



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

Catalizadores Anódicos de Platino – Molibdeno para Celdas de Combustible de Etanol Directo

Tesis que presenta

I.E. Harvey Daniel Herrera Méndez

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México Noviembre de 2010

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de materiales y métodos y resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. y en la Unidad de Catálisis de la Universidad Nacional Autónoma de México, y que dicha información les pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, 19 de noviembre de 2010

I.E. Harvey Daniel Herrera Méndez

La presente tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. y en la Unidad de Catálisis de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Ordóñez López.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela Director Académico Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Agradecimientos

A CONACYT, por la beca 224224, indispensable para la realización de este trabajo.

A la Ing. Tanit Toledano y al Ing. Santiago Duarte por su colaboración en las mediciones de SEM-EDX

Al Ing. Daniel Aguilar por su apoyo en las mediciones de DRX

Al los M.C. Gustavo Martínez Tapia y Jorge Domínguez Maldonado por la asistencia otorgada en el laboratorio.

A la Facultad de Química de la UNAM por facilitar su instalaciones para realizar una estancia.

Al comité tutoral y al comité revisor.

A la Unidad de Energía Renovable-CICY.

Agradecimientos a los proyectos:

CONACYT-Ciencia Básica- Joven Investigador 58332

FORDECYT-LENERSE 116157.

A mi esposa e hijos Fabiola, Elías e Ibrahim, por su paciencia y apoyo durante estos dos años de trabajo.

A mis padres, Daniel y Marlene, por darme una educación superior y enseñarme valores y principios.

A mi director de tesis, Dr. Luis Carlos Ordóñez López, por apoyarme siempre más allá de su deber.

A Angélica Herrera y Arely Erosa, por guiarme en las bases de la química.

A mis compañeros y amigos, muchas gracias por su apoyo

Pero, por sobre todas las cosas, a mi Padre Celestial, que me dio capacidades y dones para poder terminar esta etapa y me llevó en sus brazos cuando me faltaron fuerzas.

A Dios, la gloria de este trabajo es tuya

A mi familia, Fabiola, Elías e Ibrahim, porque son el motivo de mi esfuerzo

A mi padre, Daniel Herrera, por haber fomentado mi espíritu científico desde temprana edad

Todo lo puedo en Cristo, que me fortalece Filipenses 4:13

Índice

Resumen:	V
Abstract	VI
Introducción	. 1
Las celdas de combustible de etanol directo (DEFC)	. 3
Capítulo 1 Antecedentes	5
1.1. Partes principales de las DEFC	. 6
1.1.1. Funcionamiento de las DEFC	. 6
1.1.2. Principales problemas de las DEFC	. 8
1.2. Mecanismo de electroxidación del etanol	. 9
1.3. El electrocatalizador	13
1.3.1. Promotores de catálisis	15
1.4. El molibdeno como promotor de la electrocatálisis	15
1.5. Métodos de síntesis de electrocatalizadores para celdas tipo PEM	18
Capítulo 2 Materiales y Métodos	20
2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2	21
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 22
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 22 23
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 22 23 25
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 22 23 25 27
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 23 25 27 28
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 23 25 27 28 28
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 23 25 27 28 28 28 30
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico	21 22 23 25 27 28 28 30 31
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico	21 22 23 25 27 28 28 30 31 31
 2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2 2.2. Caracterización electroquímica	21 22 23 25 27 28 28 30 31 31 31 32
2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico 2.2. Caracterización electroquímica 2.2.1. Preparación de los electrodos 2.2.2. Técnicas de análisis electroquímico 2.3. Caracterización física Capítulo 3 Resultados y discusión 3.1. Pruebas físicas 3.1.1. Difracción de Rayos X 3.1.2. Resultados SEM y EDX 3.2.1. Voltamperometría cíclica 3.2.2. Resultados de adsorción-oxidación de CO 3.2.3. Electroxidación de etanol	21 22 23 25 27 28 28 30 31 31 31 32 34

3.2.5.	Resultados de EIS	42
3.2.6.	Calculo del área catalítica a partir del análisis EIS	47
Capítulo -	4 Discusión general y conclusiones	49
4.1. D	iscusión general	50
4.1.1.	De las características físicas	50
4.1.2.	Del desempeño electroquímico	51
4.1.3.	Conclusiones	53
Recomen	idaciones y perspectivas	54
Bibliogra	fía	56
Anexos		59
Anexo 1	Cálculo estequiométrico de las sales precursoras	60
Anexo 2	Cálculo del tamaño promedio de cristalito y parámetro de red	61
Anexo 3	Lista completa de los valores del circuito equivalente calculado por EIS	62

Índice de Figuras

Fig. 1-1 Partes principales y funcionamiento de la DEFC	7
Fig. 1-2 Curva de polarización de la DEFC de potencial vs corriente, potencial ideal (línea discontinua) potencial de trabajo con pérdidas (línea continua)	9
Fig. 1-3 a) Carga total transferida. b) Carga aportada por cada producto: HAc= ácido acético, Ald= acetaldehído, CO_2 = dióxido de carbono [11]	12
Fig. 1-4 Mecanismo de oxidación de etanol propuesto por Vigier et al [3]	13
Fig. 1-5 Formas cristalinas del MoO ₂ y MoO ₃ (www.webelements.com)	16
Fig. 1-6 Estructura cristalina del bronce (H _x MoO ₃)	17
Fig. 2-1 Esquema del proceso de síntesis de los materiales	22
Fig. 3-1 Análisis DRX	29
Fig. 3-2 VC de Pt/C en H_2SO_4 0.5 M, de 0 a 1.5 V vs ERH a una velocidad de barrido c 100 mV/S.	le 32
Fig. 3-3 VC para el cálculo de área catalítica activa. a) Pt/C b) Pt3Mo1/C c) Pt7Mo3/C c Pt1Mo1/C	ł) 33
Fig. 3-4 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol 1M sobre Pt/C en H2SO4 0.5 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	4 35
Fig. 3-5 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol para las 4 muestras con actividad catalítica a 100 mV/s	36
Fig. 3-6 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol para las 4 muestras con actividad catalítica a 50 mV/s	37
Fig. 3-7 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol a 10 mV/s sobre las 4 muestras con actividad catalítica.	38
Fig. 3-8 VC de electo oxidación de etanol a 10 mV/s de los materiales preparados normalizadas a área catalítica.	40
Fig. 3-9- Voltamperometría de estado estacionario	41

3-10 E	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de Pt/C en electrolito soporte	43
Fig. 3	3-11 EIS a diferentes potenciales en Pt/C en medio de trabajo	43
Fig. 3	3-12 EIS del material Mo/C	44
Fig. 3	3-13 Gráficas de EIS a) Pt3Mo1/C b) Pt7Mo3/C c) Pt1Mo1/C	45
Fig. 3	3-14 Circuito equivalente del Electrochemical Circle Fit	46
Fig. 3	3-15 Gráficas EIS de los 4 materiales a 0.4 V vs ERH en solución de trabajo	46

Índice de Tablas

Tabla 2-1 Relación de los materiales preparados y el peso de los metales y el carbón	21
Tabla 3-1 Resumen de proporciones metal-metal del análisis EDX y tamaño promedio c cristalito	le 30
Tabla 3-2 Área catalítica de cada material	34
Tabla 3-3 Resultados de VC normalizados a mg de Pt	39
Tabla 3-4 Resultados de VC normalizados de área activa	39
Tabla 3-5 Resumen de datos calculados a partir de las gráficas EIS a 0.4 V	47

Resumen

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFC) son dispositivos que transforman la energía química del etanol de forma directa en electricidad, debido a una reacción de electroxidación catalizada generalmente por un catalizador basado en platino. El mecanismo de reacción es complejo, ya que está involucrada la transferencia de 12 electrones en una serie de reacciones paralelas y sucesivas. Se forman varios intermediarios que se adsorben fuertemente en la superficie del platino y reducen la cantidad de sitios disponibles catalíticamente activos. La adición de metales promotores puede facilitar la oxidación de los intermediarios adsorbidos, liberando la superficie del platino. Algunos óxidos y bronces de molibdeno pueden presentar actividad promotora debido al efecto de difusión superficial (spillover) y al efecto bifuncional.

En el presente trabajo se evalúan electrocatalizadores de PtMo soportados en carbón con contenidos de fase activa de 20%. Se estudiaron tres relaciones atómicas Pt:Mo: 1:1, 7:3 y 3:1; además de los materiales de referencia Pt/C y Mo/C. Las muestras se prepararon por el método de reducción de sales precursoras de los metales con disoluciones de ácido fórmico. Los materiales se caracterizaron electroquímicamente por las técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría de muestreo de corriente, adsorción-oxidación de CO y espectroscopía de impedancia electroquímica. La caracterización física se hizo por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental por rayos X retro-dispersados (EDX) y difracción de rayos X (DRX).

Las pruebas de EDX-SEM muestran que la proporción atómica entre Pt y Mo es similar a la nominal propuesta, y que la distribución de las partículas metálicas en el soporte es homogénea. Con base de los resultados de DRX, se calculó un tamaño de cristalito de entre 3.8 y 5.6 nm. Las pruebas electroquímicas revelan que la muestra Pt7Mo3/C tiene mejor actividad catalítica para la oxidación del etanol en el ánodo de la celda debido al efecto bifuncional, aumentando la densidad de corriente con una menor carga de platino y disminuyendo el sobrepotencial de inicio.

V

Abstract

Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC) are electrochemical reactors which oxidize ethanol to produce electricity using platinum based electro-catalysts. The mechanism of ethanol electro-oxidation reaction presents parallel and successive paths, with the formation of intermediate species that adsorb strongly on active platinum sites. In order to improve the catalyst activity and reduce the platinum loading, another metal with promoter characteristics can be added. Molybdenum oxydes and bronces present interesting promoter properties resulting in better DEFC performances due to the bifunctional effect and hydrogen spillover mechanisms.

PtMo/C samples were prepared by the chemical reduction of the metal precursors using formic acid solutions. Materials were prepared for three Pt:Mo atomic ratios: 1:1, 7:3, 3:1. The metal loading was 20%wt. The samples were characterized by cyclic voltammetry, CO stripping, steady state voltammetry and EIS. Physical characterization included SEM, EDX, and XRD.

Electrochemical tests show a better activity for the 7:3 molar proportion catalysts due to the bifunctional effect, producing more charge transfer at lower potentials with less catalytic area. EDX analysis revealed similar Pt:Mo proportion to the nominal. SEM showed homogeneous dispersion. The crystal size was between 3.8 to 5.6 nm.

Introducción

Introducción

El ritmo acelerado de consumo de combustibles fósiles ha traído como consecuencia el aumento de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, y con ello un cambio global en el clima. Esta tendencia tendrá repercusiones importantes si no se reducen los niveles de dióxido de carbono y otros gases con un mínimo de 5 % por debajo de los que tenían antes de 1990 [1].

Los problemas políticos y sociales de los países productores de petróleo, la fluctuación de los precios y la dificultad para extraer el hidrocarburo de las reservas menos accesibles han impulsado a los países no petroleros a desarrollar tecnología que no involucre la combustión de recursos fósiles para la generación de energía. Entre estas tecnologías se encuentran las que aprovechan el recurso solar (fotovoltaico o térmico), eólico, maremotriz, hidrológico o la biomasa. Una de estas tecnologías en desarrollo, las celdas de combustible, ha llamado la atención los últimos años debido a su alta eficiencia y mayor densidad de potencia.

Las celdas de combustible (FC) son dispositivos que convierten continuamente y de forma directa la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica, por medio de reacciones electroquímicas [2]. Son termodinámicamente más eficientes que las máquinas de combustión interna debido a sus bajas pérdidas por calor y a que no cuentan con partes móviles. Generalmente, las FC usan hidrógeno de alta pureza como combustible para lograr la máxima eficiencia termodinámica. Sin embargo, a falta de hidrógeno puro y dependiendo del sistema y características de la celda, se pueden usar gases ricos en hidrógeno obtenidos de la reformación del gas natural o del biogás [3].

Las FC de Membrana de Polímero Electrolítico o de membrana de intercambio de protones (PEMFC por sus siglas en ingles) son dispositivos con un gran potencial para aparatos portátiles, generación de bajas potencias (50 -150 kW) para hogares y medios de transporte pequeños (vehículos, autobuses, motocicletas, etc.), ya que tienen un tamaño compacto, baja temperatura de operación, rápido inicio de la reacción y alta relación potencia-volumen. Las PEMFC utilizan principalmente materiales basados en platino como electrocatalizadores, ya que este metal tiene el mejor desempeño para la electrocatálisis de hidrógeno a bajas temperaturas y con electrolitos ácidos. La membrana

2

Introducción

de intercambio protónico está formada por un polímero permeable a los iones. La membrana más utilizada comercialmente es el Nafión, un ácido perfluorosulfónico [2].

A pesar de las ventajas de las PEMFC, el precio elevado de sus componentes, la dificultad técnica de producir hidrógeno molecular de alta pureza en grandes cantidades, así como la infraestructura requerida para su almacenamiento y transporte siguen siendo un obstáculo para la implementación comercial de las celdas. Así mismo se requiere el desarrollo de nuevos materiales y métodos de producción para mejorar el desempeño y bajar el costo de estos sistemas.

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFC)

Debido a los problemas relacionados con el uso del hidrógeno como combustible en las PEMFC, se ha propuesto el uso de combustibles alternativos en celdas de combustible, buscando compuestos con una alta relación de hidrógeno versus carbono, para limitar las emisiones de GEI. Las FC de alcohol directo (DAFC) utilizan como combustible alcoholes de bajo peso molecular, como son el metanol, etanol, etilenglicol, propanol o butanol, con densidades energéticas altas (de 6 a 9.7 kWhr/kg), comparables con la densidad energética de gasolina (10 a 11 kWhr/Kg). Al tratarse de combustibles líquidos (a temperatura ambiente) se puede usar la infraestructura existente de distribución, almacenamiento, transporte y comercialización actuales [4].

El metanol ha sido el combustible más estudiado para las celdas DAFC, ya que debido a su relativamente alta cinética de reacción resulta en un mejor desempeño en la celda que otros alcoholes [5]. Sin embargo el metanol no es un combustible primario. El etanol tiene como ventaja que se puede producir fácilmente a partir de cultivos ricos en azúcares, almidones o a partir de materia orgánica residual [4] y además que es menos toxico que el metanol.

Las DEFC se pueden utilizar en aplicaciones portátiles que necesiten una fuente de energía compacta, como son los reproductores de multimedia, computadoras, teléfonos celulares, etc, o en sitios donde el acceso a otros combustibles sea limitado.

3

Para mejorar el desempeño de las DEFC es necesario desarrollar catalizadores con mejor actividad catalítica para la electroxidación del etanol. En el presente trabajo se propone utilizar el molibdeno como promotor de catálisis. Se busca mejorar la actividad catalítica de la oxidación anódica del etanol añadiendo molibdeno al catalizador del platino soportado en carbón. Los materiales se sintetizan mediante ácido fórmico por el método del reductor químico y se caracteriza mediante el uso de técnicas electroquímicas y físicas, para disminuir el potencial de inicio de la reacción de oxidación y mejorar la densidad de corriente en el ánodo, así como activar el agua a menores potenciales para mejorar el rendimiento de CO₂.

Capítulo 1 Antecedentes

Capítulo 1 Antecedentes

Capítulo 1 Antecedentes

1.1. Partes principales de las DEFC

Una celda de combustible consta de las siguientes partes:

Ánodo: En generalmente compuesto de una capa catalítica y una capa de difusión de combustible. La capa catalítica es el sitio donde ocurren las reacciones de oxidación del etanol. La capa difusora tiene la función de distribuir el combustible de forma homogénea hacia la capa catalítica. En ocasiones el colector de corriente también forma parte del ánodo [7].

Cátodo: Electrodo en el que se reduce el oxígeno, al igual que el ánodo, el cátodo está compuesto por la capa catalítica, la malla o capa difusora y un colector de corriente [7].

Electrolito: La función del electrolito es transportar los protones del ánodo al cátodo. En la celda de combustible de etanol directo (Direct Ethanol Fuel Cell: DEFC) el electrolito es una membrana de polímero sólido flexible que consta de grupos sulfónicos que permiten el transporte de protones. La membrana provee también una separación física entre el combustible y el oxidante y debe soportar condiciones químicas severas como un pH elevado, etc [2].

Platos colectores (platos finales y bipolares): Tienen la función de ser terminales eléctricas y permitir la entrada y salida de los gases y fluidos a la celda. En la parte interna tienen canales por donde pasan los fluidos hacia la capa difusora en el cátodo o el ánodo. En el exterior tienen los conectores eléctricos y de entrada y salida de los fluidos [8]. Dan rigidez al sistema y conducen el calor generado. En el caso de los platos bipolares además deben separas los gases/liquidos que fluyen a ambos lados del plato.

Circuito eléctrico: Los electrones necesitan llegar del ánodo al cátodo por el exterior de la celda, esto lo hacen a través de un circuito eléctrico exterior al que se conecta la aplicación eléctrica que aprovecha la energía de la celda [7].

1.1.1. Funcionamiento de las DEFC

La parte fundamental de la DEFC es el MEA (Membrane-Electrode Assembly, ensamble membrana-electrodos), el cual está formado por la membrana polimérica con los dos

electrodos (ánodo y cátodo) en cada uno de sus lados. En el ánodo ocurre la oxidación electroquímica del etanol de acuerdo a la siguiente reacción:

$$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e^-$$
; $E^0_{anodo} = 0.085 V$ vs ERH

Los protones migran a través de la membrana electrolítica hacia el cátodo, donde ocurre la reducción del oxígeno para formar agua de acuerdo a la siguiente reacción:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$$
; $E^0_{cátodo} = 1.229 \text{ V vs ERH}$

Los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo, produciendo así la energía eléctrica útil. De esta forma la reacción total de la celda queda [3]:

$$C_2H_5OH$$
 + 3 $O_2 \rightarrow 2 CO_2$ + 3 H_2O ; $E^0_{celda} = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo} = 1.144 V vs ERH$

En la figura 1.1 se muestra un diagrama de las partes de la celda y su funcionamiento, así como las reacciones anódica y catódica.



Fig. 1-1 Partes principales y funcionamiento de la DEFC

7

Le eficiencia de la celda se puede calcular como la razón entre la energía eléctrica producida y el calor de combustión generado bajo condiciones de equilibrio a presión constante [3]:

$$\varepsilon_{eq}^{rev} = \frac{W_{elec}}{-\Delta H^0} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{T\Delta S^0}{\Delta H^0} = \frac{1325}{1366} = 0.97$$

1.1.2. Principales problemas de las DEFC

A pesar de la alta eficiencia termodinámica que presentan estos dispositivos, existen factores que limitan la energía producida bajo condiciones de operación. Uno de estos factores es el sobrepotencial del electrodo (η), definido como la diferencia entre los potenciales de trabajo y de equilibrio ($\eta = E_i - E_i^{eq}$). Esta diferencia se debe a pérdidas energéticas debidas a diferentes factores, como la resistencia a la transferencia de carga en la celda (debida a una baja velocidad de reacción), resistividad de la membrana y en la interfaz electrodo-electrolito, y procesos de transferencia de masa entre reactivos y productos.

El potencial total de la celda es la suma del potencial de cada electrodo: ($E = E_{catodo} - E_{anodo}$), cada electrodo tiene sus propios pérdidas que aumentan el sobrepotencial de inicio de la reacción, de modo que el potencial total de la celda es la suma de los potenciales termodinámicos ideales del ánodo y el cátodo menos las pérdidas de cada electrodo. Estas pérdidas se expresan en la figura 1-2.



Fig. 1-2.- Curva de polarización de la DEFC de potencial vs corriente, potencial ideal (línea discontinua) potencial de trabajo con pérdidas (línea continua)

Otro de los factores que disminuyen el potencial de trabajo de la celda es el "crossover" o difusión del combustible del ánodo al cátodo a través de la membrana, y que produce causando reacciones secundarias en el cátodo. Este fenómeno se debe a defectos del polímero electrolito y a sus características intrínsecas, que permiten el paso de moléculas de etanol a través de ella. El crossover aumenta con la concentración del combustible y con el incremento de la temperatura, se ha encontrado que con una concentración de etanol 1 M y una temperatura de 75°C se minimizan los efectos adversos sobre la corriente total. [9].

1.2. Mecanismo de electroxidación del etanol

El mecanismo de electroxidación del etanol en la celda de combustible es complejo, ya que ocurre en varias etapas paralelas o simultáneas. En varias de estas se pueden formar intermediarios que se adsorben fuertemente sobre el catalizador y reducen los sitios activos disponibles.

Hitmi y sus colaboradores [10] estudiaron la electro-oxidación del etanol sobre platino mediante técnicas de espectroscopia de reflectancia infrarroja con transformada de Fourier normalizada mediante substracción (SNIFTIRS), cromatografía de líquidos y de

9

gases de los efluentes de la celda. Concluyeron que el mecanismo de reacción depende de factores tales como la concentración del etanol, la temperatura de operación de la celda, la estructura cristalina del platino utilizado y aún el pH del electrolito. Concentraciones de menos de 0.05 M [10] o 0.1 M [11] favorecen la formación de ácido acético, mientras que para concentraciones mayores se favorece la formación del acetaldehído. Las reacciones son las siguientes:

$$CH_3 - CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3 - COOH + 4H^+ + 4e^-$$
 Ácido acético
 $CH_3 - CH_2OH \rightarrow CH_3 - CHO + 2H^+ + 2e^-$ Acetaldehído

La electro-oxidación del etanol en platino en medio acido comienza al con la adsorción de un hidrógeno unido al carbono que contiene el grupo funcional OH⁻, liberando un electrón. El mismo carbono puede perder otro hidrógeno debido a un ataque nucleofílico de una molécula de agua liberando otro electrón, obligando a la molécula a reordenarse y desorberse como acetaldehído.

El potencial aplicado al electrodo también influye en la selectividad de la electroxidación. A potenciales mayores de 0.8 V vs ERH se produce principalmente ácido acético debido a la presencia de especies oxigenadas del platino (Pt-OH_{ads}, Pt-OOH_{ads}) que pueden reaccionar con el ion acetil adsorbido o directamente con la molécula de etanol.

La ruptura del enlace C-C ocurre cuando existen sitios de $Pt-OH_{ads}$ adyacentes al sitio con el $Pt-CH_3-CHO_{ads}$, produciendo CO, CH_4 o CO_2 [3].

Los intermediarios fuertemente adsorbidos (principalmente CO) envenenan los sitios activos del catalizador, y los subproductos como el acetaldehído y el ácido acético son difíciles de oxidar hacia CO₂ a bajos potenciales y bajas temperaturas debido a la energía requerida para romper el enlace C-C [10].

Cámara e Iwasita [11] realizaron un estudio del efecto de la concentración del etanol en la formación de ácido acético, acetaldehído y CO₂ por medio de cronoamperometrías de 35 min y analizaron los productos de la celda mediante técnicas in situ. A concentraciones de etanol menores a 0.1 M el principal producto es ácido acético. Con el aumento de la

Capítulo 1 Antecedentes

concentración de etanol el ácido acético llega a una concentración máxima (entre 0.1 y 0.4 M) y posteriormente disminuye al mismo tiempo que el acetaldehído aumenta hasta llegar a su máxima concentración a partir de 0.5 M de etanol, donde se mantiene casi constante. Cuándo el etanol alcanza una concentración 1M el único producto presente es el acetaldehído. No se ha podido asegurar que la formación de ácido acético requiera la formación de acetaldehído, ya que la proporción entre los productos no refleja una tasa de conversión de una especie en otra.

La conversión de etanol a acetaldehído transfiere solamente 2 electrones por molécula de etanol, mientras que la conversión a ácido acético transfiere 4 electrones. A altas concentraciones del etanol (>0.4 M) la eficiencia de la celda cae abruptamente. En la gráfica (figura 1-3) reproducida de Camara e Iwasita [11] se muestra la carga total transferida y la carga por producto, graficadas contra la concentración de etanol. Se observa un comportamiento inverso entre la concentración de ácido acético y acetaldehído con respecto al aporte de carga [11].

La eficiencia de la celda disminuye con la oxidación incompleta del etanol. Idealmente se transfieren 12 electrones del ánodo al cátodo, sin embargo, a bajas temperaturas y bajas concentraciones la reacción termina con la formación de ácido acético, involucrando solo 4 electrones. Con esto la eficiencia de la celda baja a solamente 0.14 [3].

Capítulo 1 Antecedentes



Fig. 1-3 a) Carga total transferida. b) Carga aportada por cada producto: HAc= ácido acético, Ald= acetaldehído, CO₂ = dióxido de carbono **[11]**

El potencial aplicado al electrodo también influye en la selectividad de la electroxidación del etanol sobre platino en medio ácido. A potenciales menores de 0.2 V Vs ERH y una concentración de 0.5 M los principales productos son el acetaldehído (47%), el ácido acético (33%), CO₂ (20%) y rastros de metano [3]. El ácido acético puede considerarse un producto final ya que no se oxida bajo las condiciones de operación de la celda. A bajos potenciales el primer paso de la oxidación es la formación de acetaldehído, tal como fue propuesto por Hitmi [10]. Para que éste se oxide hacia CO₂ se debe readsorber sobre un sitio activo de platino adyacente a un sitio con OH_{ads}, generado en la electrodisociación del agua. Como el agua se adsorbe a potenciales mayores de 0.8 V vs ERH la reacción solo ocurre después a potenciales mayores de este voltaje, sin embargo, debido a las necesidades energéticas para romper el enlace C-C la reacción termina en la formación

de ácido acético. En la figura 1-4 se observa el mecanismo propuesto por Vigier y colaboradores [3].



Fig. 1-4 Mecanismo de oxidación de etanol propuesto por Vigier et al [3]

1.3. El electrocatalizador

Un catalizador es un material que hace posible un mecanismo de reacción alterno. Cada paso de este mecanismo alterno tiene menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado. En el ciclo de la reacción, los centros activos de catálisis se combinan al menos con uno de los reactantes, y se liberan al aparecer el producto. Se requieren cantidades relativamente pequeñas de centros activos para producir grandes cantidades de producto. La acción catalítica no altera el equilibrio de la reacción, por lo que el catalizador es efectivo en ambos sentidos de la reacción. Un material catalítico es

Capítulo 1 Antecedentes

efectivo para una reacción si aumenta su velocidad o mejora la selectividad de la reacción catalizada [12].

La actividad catalítica de un material depende del número de enlaces no saturados. Un enlace no saturado se puede formar cuando un enlace covalente tiene que romperse para crear una superficie (enlace covalente al que le falta un electrón) [13]. La actividad catalítica también depende de la extensión de su área superficial ya que allí es donde ocurre la reacción. Para que un catalizador sólido resulte efectivo debe tener un área superficial del orden de 5 a 1000 m²/g. Generalmente, los materiales porosos cumplen esta condición. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar la velocidad total de la reacción. Esta relación entre el área superficial y velocidad de reacción ha conducido al desarrollo de materiales altamente porosos. , Cuando no es posible preparar un material catalítico con un área superficial alta se pueden usar materiales de soporte sobre los cuales se dispersa la fase activa. La sílica, la alúmina y los carbones activados son los más utilizados como soporte en la industria [12].

Un material es *electrocatalítico* si es capaz de aumentar la velocidad de una reacción de electrodo (faradáica), resultando en el aumento de la corriente producida. La reacción de electrodo es una reacción química en la que interviene un proceso de transferencia de carga [14].

Envenenamiento del electrocatalizador

La actividad catalítica de un material puede disminuir con el tiempo debido a un proceso llamado envenenamiento. El veneno en este caso es una sustancia que se encuentra en los reactivos (impurezas) o productos (intermediarios no deseados) de la reacción, que disminuye la actividad del catalizador al adsorberse fuertemente (por quimisorción) o depositarse físicamente sobre el poro del soporte o el sitio activo [12].

El electrocatalizador de platino utilizado en celdas DEFC es envenenado con el monóxido de carbono (CO) generado en la reacción cuando se trabaja a potenciales menores a 0.6 vs ERH. Otros intermediarios disminuyen la velocidad de reacción al bloquear temporalmente el sitio activo [3].

- 14 ·

1.3.1. Promotores de catálisis

Un promotor es un material que se añade durante la preparación de un catalizador para mejorar su actividad, selectividad o la estabilidad del agente catalítico para prolongar su vida útil. Este material no toma parte en la reacción catalizada o tiene muy poca actividad por sí solo y está presente en muy pequeñas cantidades, ya que de lo contrario puede inhibir la actividad catalítica [12].

Las aleaciones de Pt con otros metales como el rutenio, estaño o molibdeno son conocidas por operar como ánodos tolerantes al CO y por tanto tener un mejor comportamiento [15].

Para resolver los inconvenientes en la oxidación de etanol sobre platino se han investigado diferentes materiales electrocatalizadores que hacen uso de promotores o de catalizadores auxiliares. Estos materiales evitan la adsorción fuerte de intermediarios no deseados o facilitan su oxidación.

Entre estos materiales se destacan el estaño, plomo, rutenio, tungsteno, iridio, osmio y níquel [16]. El estaño ha mostrado un carácter promotor al disminuir el potencial de inicio de la reacción, de 0.43 a 0.2 V vs ERH en proporciones de 80% Pt-20% Sn. Sin embargo, la selectividad de la reacción aumenta hacia ácido acético, el cual es muy difícil de oxidar en las condiciones de trabajo de las DEFC, por lo que solo se tendría un tercio de la máxima eficiencia teórica de la celda [3].

1.4. El molibdeno como promotor de la electrocatálisis

El molibdeno es un metal perteneciente al grupo VI-B. En la naturaleza se encuentra en forma de óxidos o sales. Los estados de oxidación de sus compuestos van desde 2- hasta 6+, aunque los más estables son el 4+ y 6+.

El óxido de molibdeno 6+ (MoO₃) es usado como catalizador debido las particularidades de su estructura cristalina ortorrómbica. Su actividad catalítica depende de factores como defectos superficiales, la naturaleza de las especies oxigenadas. Este material tiene tres tipos diferentes de especies oxigenadas en su estructura cristalina, cada una con

diferente coordinación al átomo de molibdeno, estas son: *oxígeno terminal,* que tiene un enlace doble al átomo de molibdeno (longitud de enlace de 1.67 Å), *oxígeno de puente asimétrico*, que une dos átomos de molibdeno (1.79 y 2.24 Å), y oxígeno de *puente simétrico*, que une tres átomos de molibdeno (1.95 Å hacia dos átomos de molibdeno y 2.33 Å al tercero). En la figura 1-5 se muestra la estructura cristalina del MoO_2 y el MoO_3 [17].



Fig. 1-5 Formas cristalinas del MoO₂ y MoO₃ (<u>www.webelements.com</u>)

Cuando el hidrógeno se intercala entre las capas de la estructura ortorrómbica del MoO_3 se forman compuestos llamados bronces (H_xMoO_3), en los que el índice estequiométrico del hidrógeno se encuentra entre 0 y 2. Los bronces de molibdeno pueden presentar 5 diferentes fases sólidas, que varían de acuerdo al contenido de hidrógeno presente [18]. En la superficie de estos compuestos se pueden presentar especies oxigenadas OH^- , H^+ u OH_2 [17].

Simulaciones de a fuerza de los enlaces molibdeno-oxígeno en el MoO_3 y los efectos de su modificación llevan a la conclusión que iones con orbitales no direccionales (tales como 1s del H) se adsorben preferentemente sobre un sitio terminal de oxígeno, mientras que iones con orbitales direccionales (como el 4d del CH3⁻) se pueden adsorben sobre sitios con orbitales 4p_z², ya sea del oxígeno terminal, el oxígeno puente o del molibdeno [17]. La ausencia de un oxígeno terminal puede crear un sitio preferente para la adsorción

Capítulo 1 Antecedentes

del metil sobre el Mo, creando una especie que no estaría disponible para oxidación. En síntesis, la ausencia o presencia de un oxígeno terminal en la estructura del MoO₃ determina la selectividad de los adsorbatos.

En la figura 1-6 se muestran las estructuras ortorrómbicas del arreglo MoO_3 que dan paso a la formación del bronce (H_xMoO₃). El hidrógeno es atraído preferentemente por los oxígenos terminales (las barras entre los ortorrómbos representan esas zonas de potencial) donde se acomoda en forma de zig-zag. La cantidad de hidrógeno absorbido determina el índice estequiométrico del bronce. Los planos entre las estructuras representan zonas con alta barrera de potencial.



Fig. 1-6 Estructura cristalina del bronce (H_xMoO₃)

El MoO₃ se ha utilizado como promotor en celdas tipo PEM que usan como combustible hidrógeno proveniente de gas natural reformado. Este combustible contiene rastros de CO que envenena los sitios activos de Pt. El molibdeno promueve la disociación del agua a menores potenciales que el platino y adsorbe especies OH necesarias para oxidar el CO a CO₂, a este fenómeno se le conoce como efecto bifuncional. Zhi Ji y colaboradores [19] simularon la interacción entre el agua y una aleación PtMo y concluyeron que ésta se

disocia de manera preferente en un sitio de Mo superficial en una aleación Pt-Mo con arreglo cristalino cúbico centrado en la cara (FCC), donde la fuerza del enlace es mayor que la del enlace Pt-OH. Este fenómeno facilita la oxidación de especies adsorbidas sobre el Pt al tener un sitio de Mo adyacente con un OH adsorbido disponible adsorbido [20].

El efecto de difusión superficial de hidrógeno ("spillover") entre las caras de la estructura ortorrómbica del MoO₃ puede explicar también su labor promotora. El Pt es el mejor catalizador para la electroxidación del hidrogeno, ya que la efectúa al menor potencial [2], adsorbiendo el ión H⁺ a un sitio activo de platino. Para que la reacción continúe se debe liberar este sitio. El MoO₃ puede absorber el hidrógeno H⁺ para formar bronces [21] y liberar el sitio activo de Pt de forma más rápida. Esta absorción se debe a que el hidrógeno presenta una afinidad para formar enlaces son los oxígenos terminales de la estructura ortorrómbica del MoO₃, [18]

Las características mencionadas han propiciado que el molibdeno sea propuesto como promotor en los catalizadores de Pt/C.

1.5. Métodos de síntesis de electrocatalizadores para celdas tipo PEM

La síntesis de un material catalítico puede hacerse por diferentes métodos, cada uno tiene una influencia importante en el desempeño y actividad del catalizador. Las condiciones de preparación (temperatura, presión, concentración de reactivos), el tamaño de la partícula y la dispersión de la mezcla metálica son variables que pueden controlarse con las condiciones utilizadas en el método de síntesis para obtener catalizadores para diferentes fines [2].

El método cambia para el tipo de material catalítico (Pt, Au, Pd etc.) y la finalidad del material a sintetizar (PEMFC, DMFC, DEFC, SOFC etc), el soporte a utilizar (si lo hay), el tamaño de partícula deseado o la porosidad.

En el caso de las celdas tipo PEM, generalmente se busca obtener nanoparticulas del catalizador soportado sobre un soporte nanoestructurado. Uno de los métodos más sencillos de emplear consiste en la reducción del precursor metálico mediante un agente químico a baja temperatura. En éste se mezclan los precursores y el soporte en una solución de agente reductor, como el ácido fórmico o el borhidruro de sodio, para

precipitar las partículas metálicas. La baja temperatura utilizada en este método de síntesis permite un tamaño de partícula de platino entre 3 y 7 nm [22 - 23].

Otro método de baja temperatura consiste en la síntesis de carbonilos de platino, mediante la reacción de una solución con el precursor (H₂PtCl₆) a la que se burbujea CO. Los carbonilos de platino precipitan, se filtran y lavan. Posteriormente se elimina en CO mediante la reducción en una solución con o-Xyleno a 140°C junto con el soporte [24].

Los métodos de síntesis coloidales, producen tamaños de partícula en rangos aún más pequeños y con una mejor dispersión sobre el soporte, ya que además del agente reductor se agrega una sustancia que encapsula la partícula metálica, previniendo la aglomeración [2]. Con estos métodos se pueden producir partículas de1.5 a 2.5 nm [25].

Otro método relativamente sencillo es el de impregnación, en el que se evita el exceso de solvente. En éste método las sales precursoras se disuelven en la cantidad mínima de impregnación de los poros del soporte y se reducen mediante un agente químico o en atmósfera reductiva a 300°C o más [2].

Otros métodos para sintetizar materiales son los sol-gel, las micro-emulsiones, la pirolisis de aerosol, la electrodeposición y la deposición de película delgada por vapor. Cada uno de estos tiene diferentes desventajas entre los cuales: la alta temperatura para reducción de los precursores, la dificultad del control de la partícula o la evaporación de los solventes utilizados [2].

En los métodos de reducción que utilizan altas temperaturas (sobre los 300°C) la sinterización del metal catalítico puede propiciar una partícula de tamaño promedio mayor, produciendo un material con menor actividad electrocatalítica ya que un tamaño promedio de partícula mayor significa una menor área activa [2 - 26].

Capítulo 2 Materiales y Métodos

En el este capítulo se presenta la metodología para la síntesis de los catalizadores bimetálicos de platino-molibdeno sobre carbón (PtMo/C). Se describen brevemente las técnicas por las cuales se realizó la caracterización electroquímica y física de dichos materiales.

2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico

Los catalizadores de PtMo/C fueron preparados con una carga metálica del 20% en peso con las siguientes relaciones atómicas Pt:Mo: 1:0, 1:1, 3:1, 7:3 y 0:1. La síntesis de los materiales se realizó por medio de la reducción de las sales precursoras, ácido percloroplatínico (H₂PtCl₆) y/o heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O), con soluciones de 0.1 M de ácido fórmico. Como soporte se utilizó carbón Vulcan XC72R. Se utilizó agua tipo I (18 MΩ/cm) como disolvente. Los reactivos fueron de la marca Sigma y se utilizaron como fueron recibidos.

Se pesaron los materiales de acuerdo a las cantidades necesarias de sales precursoras y carbón vulcan XC72R para obtener 1 gramo de cada catalizador. Los materiales preparados se presentan en la tabla 2-1.

Nombre	Relación atómica	Peso (mg)			
		Pt	Мо	С	Total
Pt/C	1:0	200	0	800	1 000
Pt3Mo1/C	3:1	171.83	28.17	800	1 000
Pt7Mo3/C	7:3	165.19	34.81	800	1 000
Pt1Mo1/C	1:1	134.06	65.94	800	1 000
Mo/C	0:1	0	200	800	1 000

Tabla 0-1 Relación de los materiales preparados y el peso de los metales y el carbón

Capítulo 2 Materiales y Métodos

Con la finalidad de obtener una buena impregnación del ácido fórmico en los poros del soporte, se mezclaron 800 mg de carbón vulcan con 100 mL de la solución de ácido fórmico 0.1 M en un matraz de tres bocas de 250 mL. Después, agitando vigorosamente, se calentó por 1 hora a 80°C. Posteriormente se agregaron gota a gota las cantidades adecuadas de las sales precursoras disueltas en 10 mL de agua. Después de dos horas de reducción se destiló el exceso de agua para recuperar el catalizador soportado en carbón. Éste se lavó con agua desionizada para eliminar iones de cloro y amoniaco presentes. Nuevamente se filtró y secó en estufa por 12 horas. El polvo obtenido se molió finamente. En la figura 2.1 se esquematiza el proceso.



Fig. 0-1 Esquema del proceso de síntesis de los materiales.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. Preparación de los electrodos

Se preparó una tinta de catalizador mezclando 10 μ L de isopropanol y 10 μ L de solución de Nafión al 5% en peso (Sigma Aldrich) por cada miligramo de catalizador. Posteriormente se homogeneizó la mezcla en un baño ultrasónico por 20 minutos. Se depositaron 5 μ L de esta tinta sobre un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro (aproximadamente 0.25 mg). Estos electrodos se utilizaron para las pruebas electroquímicas de los diferentes catalizadores preparados.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se empleó el disco de carbón vítreo en el cual se depositó una tinta de los distintos catalizadores preparados en este trabajo. Como contraelectrodo o electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito de alta densidad y el electrodo de referencia fue de mercurio/sulfato mercuroso (0.613 *vs.* ERH, Radiometer Analytical). Se utilizó una solución de ácido sulfúrico (Sigma Aldrich) 0.5 molar como electrolito soporte. Para las pruebas de oxidación electroquímica de etanol se utilizó como medio de trabajo una solución de 1.0 M de etanol con 0.5 M de ácido sulfúrico.

2.2.2. Técnicas de análisis electroquímico

Cada catalizador se probó en una celda de tres electrodos, utilizando un potenciostatogalvanostato modelo Autolab PGSTAT 302 con un módulo FRA y el software Nova 1.4. Todos los potenciales presentados son referidos al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH).

Antes de cada prueba electroquímica se activó el electrodo de trabajo mediante 100 ciclos de voltamperometría en una ventana de potencial de 0 a 1.5 V (ERH) usando el electrolito soporte.

Las técnicas de análisis electroquímico utilizadas fueron las siguientes:

- 1) Voltamperometría Cíclica (VC): Las pruebas de electroxidación de etanol se llevaron a cabo en el medio de trabajo antes descrito, a diferentes velocidades de barrido (10, 50 y 100 mV/S) y en un rango de potencial de 0 a 1.5 V vs. RHE. En cada prueba se realizaron tres ciclos de potencial para cada velocidad de barrido y para cada material. Los datos utilizados fueron los del tercer ciclo con la finalidad de evitar los procesos dinámicos de reordenamiento de la superficie catalítica presentes en el primer ciclo de potencial que pudieran interferir en el análisis.
- 2) Impedancia electroquímica: La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es muy útil para el análisis de sistemas electroquímicos. Entre algunos de sus usos se encuentran el estudio de mecanismos de reacción, cinética de electrodos, carga almacenada en la superficie catalítica, cambios en la superficie activa, sinterización, transporte a través de membranas, comportamiento

de las interfases, etc. [27]. El diagrama de Nyquist típico de una reacción de electrodo es un semicírculo en un plano Z' (ordenada) y Z" (abcisa), donde el inicio del semicírculo sobre el eje Z' representa la resistencia óhmica del sistema y el diámetro del mismo representa la resistencia a la transferencia de carga relacionada a la actividad electroquímica [27]. Para obtener la gráfica EIS de la reacción se tomaron 50 señales senoidales con frecuencias que variaron en forma logarítmica en un rango de 10 kHz a 10 mHz y una amplitud de 5 mV eficaces. Esta prueba se repitió cada 100 mV en un intervalo de potencial de 0.4 a 1.4 V vs ERH.

- 3) Voltamperometría de estado estacionario: Se realizaron 180 cronoamperometrías en un rango de potencial de 0 a 0.9 V vs RHE, con una duración de 15 segundos cada una, a intervalos de 60 segundos para permitir la relajación del perfil de concentraciones en la solución. Se tomó el valor de la corriente a los 6 segundos de cada cronoamperometría, cuando el sistema dejó de seguir un modelo según la ecuación de Cottrell [28], y se le asoció el potencial al que se realizó la prueba. Con este par de valores se realizó la gráfica de una voltamperometría lineal que presenta la actividad de la electroxidación del etanol minimizando los procesos de carga de la doble capa capacitiva.
- 4) Área catalítica por desorción de CO: El área catalíticamente activa se calculó mediante la oxidación de CO adsorbido en la superficie del catalizador de acuerdo al procedimiento siguiente. Se adsorbió CO sobre el electrodo de trabajo fijando un potencial de 0.1 V vs ERH por una hora, utilizando un medio soporte previamente saturado con CO. El medio saturado se obtuvo burbujeando CO a una solución 0.5 M de H₂SO₄ por 30 minutos. Después del tiempo de absorción se cambió el medio soporte por una solución libre de CO, previamente deaireada burbujeando nitrógeno. Posteriormente se efectuaron dos VC en una ventana de potencial 0 a 1.5 V vs ERH a una velocidad de barrido de 10 mV/s. En la primera se oxidó el CO adsorbido en la superficie del catalizador. La segunda sirve de referencia para el cálculo del área activa. El área entre ambas curvas corresponde a la carga transferida en la oxidación de CO. Utilizando una relación de 420 mC/cm² por monocapa de CO linealmente adsorbido se llegó a establecer el área activa. Se

espera que las fases metálicas estén separadas y que los óxidos de molibdeno no adsorban CO, por lo tanto la prueba puede ser usada para determinar el área activa de platino.

5) Cálculo de área activa por medio de EIS: La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica puede ser usada también para calcular el área activa de un material. Easton y colaboradores [29] propusieron un método para medir el área catalíticamente activa de un material basado en platino. Afirmaron que la carga almacenada en la doble capa capacitiva tiene un límite que es proporcional a la cantidad de platino presente en el material. De acuerdo a esto, si se calcula la capacitancia máxima de un material a un potencial donde se sabe que no ocurren procesos farádicos, se puede relacionar esta capacitancia con el área catalítica. Basados es estos estudios se procedió al cálculo del área catalítica para los materiales estudiados, mediante la capacitancia límite y un factor de proporcionalidad de 0.196 mF/cm².

2.3. Caracterización física

La morfología de los materiales y las diferentes proporciones atómicas se estudió mediante las siguientes técnicas físicas:

- 6) Difracción de Rayos X (DRX): La prueba se realizó en el Laboratorio de Materiales del CINVESTAV, en un difractómetro Siemmens 5000, utilizando una radiación Cu kα de 0.15406 nm, con un barrido de 0.02° cada 3 segundos. Con esta prueba se obtuvieron los parámetros de la red cristalina, los elementos presentes en el catalizador y sus compuestos así como el tamaño promedio de partícula mediante la ecuación de Debye-Sherrer.
- 7) Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y análisis Elemental por Dispersión de Rayos-X (EDX): La prueba se llevó a cabo en un microscopio electrónico Jeol JSM-6360 LV a 20 KeV, con módulo EDX de Oxford Instruments. Las muestras se colocaron en un portaobjetos metálico de 1.2 cm de diámetro, cubierto con una película auto adherente de cobre sobre la cual se dispersó el catalizador de forma homogénea. Con estas muestras se realizó una imagen de la superficie del
material y un mapeo del platino y el molibdeno presentes. Se efectuó un análisis elemental de los catalizadores previamente calcinados a 400°C por 6 horas para oxidar el carbón, con el fin de determinar si la proporción molar de cada material corresponde a la propuesta.

3.1. Pruebas físicas

3.1.1. Difracción de Rayos X

Los resultados de DRX se muestran en la figura 3-1. Para la muestra de platino sobre carbono (Pt/C) se observan los picos típicos del platino siendo el pico correspondiente a la fase (111) en 2θ = 39.7, la fase (200) se encuentra en 2θ =46.2, la fase (220) corresponde al pico en 2θ =67.45 y un pequeño pico en 2θ =85.7 que pertenece al Pt (222) (tarjeta de datos de difracción de polvos (PDF) No. 04-0802,).

El molibdeno sobre carbón (Mo/C) no muestra picos claros en la difractograma. Sin embargo, se confirma la presencia de óxidos de índices estequiométricos similares. El MoO₃ se presenta en los picos correspondientes a 20 igual a 25.7, 29.3, 35.4, 45.2, 48.9, 49.9, 55.9, y 57.8 (tarjeta 21-0569). El Mo₉O₂₆ se puede encontrar en 11.47, 59.4, 60.7, 61.5 y 68.8 (tarjeta 05-0441). El Mo₄O₁₁ aparece en 19.6, 22.14, 28.6, 44.37 y 56.9 (tarjeta 05-0337). Para este difractograma también se encuentran picos correspondientes al heptamolibdato de amonio en 20 9.61, 12.37, 18.5, 24.7, 27, 30.3, 37.77 y 42.83 (tarjeta 18-0117).

Todos materiales PtMo/C presentan los mismos picos con diferentes intensidades. Las líneas de difracción en 20 15.4, 30, 40.8, 45, 48, 52.5, 55 y 68.6 corresponden al Mo_9O_{26} (tarjeta 05-0441). El MoO₂ tiene dos bandas significativas en 17.9 y 36.4 (tarjeta 32-0671) y el MoO₃ se presenta en 25.8, 61.67 y 65.5 (tarjeta 21-0569). El platino se presenta en las mismas líneas que el material Pt/C. La intensidad de estos picos disminuye con la proporción nominal de platino de cada material.

Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por otros investigadores, donde han sintetizado materiales PtMo/C para los cuales el análisis DRX muestra óxidos de diferentes índices estequiométricos. Ordóñez y colaboradores [30] utilizaron un método de síntesis por medio de carbonilos. Sus difractogramas muestran presencia de MoO₃ y MoO₂ en líneas de difracción en 15 < 2 θ < 38 con intensidades bajas. Los picos son más evidentes en el material Pt4Mo1/C. No hay presencia significativa de líneas de Mo en 2 θ > 40. Por otro lado, Santiago y colaboradores [22], utilizando el mismo método de síntesis que el usado en el presente trabajo, no pudieron observar líneas de difracción

correspondientes a óxidos de molibdeno, concluyendo que éstos eran amorfos y muy dispersos.



DRX

Fig. 3-1 Análisis DRX

29

El análisis DRX también permite calcular el tamaño promedio de la cristalita del Pt (111) de acuerdo a la ecuación de Debye-Scherrer, a media altura del pico correspondiente, así como el parámetro de red (*a*) mediante la Ley de Bragg. El detalle de estos cálculos se puede consultar en el Anexo 2. Los resultados se presentan en la tabla 3-1. Se observa que el diámetro de cristalito de los materiales sintetizados está entre 3.38 (Pt/C) y 5.63 nm (Pt3Mo1/C), esto es un 166% del tamaño del material más pequeño. Los materiales Pt7Mo3/C y Pt1Mo1/C tuvieron tamaños de 5.09 y 4.67 nm respectivamente, un 150.6 y 138% mayores que el material Pt/C.

3.1.2. Resultados SEM y EDX

La microscopía electrónica de barrido y el análisis EDX fueron utilizados para determinar la proporción de cada elemento presente en cada muestra.

Debido a que el contenido de metal es bajo comparado con la cantidad de carbón para cada muestra fue necesario un método indirecto para esta prueba. La determinación de la proporción entre metales se realizó en dos pasos, primero se pesó una muestra de 10 mg de la muestra que fue calcinada a 400°C por 6 horas para perder el carbón. Seguidamente se pesó el residuo de la muestra, que resultó ser cercano a 2 mg, comprobando que la suma de los pesos metálicos fue el 20% del peso. El residuo se analizó mediante la técnica SEM-EDX para determinar la proporción de cada metal, tomando 5 puntos arbitrarios de la muestra para el análisis. La proporción encontrada fue cercana a lo esperado. En la tabla 3-1 se muestran los resultados junto con los de DRX.

Material	Relación molar	% de metales	Proporción EDX	Tamaño promedio de cristalito (nm)	Parámetro de red <i>a</i> (Å)
Pt/C	1:0	100:0	0.9:0	3.38	3.928
Pt3Mo1/C	3:1	75:25	2.9 : 1.1	5.63	3.919
Pt7Mo3/C	7:3	70:30	6.5 : 3.5	5.09	3.919
Pt1Mo1/C	1:1	50:50	0.8 : 1.2	4.67	3.919
Mo/C	0:1	0:100	0.9:0	N/A	N/A

Tabla 3-1 Resumen de proporciones metal-metal del análisis EDX y tamaño promedio de
cristalito

3.2. Pruebas electroquímicas

3.2.1. Voltamperometría cíclica

Voltamperograma de Pt/C en H₂SO₄

El voltamperograma de platino sobre carbón muestra el patrón característico de la oxidación de Pt en medio ácido (figura 3.2). En el rango de potencial de 0 a 0.18 V se observan tres picos que corresponden a la desorción de protones adsorbidos sobre el platino; desorción débil sobre Pt (110) a 0.04 V, intermedia sobre Pt (100) a 0.12 V y fuerte sobre Pt (111) a 0.18 V [31]. A partir de 0.55 V se observa la formación de hidróxidos de Pt que posteriormente se convierten en óxidos de Pt 2+.

$$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt(OH) + H^+ + e^-$$
$$Pt(OH) \leftrightarrow Pt(O) + H^+ + e^-$$

y óxidos de Pt (4+) a altos potenciales [33]

$$Pt(OH) + H_2O \leftrightarrow Pt(OH)_2 + H^+ + e^-$$
$$Pt(OH)_2 + 2H O \leftrightarrow Pt(OH)_4 + 2H^+ + 2e^-$$

En el barrido de regreso el Pt se reduce de Pt 4+ a Pt 2+ y Pt 0 a partir de los 0.9 con un máximo en 0.7. A bajos potenciales menores de 0.13 V se observa la adsorción fuerte y media de especies H⁺ sobre el platino y por último, cerca de 0.0 V se observa la evolución de hidrógeno [31].

Cuando el material es soportado en carbón, se observa una región entre 0.3 y 0.7 V en la que los grupos funcionales del soporte interactúan con el agua, produciendo una pequeña corriente en la región entre la zona de desorción de protones y la zona de oxidación del Pt [33].

La figura 3-2 muestra el voltamperograma con las diferentes regiones.



Fig. 3-2 VC de Pt/C en $\rm H_2SO_4$ 0.5 M, de 0 a 1.5 V vs ERH a una velocidad de barrido de 100 mV/S

3.2.2. Resultados de adsorción-oxidación de CO

Para el cálculo del área catalítica de cada material estudiado se empleó al técnica de adsorción-oxidación de CO (CO stripping). El CO se adsorbe fuertemente sobre los sitios de platino, de forma que la corriente producida por la oxidación de esta molécula es proporcional a la cantidad de sitios activos en un catalizador basado en platino. La adsorción de una monocapa de CO ocurre con una carga típica de 420 μ C/cm², por lo que utilizando este dato se puede determinar el área activa a partir de la carga total de adsorpción del CO [29].

En la figura 3-3 se muestra el detalle de los dos voltemperogramas de cada material.



Fig. 3-3 VC para el cálculo de área catalítica activa. a) Pt/C b) Pt3Mo1/C c) Pt7Mo3/C d) Pt1Mo1/C

El material Pt/C muestra dos picos de oxidación de CO, el primero de CO 0.32 a 0.0.52 V y el segundo de 0.61 a 0.82 V. La diferencia de áreas bajo la curva es de 29.72 μ CV/s, por lo que el área catalítica calculada es de 2.83 m²/g. El material Pt3Mo1/C tiene un pico de 0.27 a 0.37 V y otro de 0.49 a 0.83 V, con una diferencia de áreas de 13.42 μ CV/s y un área activa de 1.27 m²/g. El material Pt7Mo3/C tiene dos picos, de 0.25 a 0.41 y de 0.45 a 0.81, con una diferencia de áreas de 9.15 μ CV/s y un área activa de 0.87 m²/g. El material Pt1Mo1/C presenta un pico de oxidación de CO que comienza en 0.52 V y termina en 0.84, con una diferencia de área de 14.7 μ CV/s y un área activa de 1.48 m²/g.

Los resultados del cálculo del área catalítica se encuentran resumidos en la tabla 3-2.

Material	Relación molar	% de cada metal	Área activa m²/gr cat
Pt/C	1:0	100:0	2.83
Pt3Mo1/C	3:1	75:25	1.27
Pt7Mo3/C	7:3	70:30	0.87
Pt1Mo1/C	1:1	50:50	1.48
Mo/C	0:1	0:100	0.0

Tabla 3-2 Área catalítica de cada material

Los resultados muestran que el área catalítica varía con la carga de platino, como era esperado, sin embargo, esta relación no es lineal ya que la proporción entre carga de platino y área catalítica no es igual para todos los materiales. Esto se puede deber a que la densidad de sitios activos depende de las condiciones de síntesis del material y también del tamaño de partícula logrado.

3.2.3. Electroxidación de etanol

Voltamperograma de electroxidación de etanol

El voltamperograma de electroxidación de etanol en medio ácido presenta tres picos característicos, correspondientes a tres diferentes reacciones de oxidación, como fue descrito por Lamy y colaboradores [4].

El primer pico en el barrido ascendente corresponde a la oxidación de etanol hacia acetaldehído, empezando en 0.4 V vs ERH con un máximo en 0.9 V (pico A). En esta reacción se intercambian 2 electrones [4].

$$CH_3 - CH_2OH + Pt \rightarrow Pt(CH_3-CH-OH)_{ads} + H^+ + e^-$$

$$Pt(CH_3$$
-CH-OH)_{ads} + $H_2O \rightarrow Pt$ + CH_3 --CHO + H^+ + e^-

Posteriormente ocurre una disminución en la corriente de oxidación conforme la superficie de platino se cubre de especies OH⁻ en la oxidación de Pt 0 a Pt 2+. En la oxidación de Pt 2+ a Pt 4+, alrededor de 1.0 V, comienza el segundo pico (B) [32].

El segundo pico (B) corresponde a la oxidación de etanol hacia ácido acético. Comienza en 1.0 V con un máximo en 1.2 y termina en la evolución de oxígeno a partir de 1.3 V. Esta reacción produce 4 electrones, por lo que el área bajo la curva de este pico es mayor que la del pico A [10].

$$CH_3 - CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3 - COOH + 4H^+ + 4e^-$$

Para esta reacción es necesaria la presencia de grupos OH^- provenientes de la activación del agua, que forman especies $Pt(OH)_2$ [33].



$$Pt(CH_3 - CH_2OH)_{ads} + Pt(OH)_4 \rightarrow 2Pt + CH_3 - COOH + 2H^+ + 2e^-$$

Fig. 3-4 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol 1M sobre Pt/C en H2SO4 0.5 M a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En el barrido de regreso se observa un pico que comienza en 0.8 V con un máximo en 0.65 V (pico C). Este pico es causado por especies adsorbidas que son oxidadas al comenzar la reducción del platino a Pt 0 (Figura 3-3).

Estos picos pueden presentar corrimientos en el potencial o diferencias en amplitud de acuerdo a la naturaleza del material catalítico empleado.

Las pruebas de VC en los materiales sintetizados se llevaron a cabo a 3 diferentes velocidades de barrido, con el fin de observar diferencias en las reacciones de electrodo que pudieran estar enmascaradas por otros procesos farádicos producidos al mismo potencial. Las velocidades seleccionadas fueron 100, 50 y 10 mV/s.

Las voltamperometrías efectuadas a 100 y 50 mV/s muestran los tres picos característicos de la oxidación de etanol sobre platino sobre una línea de tendencia que corresponde a la corriente de carga de la doble capa capacitiva [28]. En las figuras 3-5 y 3-6 se observa que esta línea disminuye con la velocidad de barrido.



Fig. 3-5 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol para las 4 muestras con actividad catalítica a 100 mV/s



Fig. 3-6 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol para las 4 muestras con actividad catalítica a 50 mV/s

La figura 3-7 muestra las VC de oxidación de etanol de los materiales sintetizados a una velocidad de barrido de 10 mV/s para poder observar las reacciones que ocurren con menor velocidad. Para fines de comparación se ha normalizado la corriente de cada VC a la cantidad estimada de Pt en cada material en las tres gráficas.



Fig. 3-7 Voltamperometría cíclica de electroxidación de etanol a 10 mV/s sobre las 4 muestras con actividad catalítica.

En la tabla 3-3 se muestra el condensado de datos obtenidos de las VC de los distintos materiales a 10 mV/s con corrientes normalizadas a carga de Pt en mg. Se puede observar que el material Pt7Mo3/C tiene una corriente máxima mayor a las de los otros materiales estudiados en los picos A, B y C. La carga transferida en Coulombs también es mayor para los tres picos y el potencial de inicio de cada uno es menor que en los demás materiales, sin embargo la corriente máxima se alcanza a un potencial mayor que en los demás materiales para los tres picos. El segundo mejor desempeño lo presenta el material Pt/C seguido del Pt3Mo1/C y por último el Pt1Mo1/C. El material Mo/C no mostró actividad catalítica para oxidar el etanol.

	I	Pico A			Pico B			Pico C	
REL	i _{max}	Einicio	Q	i _{max}	E _{inicio}	Q	i _{max}	Einicio	Q
	(mA/mgPt)	(V)	(µC/mgPt)	(mA/mgPt)	(V)	(µC/mgPt)	(mA/mgPt)	(V)	(µC/mgPt)
1:0	75.04	0.54	2.37	78.58	1.01	2.87	53.37	0.83	0.909
3:1	33.66	0.58	1.06	40.89	1.04	1.52	40.14	0.73	0.363
7:3	92.99	0.49	2.97	97.73	1.06	3.53	182.8	0.75	0.998
1:1	26.52	0.59	0.687	29.28	1.00	1.00	25.7	0.72	0.365

Tabla 3-3 Resultados de VC normalizados a mg de Pt

En los resultados publicados por Dos Anjos [20], Levedeva [23] y Ordóñez [30] las relaciones molares Pt:Mo propuestas por estos autores como las que mejor incrementan la actividad catalítica son 80%:20%, 60:40 y 4:1 respectivamente. Comparando los materiales probados en este estudio con los antes mencionados se puede ver que la relación molar 7:3 (70%:30%) tiene un mejor desempeño que la relación 3:1 (75%:25%) que es más cercana a los valores propuestos como más eficientes por los autores mencionados. Los resultados obtenidos del material Pt3Mo1/C y Pt7Mo3/C presentan una gran diferencia, que puede estar relacionada con la diferencia en el tamaño de cristalito.

Las gráficas normalizadas a área activa presentan un comportamiento muy similar a las normalizadas a carga de platino. El mejor comportamiento sigue siendo el del material Pt7Mo3/C, el segundo mejor desempeño lo presenta el material Pt/C, seguido por el Pt3Mo1/C y por último el Pt1Mo1/C. La diferencia entre el primer material y el segundo es mayor que en las gráficas normalizadas a carga de platino, posiblemente debido a que la carga nominal de platino no es proporcional a la actividad del material. Ver tabla 3-4.

		Pico A			Pico B			Pico C	
REL	i _{max}	E _{inicio}	Q	i _{max}	E _{inicio}	Q	i _{max}	E _{inicio}	Q
	(mA/cm ²)	(V)	(µC/cm ²)	(mA/cm ²)	(V)	(µC/cm ²)	(mA/cm ²)	(V)	(µC/cm ²)
1:0	0.53	0.55	16.5	0.55	1.01	20.2	0.34	0.83	6.47
3:1	0.4	0.57	12.3	0.45	1.05	16.7	0.51	0.78	5.01
7:3	1.72	0.49	56.9	1.85	1.06	63.1	3.46	0.75	18.0
1:1	1.02	0.58	24.0	1.12	1.00	34.0	0.98	0.77	14.0

Tabla 3-4 Resultados de VC normalizados de área activa

La tabla 3-4 resume los parámetros eléctricos medidos de las voltamperometrías cíclicas efectuados a las muestras a 10 mV/S.

En la figura 3-6 se muestran las VC de electroxidación de etanol de los 4 materiales sintetizados. Se observa un desempeño muy diferente del material Pt1Mo1/C.



Fig. 3-8 VC de electo oxidación de etanol a 10 mV/s de los materiales preparados normalizadas a área catalítica.

3.2.4. Resultados de voltamperometría de estado estacionario

Los resultados de la voltamperometría de estado estacionario muestran los procesos farádicos evitando la influencia de corrientes de carga de doble capa capacitiva y

procesos de transferencia de masa. En esta técnica se efectúa una cronopotenciometría a diferentes potenciales en la ventana de estudio, posteriormente se toma el valor de la corriente cuando ésta ha dejado de seguir el modelo de la ecuación de Cottrell [28]:

$$I = -\frac{nFD^{1/2}C_o^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Se toma el valor de la corriente cuando ésta se separa del modelo el modelo $t^{-1/2}$ y se grafica contra el potencial de estudio, obteniéndose una voltamperometría lineal del sistema en estado cuasi estacionario. Para este sistema, el tiempo de relajación se obtuvo después de *t* = 6 s.

En la figura 3-9 se muestra el comportamiento de los diferentes materiales con el inicio de reacción. El recuadro muestra la ventana de potencial completa, de 0.4 a 1.4 V vs ERH, indicando las corrientes máximas para cada muestra.



Fig. 3-9- Voltamperometría de estado estacionario.

Nuevamente el catalizador Pt7Mo3/C tiene un desempeño sobresaliente en corriente máxima de 0.65 mA/cm², seguido del material Pt3Mo1/C con 0.30 mA/cm², posteriormente el Pt/C de 0.27 mA/cm² y por último el Pt1Mo1/C con 0.16 mA/cm². Estos resultado eran esperados debido a la similitud en tamaño de partícula y área activa de los materiales Pt3Mo1/C y Pt7Mo3/C, sin embargo, el inicio de reacción del material Pt/C es más rápido que el del material Pt3Mo1/C aunque con una pendiente menos pronunciada. A este respecto, la labor promotora del Mo se puede manifestar en una actividad catalítica mayor con menos platino, cuando estos se encuentran en una cierta proporción. Cuando la cantidad de Mo es mayor a esta proporción la actividad decae, como se observa en el desempeño del material Pt1Mo1/C. Nuevamente, se ve una diferencia en desempeño para las muestras con 70 y 75% de Pt.

3.2.5. Resultados de EIS

Mediante EIS se comparó la actividad de los catalizadores al calcular la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Las espectroscopías fueron realizadas a potenciales entre 0.4 y 0.9 V vs ERH para observar posibles cambios en la superficie catalítica debido a la oxidación de platino y de otras especies (figura 3-9). Cada material mostró semicírculos con diámetros que disminuyen con el aumento de potencial en un rango de 0.4 a 0.6. Para potenciales en un rango de de 0.7 a 1.2 V se observan formas diferentes al semicírculo. Esto se debe al cambio en la naturaleza de la superficie activa, que cambia los parámetros eléctricos de la interfaz. Este comportamiento se observó para todos los materiales estudiados a los mismos potenciales.

Al realizar el estudio en solución de trabajo (figura 3-11) se observa que los cambios en la superficie activa presentes en un rango de 0.7 a 1.0 V no permiten el cálculo de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) ya que no existe un semicírculo definido. Con el fin de que estos cambios no influyeran en el estudio de electroxidación se decidió tomar los datos a un potencial de 0.4 V, ya que a este potencial el semicírculo está definido y es posterior al inicio de reacción de electroxidación de etanol [34].

Capítulo 3 Resultados y Discusión



3-10 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de Pt/C en electrolito soporte



Fig. 3-11 EIS a diferentes potenciales en Pt/C en medio de trabajo

El material Mo/C (figura 3-12) no mostró actividad catalítica para oxidar el etanol, como era esperado. Las gráficas de EIS a diferentes potenciales muestran actividad electroquímica muy baja, con una resistencia a la transferencia un orden de magnitud mayor que para los casos anteriores. Esto se relaciona con baja actividad electroquímica que puede deberse a la oxidación de los grupos funcionales del Vulcan XC72, en

potenciales desde 0.5 hasta 0.7 V. A partir de 1.2 V se observa actividad electroquímica debido a la corrosión del carbón y la evolución de oxígeno.



Fig. 3-12 EIS del material Mo/C

Para los materiales PtMo/C se puede observar que el diámetro del semicírculo de impedancia es más amplio a potenciales menores a 0.7 V y más cerrado a potenciales mayores de 1 V (fig. 3-13), indicando un cambio en la resistencia a la transferencia de carga, y como consecuencia a la densidad de corriente de intercambio [27]. Esto concuerda con lo propuesto por Viger y colaboradores [3], que a potenciales entre 0.4 y 0.8 V el etanol se oxida hacia acetaldehído transfiriendo 2 electrones y que a potenciales mayores de 0.8 V se transfieren 4 electrones debido a la oxidación hacia ácido acético. La cantidad de electrones transferida aumenta la corriente al mismo potencial, con lo que se tiene un cambio en resistencia a la transferencia de carga. En la figura 3-13 se muestra el análisis EIS de los materiales PtMo/C estudiados en la ventana de potencial de 0.4 a 1.4 V. Las curvas y el orden de magnitud de las impedancias están similares al caso del Pt/C.



Fig. 3-13 Gráficas de EIS a) Pt3Mo1/C b) Pt7Mo3/C c) Pt1Mo1/C

Para comparar la actividad electroquímica de los materiales se estudiaron las gráficas a 0.4 V se calcularon las resistencias a la transferencia de carga (R_{ct}). Para el cálculo de los componentes del circuito eléctrico equivalente se utilizó la herramienta de análisis "Electrochemical Circle Fit" del software Nova 1.4. Esta herramienta ajusta los datos de un circuito equivalente que consta de una resistencia en serie, que representa la resistencia sin compensar del sistema (R_S), con un arreglo paralelo de un elemento de fase constante (*CPE*) y una resistencia a la transferencia de carga (R_{cT}). Este circuito se muestra en la figura 3-14 [35].



Fig. 3-14 Circuito equivalente del Electrochemical Circle Fit

La resistencia sin compensar representa las pérdidas óhmicas de los conductores, electrolito y electrodos. El elemento de fase constante puede representar un capacitor, una resistencia o un inductor, según el valor del exponente n sea 1, 0 o -1. El factor q representa un parámetro de proporcionalidad, que indica el valor en las unidades correspondientes del elemento [27].

$$Z_{CPE} = q^{-1} (j\omega)^{-n}$$



La figura 3-15 es una comparación de las gráficas EIS en el potencial estudiado.

Fig. 3-15 Gráficas EIS de los 4 materiales a 0.4 V vs ERH en solución de trabajo

La amplitud del semicírculo descrito por los materiales a 0.4 V es indicativo de la actividad de cada uno. El diámetro del semicírculo corresponde a la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}), que es inversamente proporcional a la corriente de intercambio, de acuerdo con la ley de Faraday [27]:

$$R_{CT} = \frac{RT}{nFi_0}$$

En la tabla 3-4 se resumen los datos del circuito eléctrico equivalente a 0.4 V. Se observa que la R_{ct} es menor en el material Pt7Mo3/C, seguido del material Pt/C, luego Pt3Mo1/C y por último el material Pt1Mo1/C.

Tabla 3-5 Resumen de datos calculados a partir de las gráficas EIS a 0.4 V

Mat	<i>R</i> _{ct} (Ω)	<i>R</i> _s (Ω)	CPE (mF)	N
Pt/C	706.09	6.53	10.023	0.999
Pt3Mo1/C	965.58	6.41	10.263	0.999
Pt7Mo3/C	689.15	8.59	11.442	0.999
Pt1Mo1/C	2484.1	14.64	0.640	0.991

Se observa que el CPE representa una capacitancia casi perfecta (*n*=1) en todos los casos, siendo la capacitancia de la doble capa.

El material Pt/C y el material Pt7Mo3/C tienen semicírculos con diámetros similares, mostrando que aún con el 70% del platino se tiene una actividad parecida gracias a la acción promotora del molibdeno

3.2.6. Calculo del área catalítica a partir del análisis EIS

En la tabla 3-5 se presentan los resultados comparados por los obtenidos por la adsorción oxidación de CO. Se puede observar quela variación de los valores obtenidos por ambos métodos es baja (alrededor del 10%). Esta variación posiblemente se deba a que la capacitancia límite no alcanza valores definidos, sino que se ve una disminución de la pendiente sin que ésta llegue a ser cero.

Material	Relación molar	% de cada metal	Área activa por CO m²/gr cat	Área activa por EIS m²/gr cat
Pt/C	1:0	100:0	2.83	N.D.
Pt3Mo1/C	3:1	75:25	1.27	1.19
Pt7Mo3/C	7:3	70:30	0.87	0.77
Pt1Mo1/C	1:1	50:50	1.48	1.28
Mo/C	0:1	0:100	0.0	0.0

Capítulo 4 Discusión general y conclusiones

4.1. Discusión general

Comparando los resultados de las diferentes técnicas de análisis, tanto físicas como electroquímicas, se pueden presentar las siguientes reflexiones.

4.1.1. De las características físicas

Los análisis físicos muestran que el método de síntesis empleado se puede utilizar para obtener materiales PtxMoy/C en una proporción muy cercana a la propuesta. Las proporciones molares según el análisis DRX varía entre 5 y 10%. Esto es notorio al momento del cálculo del área catalítica de los materiales Pt3Mo1/C y Pt7Mo3/C, que tienen proporciones molares propuestas con un 5% de diferencia (0.25 y 0.3 respectivamente) y presentan una diferencia del 18.7% en área catalítica.

En el presente estudio, los materiales Pt3Mo1/C y Pt7Mo3/C presentaron tamaños de partícula 25 y 20% mayores al del material con el menor tamaño (Pt/C). Esta diferencia puede atribuirse en parte a una diferencia del 5% en el tamaño de cristalito, que tiene tamaños de 5.63 nm para el material Pt3Mo1/C y de 5.09 nm para el Pt7Mo3/C.

La máxima altura en la intensidad de los picos de difracción de platino en cada material no cambia proporcionalmente a la carga de platino en cada material. Esto puede deberse a que las fases cristalinas expuestas tienen proporciones diferentes en cada muestras y que puede haber un porcentaje del material total que es amorfo. El análisis DRX no proporcionó indicios de óxidos de platino.

El Molibdeno se encuentra en óxidos con los mismos índices estequimétricos en diferentes muestras con contenido de platino, sin embargo el material de control Mo/C presenta óxidos con otros índices. Esto se podría deber a que el Pt influye en la formación de cierto óxido.

El cálculo de los parámetros de red indica distancias iguales entre los átomos de la red fcc del platino, indicio de que el Mo no tiene influencia en la formación de la red de platino.

Los picos de difracción correspondientes al platino aparecen en los mismos ángulos que en las tarjetas difracción de polvos (PDF), lo que indica que no existen aleaciones Pt-Mo. Esto permite afirmar que la mejora del desempeño en los materiales PtxMoy/C se debe a exclusivamente a la labor promotora de los óxidos del Mo.

4.1.2. Del desempeño electroquímico

Las gráficas de voltamperometría cíclica para los cuatro materiales electroreactivos muestra un corrimiento en el máximo del pico de electroxidación A (formación de acetaldehído) que ocurre a las tres velocidades a las que se efectuó. El material que presenta el máximo a un mayor potencial es el Pt7Mo3/C, seguido del Pt3Mo1/C, Pt/C y Pt1Mo1/C. El corrimiento en el pico va desde 1.03 hasta 0.91 a 100 mV/S y desde 1.0 hasta 0.88 V a 100 mV/s. Este corrimiento no ocurre en la voltamperometría de estado estacionario, donde las cuatro gráficas presentan un pico A con un máximo en 0.81 V, por lo que se concluye que este fenómeno se debe a un efecto de la velocidad de barrido sobre el potencial al que se tiene la corriente.

Las corrientes de electroxidación de etanol de las voltamperometrías cíclicas muestran una mayor densidad de corriente en los materiales Pt/C y Pt7Mo3/C. En este último se tienen mayores picos de corriente en los pico A, B y C. Sin embargo, el potencial de inicio permaneció muy cerca del Pt/C, por lo que concluimos que el Mo tiene una labor promotora en la mejora de la actividad para la electroxidación de etanol, pero no reduce el potencial de inicio. Esto también podría explicar la corriente máxima medida para el punto C, donde se oxidan los intermediarios adsorbidos en el barrido de regreso

Los análisis de EIS confirman los resultados de voltamperometría, al mostrar una resistencia a la transferencia de carga entre 706 y 689 ohms en los materiales Pt/C y Pt7Mo3/C respectivamente. La actividad electroquímica para oxidar etanol es ligeramente mejor en el Pt7Mo3/C con solo el 70% de la carga de platino.

La actividad electroquímica del material Pt7Mo3/C es mejor al del material Pt3Mo1/C, a pesar de que la carga nominal de platino en uno y otro es muy similar (70% y 75%). Las proporciones reales medidas por EDX revelan que el material Pt3Mo1/C tiene menor cantidad nominal de platino que el material Pt7Mo3/C. Esta diferencia también se debe en parte al tamaño promedio de partícula cristalina en el material Pt3Mo1/C que es aproximadamente 5% mayor al cristalito del material Pt7Mo3/C. Sin embargo el área catalítica del primero es 18.7% mayor que la del segundo. La mejora en la actividad se debe a la acción promotora del Mo, que en una proporción cercana al 70% contribuye a la actividad electrocatalítica del platino, y en un porcentaje mayor podría reducirla.

Las pruebas físicas realizadas permiten descartar la posibilidad de la formación de aleaciones Pt-Mo que pudiesen tener mayor energía libre de Gibbs para catalizar la reacción, de manera que la labor promotora del Mo se debe a las características fisicoquímicas de los diferentes óxidos presentes.

Las diferencias en desempeño podrían explicarse por el efecto bifuncional de los óxidos de molibdeno presentes en el material. El hombro presente al inicio del pico A en la voltamperometría cíclica de los materiales es más evidente en la muestra Pt7Mo3/C. Este hombro corresponde a la electro disociación del agua y su adsorción. Si estas moléculas se adsorben sobre los óxidos de molibdeno cercanos a sitios activos de platino, podrían estar proporcionando la energía necesaria para oxidar el etanol más allá del acetaldehído.

Otro factor que podría explicar la labor promotora de los óxidos de molibdeno sería la formación de bronces que incorporaran a su estructura cristalina los protones adsorbidos sobre el platino, liberando el sitio activo para una reacción posterior.

Estudiando las voltamperometrías cíclicas a 10 mV/s y comparando la carga transferida solamente en el pico A, donde la reacción está controlada principalmente por la cinética de la reacción, tomando en cuenta que la concentración inicial de etanol es la misma en cada una de las voltamperometrías, por la ley de Faraday podemos afirmar que la cantidad de electrones involucrados en la reacción mayor en el material Pt7Mo3/C. Esto está soportado por las gráficas de voltamperometría de estado estacionario, donde las corrientes de este mismo material son mayores a las corrientes de las otras muestras en el mismo rango de potencial. De estos razonamientos podemos concluir que las reacciones que definen el pico A en el material Pt7Mo/3 son la oxidación de etanol hacia acetaldehído y adicionalmente suceden reacciones paralelas o sucesivas que producen mas electrones.

4.1.3. Conclusiones

Del presente estudio podemos concluir lo siguiente:

1.- El método de síntesis por ácido fórmico produjo materiales PtxMoy/C con proporciones muy similares a las propuestas.

2.- El tamaño cristalito de Pt (111) obtenido por este método de síntesis varió de 3.38 en el material Pt/C hasta 5.63 en el material Pt3Mo1/C. Esta variación se debe a la incorporación del Mo.

3.- El molibdeno se sintetiza en forma de óxidos de índice estequiométrico MoO_X , donde 2<x<3.

4.- El parámetro de red *a* del Pt varía 0.01 Å entre el material Pt/C y los materiales PtxMoy/C debido a la presencia del molibdeno, sin embargo no se modifica significativamente la estructura cristalina del Pt durante la síntesis.

5.- La actividad electroquímica del material Pt7Mo3/C para la electroxidación de etanol es mejor que la del Pt/C y los demás materiales sintetizados al mostrar mayores densidades de corriente y menores sobrepotenciales de inicio de reacción.

Recomendaciones y perspectivas

En el presente estudio se realizó la caracterización física y electroquímica de los materiales sintetizados por el método de reducción por ácido fórmico. Sin embargo, la determinación de las causas de la mejora en el desempeño catalítico de los materiales probados no pudo ser determinada con exactitud mediante los experimentos realizados.

Para entender mejor la forma en la que los catalizadores anódicos de Pt-Mo mejoran la actividad catalítica para la oxidación de etanol se propone lo siguiente:

- 1. Efectuar un estudio posterior en el que se analicen las concentraciones iniciales del etanol y la naturaleza de los productos estudiando el cambio de sus concentraciones.
- 2. Efectuar un estudio para determinar los factores que pudieran afectar el tamaño de cristalito de platino durante el método de síntesis.
- 3. Determinar si el orden de depósito en la síntesis de materiales afecta de alguna manera la dispersión de la fase activa sobre el soporte.
- 4. Estudiar la reacción *in situ*, para determinar la ruta de la reacción y los productos generados a diferentes potenciales.
- 5. Probar los materiales sintetizados en una celda DEFC.

Bibliografía

1. **ONU.** *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre cambio climático*. Kyoto, Japón : Naciones Unidas, 1998. pág. 4.

2. **Zang, J.** *PEM fuel cell electrocatalysts and catalysts layers,* Springer-Verlag, Londres, 2008. ISBN 978-1-84800935-6.

3. F. Vigier, S. Rousseau, C. Countanceau, J.M. Leger, C. Lamy, Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Topics in catalysis,* 40, 1-4., 2006

4. C. Lamy, E.M. Belgsir, J.M. Leger. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *Applied Electrochemistry*, *31*, 799-809,2001

5. **H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm** Ethanol electroxidation on a carbon-supportes Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields, *Journal of Physical Chemistry B*, *108*, 19413-19424, 2004

6. EG & G Services Parsons Inc. Science Applications International Corporation. *Fuel Cell Handbook*, US Dept. Of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2000.

7. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley & Sons, West Sussex, 2003. ISBN 0-470-84857-X.

8. **V. Metha, J. Smith en** *Fuel Cell Compendium,* D. Thompsett N. Brandon, Elsevier, Kidlington, Oxford, UK, 2005.

9. S.Song, W.Zhou, J. Tian, Rui Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC, *Journal of Power Sources*, *145*, 266-271, 2005

10. **H. Hitmi, E.M Belgsir, J.M Leger, C. Lamy, R.O. Lezna,** A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium, *Electrochemica Acta*, *39*, 407-415, 1994

11.. **S. Camara, T. Iwasita**. Paralell Pathways for Ethanol Oxidation: The Effect of Ethanol Concentration, Journal of Analytical Electrochemistry, *578*, 315-321, 2005

12. **Smith, J.M.** *Ingeniería de la cinética química*, CECSA, México DF 1991. ISBN-0-07-058710-8.

13. **Alonso-Vante, Nicolás**, *Electroquímica y electrocatálisis Vol. Ib.*, e-libro.net, Buenos Aires, 2003. ISBN-1-4135-0104-4.

14. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Sholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-540-74597-6.

15. **Zhang, Yao Jun,** Synthesis and characterization of carbon black supported Pt-Ru alloy as a model catalyst for fuel cells 2004, *Catalysis today, 93-95*, 619-626, 2004

16. **R.G. Freitas, M.C. Santos, R.T.S. Oliveira, L.O.S. Bulhôes, E.C. Pereir,** Methanol and ethanol electroxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method, *Journal of Power Sources, 158,* 164-168, 2006

17. **M. Chen, C.M. Friend, E. Kaxiras,** The chemical nature of surface point defects in MoO3 (010): adsorption of hydrogen and methyl, *Journal of American Chemical Society, 123,* 2224-2230, 2001

18. Adams, S, CDW Superstructures in molybdenum bronzes HxMoO3, *Journal of Solid State, 149*, 75-87, 2000

19. **Z. Ji, A.F. Jalbout, J.Q. Li,** Adsorption and diffusion of OH on Mo modified Pt (111) surface: fisrst principles theory. *Solid state communications, 142*, 148-153, 2007

20. **D.M. Dos Anjos, K.B. Kokoh, J.M. Léger, A.R. De Andrade, P. Olivi**, Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt–Mo bimetallic electrodes in acid medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, *36*, 13491-1397, 2006

21. **R. Smith, G. Rohrer,** The Protonation of MoO3 During the Partial Oxidation of Alcohols, *Journal of Catalysis, 173*, 219-228, 1998

22. E.I Santiago, G.A. Cámara, E.A Ticianelli, CO tolerance on PtMo/C eletrocatalysts prepared by the formic acid method , *Electrochimica Acta, 48*, 3527-3534, 2003

N.P Levedeva, G. J. M. Janssen, On the preparation and stability of bimetallic
 PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells, *Electrochimica acta, 51,* 29-40, 2005

24. L.C. Ordoñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramirez CO oxidation on carbon supported PtMo electrocatalyst:Eeffect of the platinum particle size, *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*, 3147-3153, 2007

25. **A. Oliveira Neto, E.G. Franco, E. Aricó, M. Linardi, E.R. Gonzalez**, Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönnemann's method, *Journal of the European Ceramic Society, 23*, 2987-2992, 2003

26. **Y. Chen,** Room temperature preparation of carbon supported Pt-Ru catalysts, *Journal of Power Sources, 161*, págs. 470-473, 2006

27.**X. Z.Yuan**, Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications, Springer-Verlag London, UK, 2010. ISBN-978-1-84882-845-2.

28. **A.J. Bard, L.R. Faulkner**. Electrochemical Methods, Fundamentals and applications. 2a, *Wyley and sons*, New York, USA 2001, ISBN-0-471-04372-9.

29. **. Easton, E.B y Pickup** An Electrochemical Impedance Spectroscopy study of Fuel Cell electrodes, *Electrochemica Acta, 50,* 2469-2474, 2005

30. L.C Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez Carbon-supported platinummolybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, *Catalysis Today*, *107-108*, 46-52, 2005

31. J. Clavilier, A. Rodes, K.E Achi, M.A. Zamakhchari, Elechtrochemistry on platinum single crystal surfaces in acid media: hydrogen and oxigen adsorption. *J Chim. Phys.* 88, 1291-1337, 1991

32. Hoyos, B., Gonzalez, J. y Sánchez, C, Estudio Sobre la Oxidación Electro-Catalítica de Etanol Sobre Platino en Medio Acido, *Dyna, 136*, 31-40, 2002

33. J.L. Figuereido, M.F. Pereira, M.M. Freitas, J.J. Orfao, Modification of the surface chemistry of activates carbons, *Carbon, 37,* 1379-1389, 1999

34. **S. Gupta, J. Datta,** An investigation on the electro oxidation of ethanol and 2-propanol for appliaction in direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Chemical Science*, *117*, 337-344, 2005

35. B, Eco Chemie V. Nova 1.4 User Manual.

Anexos

Anexo 1.- Cálculo estequiométrico de las sales precursoras

Para calcular las cantidades de sales precursoras necesarias para lograr la relación molar se propuso preparar un gramo de catalizador. La carga metálica en este catalizador es del 20%, por lo que se hicieron los cálculos para 200 mg. De este porcentaje calculamos el peso en gramos, que se convierten a moles de metal. A partir de esta cantidad en moles se calcula la cantidad en moles de sal para posteriormente pasarla a gramos de sal. Los cálculos se presentan en la siguiente tabla

 Tabla A1-1 Cantidades de sal precursora necesarias para obtener la relación molar propuesta

	Pt/C	Pt3Mo1/	Ċ	Pt7Mo3/	C	Pt1Mo1/	Ċ	Mo/C
	Pt	Pt	Мо	Pt	Мо	Pt	Мо	Мо
Peso (%)	100	85.91	14.08	82.59	17.40	67.03	32.96	100
Peso (mgr)	200	171.83	28.16	165.18	34.81	134.06	65.93	0.2
Metal (mmol)	1.025	0.8808	0.2936	0.8464	0.3629	0.0687	0.0687	2.0846
Sal (mmol)	1.025	0.8808	0.41942	0.8464	0.0518	0.0687	0.0042	2.9780
Sal (mgr)	0.4201	360.576	51.824	346.628	64.053	281.331	121.130	0.36804

Anexos

Anexo 2.- Cálculo del tamaño promedio de cristalito y parámetro de red

Los experimentos de difracción de rayos X miden la difracción de un haz monocromático de rayos x que pasa por un sólido. La *ley de Bragg* relaciona el ángulo de choque del haz con la distancia entre los centros del cristal para el cálculo del parámetro de red.

$$d = \frac{n\lambda}{2Sen\theta}$$

Donde: *d* es la distancia entre los planos de la red cristalina, *n* es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Para obtener el parámetro de red, se divide el número *d* entre un factor geométrico que depende de la red cristalina del cristalito y del plano expuesto usado para el análisis. Para el caso de una red FCC el factor geométrico es $\sqrt{3}$. Los parámetros de red calculados se presentan en la tabla A2-1.

La ecuación de *Debye-Scherrer* utiliza los principios de la ley de Bragg para calcular el tamaño de cristalito, mediante los espectros de difracción obtenidos en un análisis DRX y suponiendo partículas esféricas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde: *D* es el diámetro de la partícula, k = es la constante de Scherrer (valor medio = 0.9), λ es la longitud de onda de la radiación, β es el ancho de pico a media onda expresado en radianes y θ es el ángulo entre los planos de dispersión y los rayos incidentes. Los resultados calculados se presentan en la tabla A2-1. λ =Cu $k\alpha$ =1.5406 Å.

Material	θ (°-rad)	β (°-rad)	D (nm)	d (nm)	a (Å)
Pt/C	19.85-0.3464	4-0.0698	3.38	0.2268	3.928
Pt3Mo1/C	19.9-0.3473	2.32-0.0405	5.63	0.2263	3.919
Pt7Mo3/C	19.9-0.3473	2.6-0.0816	5.09	0.2263	3.919
Pt1Mo1/C	19.9-0.3473	4.08-0.0712	4.67	0.2263	3.919
Anexos

Anexo 3.- Lista completa de los valores del circuito equivalente calculado por EIS

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se utilizó para caracterizar el material y obtener algunos parámetros que indican su actividad hacia la electroxidación del etanol. Esta técnica se utilizó a diferentes potenciales para observar el cambio en el comportamiento del material con el sobrepotencial. Los parámetros obtenidos para los diferentes materiales en la ventana de potencial estudiada se presentan en las siguientes tablas.

Tabla A3-1 Valores del circuito equivalente para el material Pt/C

Pt/C	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.4
CPE (mF)	10.02	9.68	6.21	ND	ND	ND	4.39	4.33	3.95	3.63	3.33
Rp (Ω)	706.09	329.75	792.74	ND	ND	ND	126.4	143.44	197.25	217.42	182.43
Rs (Ω)	6.537	8.6282	7.7712	ND	ND	ND	6.8638	7.37	6.3863	6.7548	7.1829

	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.4
CPE (mF)	10.263	10.293	10.524	3.7411	ND	ND	4.7742	4.822	4.6144	4.2262	4.2161
Rp	965.58	504.66	367.52	493.04	ND	ND	243.08	203.07	256.13	346.22	262.54
Rs	6.4154	8.4919	10.457	17.448	ND	ND	5.3728	5.016	5.3329	4.6028	5.1614

Tabla A3-1 Valores del circuito equivalente para el material Pt3Mo1/C

Tabla A3-1 Valores del circuito equivalente para el material Pt7Mo3/C

	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.4
CPE (mF)	11.691	13.009	10.978	ND	ND	ND	5.8631	5.4763	5.4247	4.9501	4.8178
Rp	562.04	259.69	378.78	ND	ND	ND	139.28	135.01	182.25	187.13	154.67
Rs	10.062	10.176	8.4169	ND	ND	ND	7.1886	7.3363	7.4433	8.5	7.53

Tabla A3-1 Valores del circuito equivalente para el material Pt1Mo1/C

	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.4
CPE (mF)	0.7965	1.0204	0.6549	0.3288	0.3346	0.2171	0.8109	1.2089	1.174	1.1586	1.9657
Rp	1998.2	1559.8	2429.9	4840	4755.4	7330.3	1962.7	1316.6	1355.2	1373.7	809.68
Rs	8.297	8.821	8.3054	8.31	8.65	7.73	7.401	8.12	8.71	7.82	8.89