrones (XPS/ESCA)*”; Ed. Universidad de Sevilla, (1986).

ANEXO B

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

B.1. Voltamperometría cíclica (VC).

La técnica de voltamperometría cíclica, fue introducida inicialmente por Matheson y Nichols en 1938 [1], y posteriormente descrita teóricamente por Randler [2] y Sevcik [3] Esta técnica ha aumentado rápidamente en popularidad, debido a que es considerado como un medio de obtención rápido de un espectro electroquímico de un sistema de transferencia de carga.

B.1.1. Fundamentos de Voltamperometría Cíclica (VC).

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está sumergido en una solución electrolítica, y mide la corriente resultante. El potencial del electrodo trabajo (ET) está controlado contra un electrodo de referencia (ESM, ECS, o Ag0/AgCl). El potencial controlado el cual es aplicado a través de estos dos electrodos pueden ser considerados como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltamperometría cíclica, es un barrido lineal de potencial con una forma triangular. Esta señal de excitación de potencial barre el potencial de electrodo entre los dos valores, algunas veces llamado de switching. La señal de excitación ocasiona el primer potencial de barrido en sentido anódico, por ejemplo en la figura B.1.1.1, se muestra el gráfico de potencial en función del tiempo, donde el potencial inicial (E_{inicial}) es en -0.2 hasta 0.8 V/ESM en el cual la dirección del barrido es invertida ($E_{\text{inversión}}$), causando un barrido catódico, regresando al potencial original (E_{final}) en -0.2 V/ESM. La velocidad de barrido (v) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión. Un segundo ciclo es indicado por la línea de inicio, además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento.

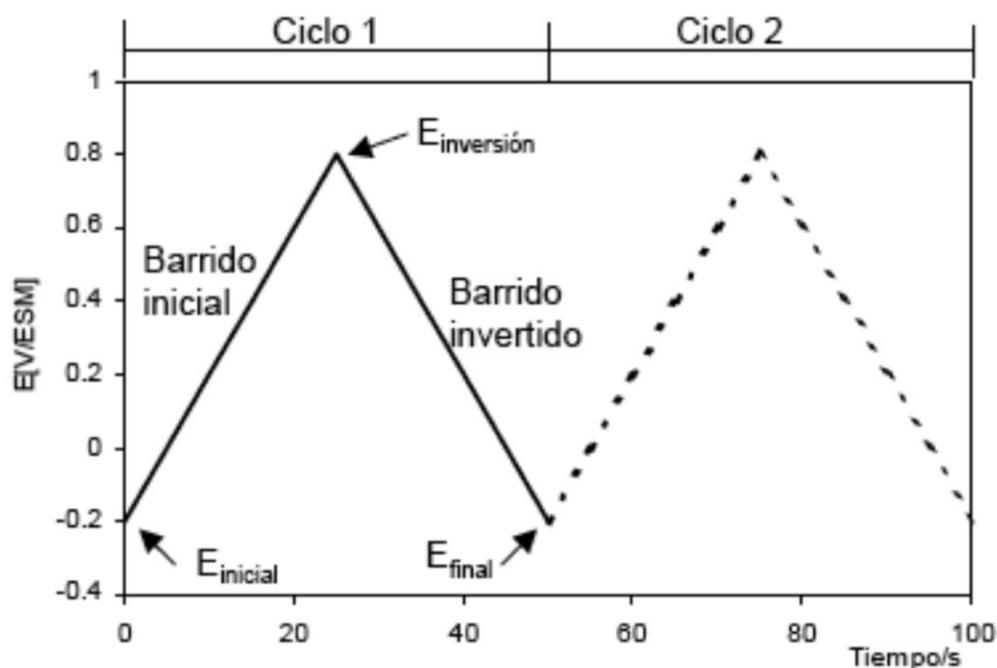


Figura B.1. Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.

La voltamperometría cíclica (VC) requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potenciostato para aplicar esta señal en una celda electroquímica, un voltaje para convertir a corriente para medir el resultado de la corriente, y en un graficador XY o un osciloscopio para exponer el voltamperograma. El primero de los tres objetos es normalmente incorporado dentro de un simple dispositivo electrónico aunque un instrumento modulador es también utilizado. El potenciostato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea afectado por la reacción(s) la cual tome lugar.

Los potenciostatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos. El potenciostato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia. El electrodo de trabajo es donde se lleva a cabo la reacción de interés. La corriente requerida para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo esta proporcionada por el electrodo auxiliar. Este refregó previene corrientes grandes al pasar a través del electrodo de referencia que podría cambiar su potencial.

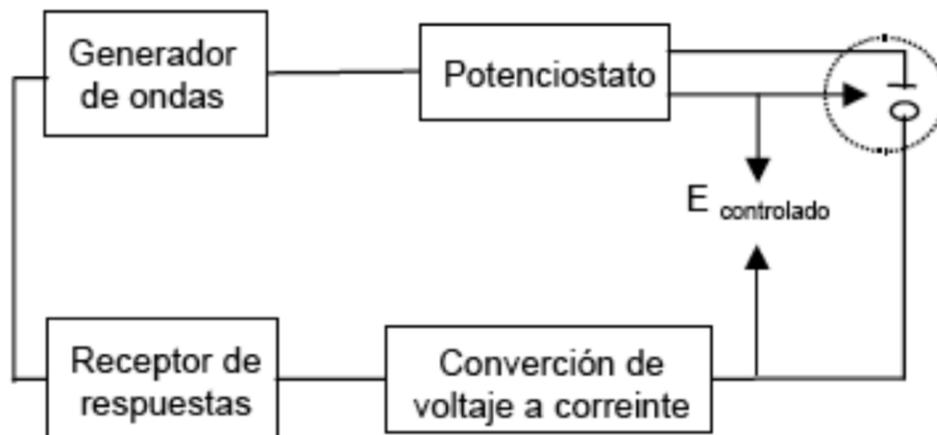


Figura B.2. Instrumentos para VC. Designación de electrodos: o— Trabajo, |— auxiliar, ← referencia.

La celda electroquímica consiste de un contenedor de vidrio con una tapa con orificios para introducir los electrodos y el nitrógeno. Provisionalmente esta hecha para remover el oxígeno de la solución burbujando con gas N_2 . La celda se mantiene entonces con una atmósfera inerte, es decir, la solución está libre de oxígeno. El electrodo de referencia es típicamente un Electrodo de Calomel Saturado (ECS), electrodo de sulfato mercurioso (ESM) o un electrodo de $Ag/AgCl$, los cuales son frecuentemente aislado de la solución por un puente salino o un capilar con una membrana porosa para evitar la contaminación del electrodo. El electrodo auxiliar es usualmente un alambre de Platino (Pt) o una barra de grafito. Como electrodo de trabajo se han empleado diferentes sustratos, por ejemplo: placas de Au, Pt, carbón vítreo, electrodos de pasta de carbono, entre otros. Estos electrodos se eligen según las necesidades del experimento [4].

B.2 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).

De acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i = i_o \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} \quad (\text{B.2.1})$$

La velocidad de transferencia de carga expresada como densidad de corriente i , puede ser incrementada en forma exponencial al incrementar el potencial, pero la carga solo puede ser transferida a través de distancias muy cortas (generalmente del orden de 0.5 nm). Se requiere por tanto de un proceso de transporte de masa que lleve las especies reactivas cerca de la superficie electródica. El transporte de masa y la transferencia de carga son dos procesos consecutivos y alguno de los dos se comporta como etapa determinante dependiendo de su lentitud relativa. Cuando el potencial aplicado es pequeño, la transferencia de carga es lenta y es la determinante en el proceso global. Por otra parte a altos sobrepotenciales, la transferencia de carga es la etapa más rápida y ahora el proceso es limitado por el transporte de masa, el resultado neto es que la corriente obtenida es ahora independiente del potencial y es denominada corriente límite I_L o densidad de corriente límite i_L , si está expresada por unidad de área electródica.

Si denotamos por i_k la densidad de corriente controlada por transferencia de carga e i_L , la densidad de corriente controlada por transferencia de masa, la densidad de corriente total observada estará expresada por la relación simplificada:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (\text{B.2.2})$$

en donde es remarcable el hecho de que el término de corriente mas pequeño es el dominante.

De lo anterior se desprende que en el estudio del mecanismo y cinética de una reacción electródica, un elemento de diseño experimental primordial es aquel que proporcione al sistema un régimen de transporte de masa en donde el flujo de especies

hacia y desde la superficie del electrodo sea conocido y controlado en forma precisa. Los métodos que involucran electrodos de difusión convectiva o hidrodinámicos ofrecen la facilidad de obtener un control definido y reproducible de la transferencia de masa, esto significa la posibilidad de obtener información cuantitativa del régimen de transporte y la eventual separación de las contribuciones másicas y cinéticas implícitas en (B.2.2).

El electrodo de disco-rotatorio (EDR) es uno de los sistemas hidrodinámicos mas ampliamente usado en los estudios cinéticos y mecanísticos, por su facilidad de construcción y su habilidad para controlar y variar la velocidad de transporte de masa sobre un rango muy amplio.

Un EDR consiste de un disco del material electrocatalítico rodeado por un tubo de un material no-conductor (polietileno, teflón, etc.) construido de manera tal que solo la superficie del electrodo en forma de disco está en contacto con la solución electrolítica. El electrodo es girado en dirección perpendicular al eje de la cara del disco, de tal forma que se establecen patrones de flujo bien definidos tal como se muestran en la figura B.2.1. En esta figura puede verse que el electrodo actúa como una bomba que atrae la solución hacia el disco en forma vertical y luego la lanza hacia afuera en dirección radial.

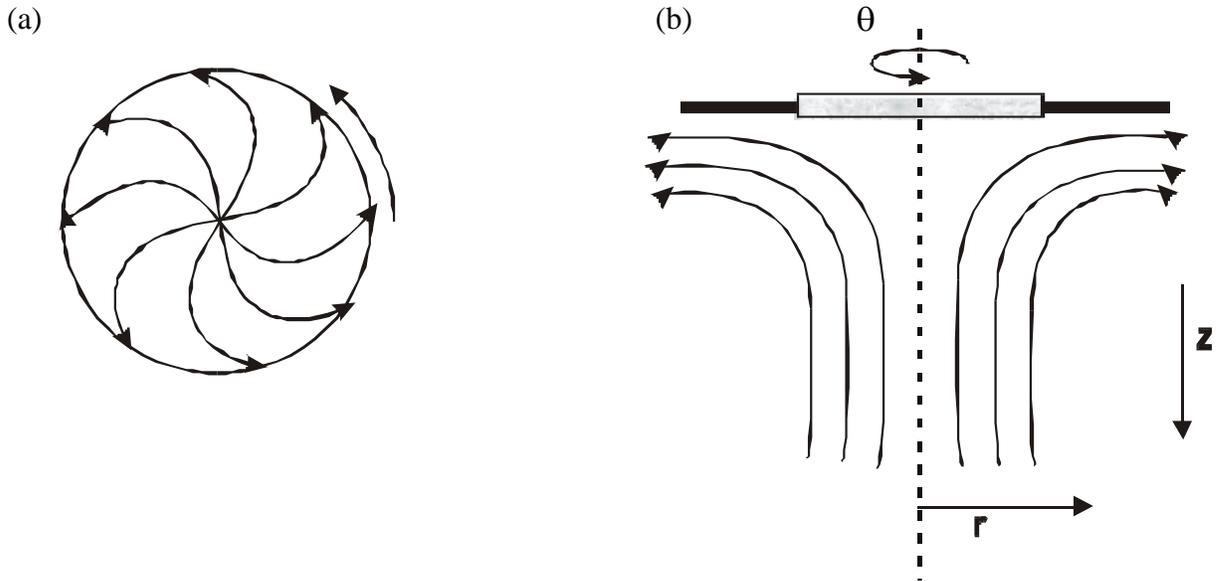


Figura B.3. Patrones de flujo creados por el electrodo de disco rotatorio (a) movimiento tangencial en el plano del electrodo, (b) movimiento perpendicular hacia el electrodo.

La discusión cuantitativa de los patrones de flujo y la solución al problema hidrodinámico tridimensional ha sido descrita por Levich [5] y otros [6-7]. La teoría del electrodo de disco rotatorio se reduce a la solución de la ecuación:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{-0.51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2}}{D} z^2 \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{B.2.3})$$

donde c es la concentración de especies fluyendo hacia el electrodo en la dirección z , ω es la frecuencia angular de rotación (s^{-1}), ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) de la especie electroactiva.

Para la obtención de la ecuación (B.2.3) se han realizado varias simplificaciones de la ecuación general de flujo, para lo que se ha supuesto que:

- (i) se establecen condiciones de estado estacionario, $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$
- (ii) el coeficiente de difusión es independiente de la concentración
- (iii) c es independiente de la coordenada θ debido a la simetría axial

(iv) c es independiente de la coordenada r , dado que la concentración varía a lo largo de una línea normal a la superficie del disco y las especies no pueden ser transportadas mas allá de la capa difusional en un disco de radio suficientemente grande.

(v) la superficie del disco es plana y homogénea.

Al resolver la ecuación (B.2.3) para las condiciones límites apropiados a $z=0$ se obtiene que el flujo de materia hacia el electrodo por unidad de superficie está dado por la ecuación:

$$j = D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{D(C^0 - C^\sigma)}{1.6(D\nu)^{1/3}(\nu\omega)^{1/2}} \quad (\text{B.2.4})$$

donde

$$\delta = 1.61 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (\text{B.2.5})$$

δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst, la cual es una capa en la cercanía del electrodo donde la solución está inmóvil y el transporte de masa se debe únicamente a la difusión con un gradiente lineal de concentración. En esta ecuación C^0 significa la concentración del material en el seno de la solución y C^σ es su concentración en la superficie del electrodo. La ecuación para la densidad de corriente límite correspondiente a (B.2.4) es:

$$i_L = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^0 \quad (\text{B.2.6})$$

la cual es conocida como la ecuación de Levich. Esta ecuación expresa una relación lineal entre i y $\omega^{1/2}$ siempre y cuando la corriente este controlada completamente por el transporte de masa.

La curva i -E de un EDR tiene la clásica forma sigmoideal mostrada en la Figura B.2.2. Con respecto a la dependencia de la densidad de corriente respecto al potencial, tal curva puede ser dividida en tres regiones distintas:

(i) en la región I, de la meseta correspondiente a la corriente límite, la densidad de corriente depende sólo de la velocidad de transporte de masa y la corriente total será proporcional a $\omega^{1/2}$ de acuerdo a (B.2.6)

(ii) a muy bajas densidades de corriente, región III, la densidad de corriente es totalmente determinada por la cinética de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte de masa no tendrá ningún efecto en i . Es decir i es independiente de ω .

(iii) en la zona intermedia o de control mixto, región II, la densidad de corriente es controlada parcialmente por el transporte de masa, de tal manera que i varía en una forma no lineal con $\omega^{1/2}$.

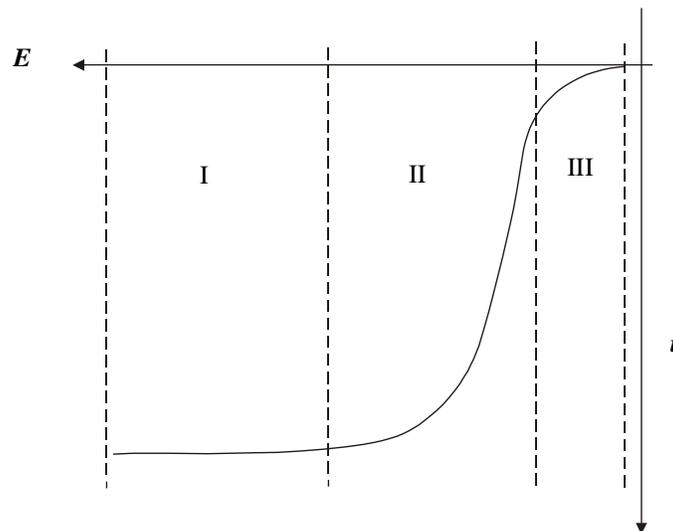


Figura B.4. Forma de las curvas densidad de corriente-potencial en un electrodo de disco rotatorio. Las zonas etiquetadas con números romanos se describen en el texto.

La ecuación electrocinética para una reacción irreversible de primer orden puede ser escrita como:

$$i_k = nFkC_o^0 \quad (\text{B.2.7})$$

pero en un sistema de control mixto las densidades de corriente se combinan para producir la densidad de corriente total en la forma de la suma de recíprocos de la

ecuación (B.2.2), la cual al sustituir (B.2.6) y (B.2.7) toma la forma conocida como la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkC_o} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nFC_oD^{2/3}} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (\text{B.2.8})$$

La ecuación (B.2.8) es la ecuación básica para la obtención de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica, ya que permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total i . Experimentalmente, el uso de la ecuación (B.2.8) implica obtener curvas corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación del *edr*. Podemos ver de esta ecuación, que un gráfico de $1/i$ contra $\omega^{-1/2}$ es lineal con una ordenada al origen igual a $1/i_k$, del intercepto es posible por lo tanto obtener la constante de velocidad k para la reacción electroquímica si se conoce la concentración de la especie en solución. La ecuación (B.2.8) tiene la forma: $\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{B}{\omega^{1/2}}$, con $B=0.62nFC_oD^{2/3}\nu^{1/6}$ y otra manera práctica de obtener las i_k es utilizar las pendientes $1/B$ para calcular las corrientes límites i_L y posteriormente calcular las corrientes cinéticas de:

$$i_k = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \quad (\text{B.2.9})$$

Si se repite el experimento a diferentes potenciales podemos obtener la dependencia de i_k respecto al potencial, lo que nos permite calcular, empleando la ecuación de Tafel (B.2.1), la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia α y la densidad de corriente de intercambio i_0 .

Dado que la ecuación (B.2.8) es obtenida suponiendo una reacción de primer orden, la linealidad de los gráficos i contra $\omega^{1/2}$ es un indicio de que la reacción estudiada es de orden uno. Sin embargo Vesovic et al [8] han encontrado una cierta insensibilidad en el método de utilizar la linealidad de tal ecuación para la determinación del orden de la reacción electroquímica. Sus argumentos se basan en que la ecuación (B.2.8) es un caso particular de la ecuación general:

$$(1/i)^{1/m} = (1/i_k)^{1/m} + i^{-1/m} / B\omega^{1/2} \quad (\text{B.2.10})$$

donde m es el orden de la reacción en cuestión. La ecuación (B.2.10) corresponde a una familia de rectas de $(1/i)^{1/m}$ en función de $\omega^{1/2}$ para diferentes valores de m , los autores han probado esta ecuación para la reacción de reducción de oxígeno en Ru en medio básico y para el sistema Ce(IV)/Ce(III) en Ir y encontraron que existe linealidad en la representación gráfica para cualquiera de los ordenes 0.5, 1 y 2. Esto significa que existe en principio insensibilidad por parte de la ecuación (B.2.10) respecto al valor de m .

Un método más preciso [9-11], para la evaluación del orden se basa en la utilización de la expresión:

$$\log(1/i) = m \log(1/i_k) + \log(B\omega^{1/2}) \quad (\text{B.2.11})$$

de esta ecuación puede obtenerse el orden m de la pendiente de la recta obtenida al representar gráficamente $\log i$ contra $\log (1-1/i_L)$ para un potencial determinado y diferentes velocidades de rotación del electrodo. Sin embargo, se señala que existe una pérdida en la precisión numérica del método si el orden es determinado a potenciales en los que i es cercano a i_L . Un señalamiento en el mismo sentido es hecho por Gileadi [12] en cuanto a la posibilidad de obtener grandes errores experimentales al calcular i_k , a partir de la ecuación (B.2.9) a densidades de corriente cercanas al valor de la densidad de corriente límite. Por lo tanto el uso de las ecuaciones antes descritas debe restringirse a la zona mixta de los diagramas experimentales corriente-potencial de un *EDR*.

B.3 Bibliografía

1. L.A. Matheson and N. Nichols, *Trans. Electrochem. Soc.*, 73 (1938) 193.
2. J.E.B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 327.
3. A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
4. Bard J. Allen. “*Electrochemical Methodos*”. Fundamentals and Applications. Edit. John Wiley & Sons. Canadá 1980.
5. V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall 1962.
6. F. Opekar, P. Beran, *J Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 1.
7. V.Y. Filinovsky, Y.V. Pleskov en *Comprehensive Tratise of Electrochemistry*, Vol 9, Eds. Yeager E, Bockris J O’M, Conway BE, Sarangapi S, p.293, Plenum, New York 1984.
8. V. Vesovic, N. Anastasijevic, R.R. Adzic, *J Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 53.
9. N.A. Anastasijevic, V. Vesovic, R.R. Adzic, *J Electroanal Chem.*, 229 (1987) 305.
10. N.M. Markovic, R.R. Adzic, V. Vesovic, *J. Electroanal Chem.*, 165 (1984) 121.
11. N.A. Anastasijevic, Z.M. Dimitrijevic, R.R. Adzic, *J. Electroanal Chem.*, 199 (1986) 351.
12. E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH, New York, 1993.