

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



**DEPARTAMENTO DE POSGRADO EN
METALURGIA Y MATERIALES**



TESIS DE DOCTORADO

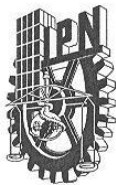
**“Síntesis, Caracterización y Evaluación Electroquímica de
Nanopartículas de Pt y Pd Soportadas en Carbón y Sub-óxidos de Titanio
para el Desarrollo de Catalizadores con Aplicaciones en Celdas de
Combustible”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: DOCTOR EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y MATERIALES**

P R E S E N T A:

M.C.: José Fernando Godínez Salomón

Asesor: Dr. José Manuel Hallen López



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 19 del mes de enero del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACION DE ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTICULAS DE Pt Y Pd SOPORTADAS EN CARBÓN Y SUB-ÓXIDOS DE TITANIO PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES CON APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE”

Presentada por el alumno:

<u>GODÍNEZ</u>	<u>SALOMÓN</u>	<u>JOSÉ FERNANDO</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)

Con registro:

B	0	5	1	7	0	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DR. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZÁLEZ HUERTA

DR. OMAR SOLORZA FERIA



DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
**SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION



CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la ciudad de México, D. F. el día 08 del mes de Febrero del año 2012, el (la) que suscribe José Fernando Godínez Salomón alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro B051708, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de el Dr. José Manuel Hallen López y ceden los derechos del trabajo intitulado “SÍNTEIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE Pt Y Pd SOPORTADAS EN CARBON Y SUB-ÓXIDOS DE TITANIO PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES CON APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación. Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: fernandogodsa@gmail.com y j_hallen@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Fernando Godínez Salomón', is written over a horizontal line.

M. en C. José Fernando Godínez Salomón

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quisiera mostrar mi gratitud y reconocimiento al Dr. José M. Hallen López, por ser mi soporte durante todo este tiempo. Sin su apoyo y sustento económico, no habría podido vivir la experiencia de una bonita estancia de dos años en el Instituto de Química de Strasbourg. A él agradezco todas las vivencias, aprendizaje y experiencia adquirida durante esta etapa de mi formación académica.

De igual forma quisiera dar especial agradecimiento a los doctores: Antoine Bonnefont y Elena Savinova, quienes me dieron la oportunidad de pasar dos años de mi vida trabajando en su laboratorio y quienes tomaron la responsabilidad como mis asesores durante la estancia en Francia.

A la Dra. Elsa Arce le agradezco su apoyo, consejos y tiempo gastado conmigo durante todos estos años. Le agradezco el haberse mostrado como una amiga y siempre haber tenido una palabra amable especialmente en momentos que para mí fueron un tanto difíciles.

De manera personal, agradezco infinitamente al Dr. Omar Solorza la oportunidad de poder trabajar con él este último año. El apoyo incondicional que hasta la fecha me ha mostrado para mí es invaluable; le reitero mi admiración y refrendo mi amistad sincera.

Y bueno, que sería de todo esto sin los amigos. A todos aquellos que en su momento tuve la dicha de conocer, a todos aquellos que siempre me tendieron una mano y fueron partícipes de mi formación, a todos aquellos que siempre han estado conmigo, a todos ustedes, más que agradecimiento les hago un reconocimiento por ser parte de mi vida:

Rocío, Eugenio, Natalya, Octavio, Marco, Luis, Sandra, Nicolás, Luca, Marcia, Fabien, Frank, Michel, Elvia, Mirella, Lenin, Gabriela, Eneida, Domingo, Jean Michel, Luis Martínez, Claude, Abdoulae, Abdou, Ángela, Bashar, Pavel, Maryna, Alexis, Sergey, José Carlos, José Luis, JC, Andrés, Sebastián, Diana, Sergio, Lupe, Omar, Lupita, Fátima.

De manera especial agradezco a mi familia, quienes siempre han estado y seguirán ahí de manera incondicional para hacerme feliz, reconfortarme y hacer mi vida plena. Fernando y Francisca, ustedes son los artífices de todo esto, les agradezco con el alma todo lo que me han dado, sus esfuerzos, así como los consejos que me ha guiado. Valeria, Viviana y mi Valita (Many) no podría olvidarme de ustedes. A mis suegros, Andrés y Hortencia que me han mostrado su cariño y apoyo desde el principio, muchas gracias.

Y finalmente, agradezco mi hermosa esposa que ha sido mi amor, mi compañera de aventuras, quien me ha regalado dos hermosas princesas que son la luz de mi ser (Fernanda e Isabella), gracias cariño por estar siempre conmigo.

INDICE

<i>Lista de figuras</i>	<i>i</i>
<i>Lista de tablas</i>	<i>iv</i>
<i>Resumen</i>	<i>v</i>
<i>Abstrac</i>	<i>vi</i>

Capítulo I

<i>1.0 Introducción</i>	<i>1</i>
<i>1.1 Justificación</i>	<i>5</i>

Capítulo II

<i>2.0 Antecedentes</i>	<i>7</i>
<i>2.1 Celdas de combustible</i>	<i>7</i>
<i>2.1.1 Fundamentos de las celdas de combustible de HCOOH</i>	<i>8</i>
<i>2.1.2 Mecanismo de reacción del HCOOH</i>	<i>9</i>
<i>2.1.3 Resistencia diferencial negativa</i>	<i>10</i>
<i>2.2 Catalizadores comúnmente empleados en la electrooxidación de HCOOH</i>	<i>12</i>
<i>2.2.1 Uso de aleaciones Pt-M como catalizadores en celdas de combustible de HCOOH</i>	<i>12</i>
<i>2.3 Efecto de la estructura cristalográfica y la cinética de oxidación de HCOOH</i>	<i>13</i>
<i>2.4 Efecto del tamaño de partícula en la oxidación de HCOOH</i>	<i>14</i>
<i>2.5 Celdas de combustible alimentadas con H₂</i>	<i>16</i>
<i>2.6 Catalizadores catódicos y sus rendimientos en celdas de combustible (PEMFC's)</i>	<i>18</i>
<i>2.7 Mejoramiento de la actividad catalítica intrínseca de los catalizadores</i> ...	<i>20</i>
<i>2.8 Desarrollo y Mejoramiento de Materiales Soporte</i>	<i>20</i>
<i>2.8.1 El carbón como material soporte</i>	<i>21</i>
<i>2.8.2 Corrosión del carbón</i>	<i>21</i>
<i>2.8.3 Materiales cerámicos</i>	<i>23</i>
<i>2.8.4 Óxidos de titanio</i>	<i>24</i>
<i>2.8.5 Serie Ti_nO_{2n-1} 4 < n < 10</i>	<i>24</i>
<i>2.8.6 Nanotubos de óxidos de titanio</i>	<i>26</i>
<i>2.9 Interacción metal-soporte</i>	<i>27</i>
<i>2.10 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno</i>	<i>29</i>
<i>2.11 Preparación de los catalizadores</i>	<i>34</i>
<i>2.11.1 Síntesis coloidal</i>	<i>34</i>

2.11.1	<i>Síntesis por impregnación</i>	35
Capítulo III		
3.0	<i>Objetivos</i>	36
3.1	<i>Objetivo general</i>	36
3.2	<i>Objetivos particulares</i>	36
Capítulo IV		
4.0	<i>Desarrollo Experimental</i>	38
4.1	<i>Síntesis de coloides</i>	38
4.2	<i>Preparación del material soporte</i>	39
4.3	<i>Síntesis de los catalizadores</i>	41
4.4	<i>Evaluación electroquímica</i>	44
4.4.1	<i>Electrooxidación de ácido fórmico sobre catalizadores de Pt/C_{XC-72}</i>	44
4.4.2	<i>Reducción de O₂ y oxidación de CO sobre catalizadores de Pt y Pd depositados en Ebonex[®] y nanotubos de TiO₂</i>	45
4.5	<i>Instrumentación</i>	49
4.5.1	<i>Microscopio electrónico de transmisión (MET)</i>	49
4.5.2	<i>Difracción de rayos-x (DRX)</i>	49
4.5.3	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS)</i>	49
4.5.4	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	50
4.5.5	<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	50
4.5.6	<i>Determinación de área superficial (BET)</i>	50
4.5.7	<i>Espectroscopía infrarroja (FTIR)</i>	51
4.5.8	<i>Espectroscopía de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)</i>	51
Capítulo V		
5.0	<i>Resultados y discusión: Electrooxidación de Ácido Fórmico sobre Catalizadores de Pt/C XC-72</i>	
5.1	<i>Caracterización electroquímica del material soporte (Au y Au/C_{XC-72})</i>	53
5.2	<i>Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.1 M</i>	54
5.3	<i>Electrooxidación del ácido fórmico</i>	56
5.4	<i>Efecto de la concentración del HCOOH</i>	59
5.5	<i>Resistencia diferencial negativa (RDN)</i>	61
5.6	<i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	65
Capítulo VI		
6.0	<i>Resultados y discusión: Caracterización y Evaluación Electroquímica de Pd sobre Carbón y Ebonex[®]</i>	
6.1	<i>Caracterización fisicoquímica</i>	70
6.1.1	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)</i>	70
6.1.2	<i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	73

6.1.3	<i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</i>	74
6.2	<i>Evaluación electroquímica</i>	74
6.2.1	<i>Optimización de los parámetros experimentales</i>	74
6.2.2	<i>Efecto del carbón</i>	75
6.2.3	<i>Efecto de la carga del catalizador</i>	76
6.2.4	<i>Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M</i>	78
6.2.5	<i>Electrooxidación de monóxido de carbono</i>	80
6.2.6	<i>Efecto del ion espectador durante la oxidación de monóxido de carbono</i>	82
6.2.7	<i>Efecto de la oxidación de CO sobre la estructura superficial de las nanopartículas</i>	84
6.2.8	<i>Reacción de reducción de oxígeno y determinación de los parámetros</i>	85
6.2.9	<i>Efecto del soporte en la estabilización de las nanopartículas</i>	90

Capítulo VII

7.0 Resultados y discusión: Caracterización y Evaluación Electroquímica de Pt sobre Carbón, Ebonex® y TiONT-x (x = O, S, N, C)

7.1	<i>Caracterización fisicoquímica</i>	92
7.1.1	<i>Determinación de la carga específica de Pt</i>	92
7.1.2	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)</i>	93
7.1.3	<i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	99
7.1.4	<i>Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-x (XPS)</i>	103
7.2	<i>Evaluación electroquímica</i>	110
7.2.1	<i>Optimización de los parámetros experimentales</i>	110
7.2.2	<i>Efecto del carbón</i>	111
7.2.3	<i>Efecto de la carga del catalizador</i>	116
7.2.4	<i>Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M</i>	118
7.2.5	<i>Electrooxidación de monóxido de carbono</i>	125
7.2.6	<i>Efecto de la velocidad de barrido sobre la curvas de oxidación de CO</i>	134
7.2.7	<i>Comparación de los potenciales de oxidación de CO sobre Pt/TiOx y Pt/C</i>	136
7.3	<i>Estudio de la oxidación de CO_{ad} por espectroscopía infrarroja</i>	138
7.4	<i>Efecto de la interacción Metal-Soporte</i>	144
7.5	<i>Efecto de la temperatura en la electrooxidación de CO</i>	146
7.6	<i>Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno</i>	150
7.6.1	<i>Ajuste del contenido de carbón y la carga específica del catalizador en la película catalítica</i>	150
7.6.2	<i>Determinación de los parámetros cinéticos</i>	152
7.6.3	<i>Efecto de la temperatura sobre los parámetros cinéticos de reducción de oxígeno</i>	157

<i>Conclusiones</i>	160
<i>Bibliografía</i>	163

LISTA DE FIGURAS

Descripción de la figura

- Figura 2.1.** Esquema general del funcionamiento de una celda de combustible
- Figura 2.2.** Patrón de oscilación galvanostático (3.2 mA) sobre una superficie de Pt policristalino en una solución electrolito de H_2SO_4 0.5 M + HCOOH 1 M.
- Figura 2.3.** Prueba a potencial constante (0.5 V) de una celda de combustible de ácido fórmico utilizando diferentes aleaciones de Pt.
- Figura 2.4.** Curvas potenciodinámicas obtenidas sobre Pt monocristalino (111), (110) y (100).
- Figura 2.5.** Voltamogramas típicos de nanopartículas de Pt soportados en nanofibras de carbón (a-c) en una solución de H_2SO_4 0.5 M + HCOOH 2 M.
- Figura 2.6.** Representación esquemática de la degradación de un catalizador soportado en carbón durante el proceso de operación.
- Figura 2.7.** Representación esquemática de las formas alotrópicas del carbono.
- Figura 2.8.** Comparación de la eficiencia de actividad a 0.7 V obtenidas para Pt/XC-72, Pt/MWNT.
- Figura 2.9.** Curvas potenciodinámicas de los soportes Ti_4O_7 y carbón Vulcan XC-72 en una configuración de mono-celda de PEMFC bajo flujo de N_2 .
- Figura 2.10.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de TiONT (a), PtNi/TiONT (b), PtNi/TiONT aleado a 400 °C durante 10 min. en gas H_2 .
- Figura 2.11.** Representación esquemática de los diferentes proceso envueltos en la catálisis heterogénea.
- Figura 2.12.** Representación de Koutecky-Levich para la reacción de reducción de oxígeno sobre Pt/Vulcan.
- Figura 2.13.** Representación esquemática de las pendientes de Tafel.
- Figura 2.14.** Esquema de síntesis de una nanopartícula de Au soluble en agua, estabilizada por 11-mercaptoundecanosulfonato de sodio y ligantes octanotiol.
- Figura 4.1.** Representación esquemática de la celda electroquímica de tres compartimientos.
- Figura 5.1.** Voltamperometría cíclica en estado estacionario de un electrodo sólido de Au policristalino (a) y una película de carbón vulcan XC-72 depositada sobre el electrodo de Au.
- Figura 5.2.** Voltamogramas de los catalizadores de Pt soportados en carbón vulcan XC-72.
- Figura 5.3.** Voltamogramas en estado cuasi-estacionario del catalizador 30% Pt/C en una solución de H_2SO_4 0.1 M + HCOOH 1.0 M a 10 mV/s.
- Figura 5.4.** Comparación de las densidades de corriente específica de oxidación de HCOOH a 0.6 V durante el barrido anódico.
- Figura 5.5.** Resumen de los voltamogramas en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M a diferentes concentraciones.
- Figura 5.6.** Resumen de los diagramas de Bode y Nyquist para los catalizadores de Pt con diferentes cargas (5-60% w/w) en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M con diferentes concentraciones de HCOOH (1-0.01 M).
- Figura 5.7.** Modelo esquemático de la adsorción de HCOO_{ad} sobre una partícula pequeña, a diferentes concentraciones de HCOOH .
- Figura 5.8.** Modelo esquemático de la adsorción de HCOO_{ad} sobre una partícula grande, a diferentes concentraciones de HCOOH 1.0.
- Figura 5.9.** Diagramas de Nyquist y de Fase para la serie de catalizadores 5-60% Pt/C (1.5-4.2 nm), en una solución de H_2SO_4 0.1 M + HCOOH 1.0 M.
- Figura 6.1.** Imagen de microscopía del coloide de Pd.
- Figura 6.2.** Imagen de MET e histograma de distribución del tamaño de partícula y patrones de difracción de los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.96 % Pd/E-A.
- Figura 6.3.** Patrones de difracción de rayos-x del coloide de Pd precursor y el catalizador 11.1% Pd/C después del tratamiento térmico para la remoción de la capa orgánica de los coloides.
- Figura 6.4.** Imágenes de MAB del catalizador 1.96% Pd/E-A en la modalidad de electrones secundarios y retrodispersados.

- Figura 6.5.** Representación esquemática de la película del catalizador 1.95% Pd/E-A en ausencia y presencia de carbón vulcan como contacto intra-partícula.
- Figura 6.6.** Efecto del porcentaje de carbón en el área superficial específica del catalizador.
- Figura 6.7.** Optimización de la carga del catalizador en la preparación del electrodo de trabajo.
- Figura 6.8.** Voltamogramas a diferentes potenciales de inversión (0.7-1.2 V/RHE) para los catalizadores 11.1% Pd/C sintetizado con el método coloidal (a), y 1.9% Pd/E-A sintetizado con el método de adsorción.
- Figura 6.9.** Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO, para los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A.
- Figura 6.10.** Frecuencia de renovación superficial en H₂SO₄ y HClO₄ para los catalizadores de Pd soportados en carbón y Ebonex® calculado a partir de los CV de oxidación de CO.
- Figura 6.11.** Evolución de los voltamogramas antes y después de la oxidación de CO para los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A.
- Figura 6.12.** Curvas de polarización para el catalizador 11.1% Pd/C con diferentes cargas específicas del catalizador, en una solución H₂SO₄ 0.5 M, velocidad de barrido de 20 mV/s a 1000 rpm de rotación.
- Figura 6.13.** Curvas de polarización para el catalizador 1.95% Pd/E-A optimizado a 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$, a diferentes velocidades de rotación (600-2500 rpm), en una solución H₂SO₄ 0.5 M, velocidad de barrido de 20 mV/s.
- Figura 6.14.** Graficas de Tafel para 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A-10%C y comparación de la actividad específica y actividad específica de masa.
- Figura 6.15.** Voltamogramas de los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A-10%C en H₂SO₄ 0.5 M, antes y después de las pruebas electroquímicas de CV, oxidación de CO y reducción de O₂.
- Figura 7.1.** Micrografía del coloide de Pt y distribución del tamaño promedio de partícula.
- Figura 7.2.** Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución y distribución del tamaño promedio de las partículas de los catalizadores 9.3% Pt/C (a) y 8% Pt/TiONT-Col (b), sintetizados mediante la técnica coloidal.
- Figura 7.3.** Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución y distribución del tamaño promedio de las partículas de los catalizadores 2.3% Pt/E-I y 3.6% Pt/TiONT-I, antes (a y b) y después del sinterizado en H₂ a 350 °C durante 4 h (c y d).
- Figura 7.4.** Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución de los catalizadores de Pt soportados en Ebonex® y nanotubos de TiO₂ dopados y no-dopados.
- Figura 7.5.** Patrones de difracción de rayos-x para los coloides de Pt precursores y el catalizador 9.3% Pt/C después del tratamiento térmico para la remoción de la capa orgánica de los coloides.
- Figura 7.6.** Patrones de difracción de los diferentes soportes cerámicos derivados del TiO₂ utilizados en la preparación de los catalizadores utilizados en este estudio.
- Figura 7.7.** Patrones de difracción de rayos-x de los diferentes catalizadores de Pt soportados en Ebonex® y nanotubos de TiO₂ dopados y no dopados.
- Figura 7.8.** Espectros de XPS del catalizador 9.3% Pt/C sintetizado usando el método coloidal.
- Figura 7.9.** Espectros de XPS del catalizador 0.36% Pt/E-A sintetizado utilizando el método de adsorción.
- Figura 7.10.** Espectros de XPS de los orbitales C-1s, Ti-2p y Pt-4f de las nanopartículas de Pt soportadas sobre TiONT-*x* mediante el método de adsorción.
- Figura 7.11.** Curvas potenciodinámicas de los catalizadores de Pt soportados en Ebonex® (a y c), así como TiONT (b y d), con diferentes cargas de carbón en una solución electrolito de H₂SO₄ 0.5 M a 20 mV/s.
- Figura 7.12.** Relación de las cargas de reducción de óxidos y H_{upd} en función del porcentaje de carbón en la tinta de los catalizadores.
- Figura 7.13.** Area superficial específica determinada por la carga de oxidación de CO_{ad} vs porcentaje de carbón (w/w).
- Figura 7.14.** Imagenes de microscopía electronica de barrido en modo de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b), para el catalizador 2.3% Pt/E-I + 17% C.

- Figura 7.15.** Factor de rugosidad (r_f) calculado a partir de la carga de oxidación de CO y su dependencia con la carga de Pt sobre el electrodo.
- Figura 7.16.** Curvas potenciodinámicas en estado estacionario del Ptpc (a) y el catalizador 9.3% Pt/C (b), en una solución de H₂SO₄ 0.5 M purgado con N₂. Velocidad de barrido de 20 mV/s.
- Figura 7.17.** Curvas potenciodinámicas en estado estacionario de las nanopartículas de Pt de los catalizadores: 2.3% Pt/E-I + 30% C (a), TiONT, 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C (b) y 20% Pt/TiONT-N-I + 20% C (c), sintetizados por el método de *impregnación*, en una solución de H₂SO₄ 0.5 M purgado con N₂.
- Figura 7.18.** Curvas potenciodinámicas en estado estacionario de los catalizadores 0.36% Pt/E-A + 22% C (a), 19% Pt/TiONT-A + 37% C (b), 3.2% Pt/TiONT-N-A + 37% C (c), 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C (d) y 13.1% Pt/TiONT-S-A + 37% C (e), sintetizados con el método de *adsorción*, en una solución de H₂SO₄ 0.5 M purgado con N₂.
- Figura 7.19.** Diferencia de los potenciales de oxidación de hidrógeno sobre los planos cristalográficos (110) y (100) para las nanopartículas soportadas y Ptpc.
- Figura 7.20.** Comparación de los potenciales de reducción de los óxidos superficiales durante el barrido catódico, para los catalizadores utilizados en este trabajo y trabajos reportados anteriormente en la literatura.
- Figura 7.21.** Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO para el catalizador 9.3% Pt/C sintetizado por el método coloidal, en una solución H₂SO₄ 0.5 M y el catalizador 10% Pt/C-Etek, en una solución H₂SO₄ 0.1 M.
- Figura 7.22.** Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO de los catalizadores 2.3% Pt/E-I (a), 3.6% Pt/TiONT-I (b) y 11% Pt/TiONT-N-I (c), sintetizados por *impregnación*.
- Figura 7.23.** Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO para los catalizadores 0.36% Pt/E-A (a) y 19% Pt/TiONT-A (b) sintetizados por *adsorción*.
- Figura 7.24.** Resumen de las curvas potenciodinámicas de oxidación de CO sobre nanopartículas de Pt soportadas en TiONT-X-A (x = N, C y S).
- Figura 7.25.** Curvas de oxidación de CO para 0.36% Pt/E-A a diferentes velocidades de reacción (5-100 mV/s). E_{ads} = 0.1 V/RHE; H₂SO₄ 0.5 M, temperatura ambiente.
- Figura 7.26.** Comparación de los potenciales de oxidación de CO de los catalizadores utilizados en este trabajo, sintetizados por *impregnación* y *adsorción*, y catalizadores de Pt/C reportados en la literatura utilizando condiciones similares.
- Figura 7.27.** Evolución de los espectros de FTIR para la oxidación de una monocapa de CO_{ad}, en función del potencial de electrodo aplicado para el catalizador 19% Pt/TiONT-A + 0% C.
- Figura 7.28.** Resumen de los espectros de IR generados a un potencial E = 0.2 V/RHE.
- Figura 7.29.** Comparación de la frecuencia de vibración de la especie CO mono-coordinada en función del potencial impuesto y b) monitoreo de la producción de CO₂ producido.
- Figura 7.30.** Monitoreo de la producción de CO₂ para el catalizador 19% Pt/TiONT-A.
- Figura 7.31.** Modelo esquemático del proceso de reacción de CO_{ad} sobre los catalizadores Pt/TiO_x.
- Figura 7.32.** Comparación de los voltamogramas de oxidación de CO para nanopartículas de Pt soportados en Ebonex® y TiONT a través de diferentes métodos de preparación (coloidal, *impregnación* y *adsorción*) después de un tratamiento térmico.
- Figura 7.33.** Curvas potenciodinámicas en sentido anódico de la reacción de reducción de O₂ con diferentes porcentajes de carbón en la tinta de los catalizadores 0.36% Pt/E-A (a) y 19% Pt/TiONT-A (b), en una solución H₂SO₄ 0.5 M.
- Figura 7.34.** Curvas potenciodinámicas en sentido anódico de la reducción de O₂ sobre diferentes catalizadores y diferentes cargas de Pt en H₂SO₄ 0.5 M.
- Figura 7.35.** Curvas potenciodinámicas en sentido anódico obtenidas durante la reducción de O₂ sobre los diferentes catalizadores evaluados Pt/C y Pt/TiO_x en condiciones optimizadas.
- Figura 7.36.** Gráficas de Koutecky-Levich para los diferentes catalizadores 9.3% Pt/C y Pt/TiO_x.
- Figura 7.37.** Grafica de las pendientes de Tafel corregidas para la reducción de O₂ sobre los catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO_x.

LISTA DE TABLAS

Descripción de la tabla

Tabla 2.1	Comparación de masas activas, $i_{m(0.9V)}^*$, y actividades específicas, $i_{s(0.9V)}^*$, normalizadas (asumiendo primer orden con respecto a p_{O_2}) en una presión parcial de ~ 100 kPa.
Tabla 2.2	Carbones comúnmente utilizados como soportes de catalizadores de Pt en celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC).
Tabla 2.3	Comparativa de resistividades en algunos materiales.
Tabla 6.1.	Comparación de los parámetros cinéticos: actividad específica (J_k) y actividad específica de masa (J_m), de los catalizadores de Pd utilizados en este trabajo y reportados en la literatura.
Tabla 7.1.	Resumen de las cargas específicas de Pt para cada catalizador.
Tabla 7.2.	Resumen del tamaño de partícula determinados mediante MET, DRX.
Tabla 7.3.	Resumen de las energías de enlace para las especies encontradas en los catalizadores de Pt sobre carbón y TiONT- x .
Tabla 7.4.	Resumen de las condiciones optimizada de los catalizadores utilizados. Sintetizados con el método de: a) impregnación, b) adsorción, c) coloidal y d) tratados térmicamente en H_2 a 350 °C.
Tabla 7.5.	Propiedades físicas del Pt soportado sobre Ebonex® y TiONT- x preparado por diferentes métodos.
Tabla 7.6.	Propiedades físicas del Pt soportado sobre Ebonex® y TiONT- x preparado por diferentes métodos y después de ser sinterizados a 350 °C en H_2 durante 5 h.
Tabla 7.7.	Actividades específicas, j_k (0.9 y 0.85 V/RHE), y actividades de masa, j_m (0.9 V/RHE), para la reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO $_x$, determinados de los barridos anódicos a 20 mV/s desde 0.2-1.0 V.
Tabla 7.8.	Actividades específicas, j_k (0.9 y 0.85 V/RHE), y actividades de masa, j_m (0.9 V/RHE), para la reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO $_x$ después de ser calentados en atmósfera de H_2 a 350 °C.

RESUMEN

El presente trabajo está encaminado al estudio de diversas reacciones modelo sobre catalizadores nanométricos de Pt y Pd.

En la primera sección se estudiaron los procesos superficiales de la oxidación de ácido fórmico en una solución de H_2SO_4 0.5 M sobre nanopartículas de Pt soportados en carbón con diferentes tamaños promedio de partícula en el rango de 1.5-4.2 nm. La evaluación se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados son comparables con propuestas anteriores en donde se propone que la oxidación de ácido fórmico se lleva a cabo por un proceso dual lo cual implica la oxidación directa de HCOOH hacia CO_2 y la deshidratación para la formación de CO_{ad} . Por otro lado, se estableció que la velocidad de reacción aumenta conforme el tamaño de partícula disminuye, encontrándose un máximo de actividad alrededor de 2 nm. La evolución de los procesos superficiales tales como la aparición de una resistencia diferencial negativa (NDR) en la espectroscopia de impedancia electroquímica, dependió del tamaño de partícula y la concentración del ácido fórmico. La aparición de la NDR se explicó considerando un equilibrio sobre la superficie debido a la adsorción de las especies CO y HCOO^- .

En la segunda sección se estudió la electrooxidación de CO y la reacción de reducción de oxígeno sobre nanopartículas de Pt y Pd soportadas en carbón, Ebonex[®] y nanotubos de TiO_x (TiONT), mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) utilizando una configuración de película delgada y voltamperometría cíclica. Los catalizadores de tipo Pt/ TiO_x fueron preparados utilizando tres métodos diferentes: coloidal, impregnación y adsorción de PtCl_2 , borhidruro de potasio o hidrógeno se utilizaron como agentes reductores. Las muestras obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS). La influencia del método de preparación, la naturaleza del soporte (Ebonex, TiONT o Vulcan), así como el tratamiento térmico en atmósfera de H_2 , sobre las propiedades electrocatalíticas son discutidos.

ABSTRACT

The present work oriented to study different model reactions on supported Pt and Pd nanoparticles.

The main propose in the first section is to study qualitatively the electrooxidation surface processes of formic acid on carbon-supported platinum nanoparticles with varying particle diameters (d) in the range of 1.5-4.2 nm. 0.5 M H_2SO_4 was used as electrolyte solution. The tests were carried out using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results agree well with the so-called dual-pathway mechanism: a direct path to CO_2 via a reactive intermediate and an indirect path via a poisoning species which is oxidized to CO_2 at high potential. On the other hand, it was observed that formic acid electrooxidation increase with decreasing particles size and a maximum was observed around 2.0 nm. The electrochemical surface spectroscopy showed a negative differential resistance (NDR) at (0.6-0.8 V/RHE) which depended on particle size and acid concentration. The appearing of NDR was explained considering surface equilibrium adsorption of CO_{ad} and HCOO^- species.

In the second section, we studied CO electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles supported on carbon, Ebonex[®] and TiO_x nanotubes (TiONT) through Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in a thin layer configuration and CO stripping voltammetry. The Pt nanoparticles supported on TiO_x materials were prepared by three different methods: colloidal method, impregnation or adsorption of Pt salt and reduction by borohydride. The obtained samples were characterized by high resolution electron microscopy (HRTEM) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The influences of preparation methods and supports (Ebonex, TiONT or Carbon), as well as, the thermal treatment in H_2 atmosphere over electrocatalytic properties are discussed.

1.0 INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de ácido fórmico (DFAFC: Direct Formic Acid Fuel Cell) han demostrado ser una fuente de energía potencial para dispositivos electrónicos portables y sistemas micro-electromecánicos [1-2]. El ácido fórmico es una sustancia no tóxica cuyo factor de difusión a través de la membrana polimérica en la celda de combustible, el denominado *crossover*, es dos veces menor con respecto a una celda de metanol [3], esto se traduce en la posibilidad de trabajar con concentraciones de operación más altas y obtener una mayor densidad de potencia.

Comúnmente, los catalizadores empleados en las celdas de combustible constan de nanopartículas metálicas cuyos tamaños varían entre 1-10 nm, dispersas en soportes apropiados. El uso de materiales en escala nanométrica permite disminuir la cantidad de material empleado y aumentar considerablemente el área superficial específica. Sin embargo, conforme el tamaño de partícula disminuye, las propiedades electrocatalíticas se ven alteradas, *efecto del tamaño de partícula* [4]. Esto puede deberse a una modificación de la condición estructural de las partículas, provocando cambios en el número de coordinación de los átomos en la superficie y en la relación entre los planos cristalinos, tales como (111) y (100), tabla 1 de la ref. [5]. Esto a su vez, modifica los factores electrónicos en la superficie de las partículas. Por lo tanto el entendimiento del mecanismo de reacción del ácido fórmico con respecto al tamaño y estructura del Pt, lo hacen un tema interesante desde el punto de vista fundamental, lo cual puede derivar en el desarrollo de nuevos catalizadores cuyas eficiencias cumplan los requerimientos necesarios para una aplicación sustentable.

Por otro lado las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell) han demostrado ser apropiadas para su aplicación en la industria automotriz. Hasta la fecha una de las principales limitantes en la producción a gran escala, sin duda es el alto costo de producción debido al alto contenido de Pt, así como al corto tiempo de vida útil por la degradación de los catalizadores. Aunque se han realizado grandes progresos en la reducción de la carga de Pt, aun es necesario disminuir alrededor de cinco veces la carga ($< 200 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{kW}$) con relación a la empleada actualmente en las celdas disponibles en el mercado [6]. Para tal efecto se propone disminuir la cantidad de Pt en los

catalizadores o remplazarlo totalmente con materiales menos costosos [7]. Las aleaciones de Pd se han perfilado como serias candidatas debido a su alta actividad para la reacción de reducción de O_2 [8].

Un segundo problema es la degradación del soporte de los catalizadores utilizados en las PEMFC's, lo cual se reconoció como uno de los problemas más importantes que deben ser resueltos antes de la comercialización de estos dispositivos [9]. La baja durabilidad de los catalizadores Metal-Carbón (comúnmente utilizados en PEMFC) se ve reflejada en la pérdida del área superficial, debida a la corrosión del carbón y/o la aglomeración del metal [10-11]. Para resolver éste problema, se han propuesto por ejemplo, incrementar la estabilidad de los metales y la resistencia a la corrosión del material soporte [12-13]. En este sentido, el uso de óxidos metálicos conductores como posibles soportes en catalizadores para PEMFC, han llamado poderosamente la atención debido a su alta estabilidad química y resistencia a la corrosión. [14-16]. Sin embargo muchos de los métodos comunes de preparación de catalizadores, involucran un tratamiento térmico en diferentes ambientes durante el proceso de síntesis (ej. O_2 , H_2 , N_2 , Vacío) [17-18]. Por ejemplo, es conocido que la síntesis de catalizadores mediante el método coloidal provee la facilidad de obtener una distribución de partícula homogénea, así como la propiedad de controlar su tamaño y forma [19], aunque muchas veces es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico en O_2 y/o H_2 para eliminar la capa orgánica del surfactante [20]. Otro método de síntesis, comúnmente usado por su versatilidad y simplicidad es la impregnación, pero de igual forma muchas veces es necesario llevar a cabo la reducción de las sales en una atmósfera controlada a altas temperaturas [15].

Cuando el carbón es utilizado como soporte, el tratamiento térmico no representa un problema considerable en las propiedades catalíticas, al menos no por cambios en las interacciones entre el metal y el soporte. Sin embargo cuando óxidos de metales de transición como TiO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 o generalmente llamados óxidos reducibles son utilizados, los procesos térmicos pueden modificar considerablemente las propiedades catalíticas debido a diferentes factores (ej. Promoción de una interacción metal-soporte o cambios en la conducción electrónica del material) [21-23]. Por ejemplo, bajo condiciones oxidantes, el material denominado Ebonex[®], el cual es una mezcla de distintas fases reducidas de óxido de titanio, empieza a ser oxidado alrededor de 400 °C [22], la densidad de vacancias de oxígeno superficiales se ve seriamente disminuida, y esto a su vez disminuye la conductividad del material [24]. Por el otro lado, se

ha reportado que el tratamiento térmico de Pt/TiO₂ en condiciones reductoras puede modificar las propiedades de adsorción de CO y H₂ [25]. Cuando son usados catalizadores Pt/C, la obtención de las propiedades electrocatalíticas para la reacción de reducción de O₂ usando la técnica de electrodo disco rotatorio de película delgada (TF-RDE: thin film rotating disk-electrode) no es un proceso directo, como lo mostró Mayrhofer et al. [26]. Algunos parámetros experimentales tienen que ser adecuados antes de la obtención de datos relevantes y confiables. Cuando el metal es depositado sobre óxidos conductores tales como Ebonex® o nanotubos de TiO₂, aunado a los parámetros experimentales necesarios para Metal-carbón, la conductividad y/o la presencia de un estado de interacción metal-soporte tienen que ser considerados durante la evaluación y discusión de resultados. Por ejemplo, el decremento de la adsorción de CO y H debido a un estado de interacción metal-soporte, puede falsear los datos cinéticos para la reacción de reducción de O₂ debido a la subestimación del área superficial catalítica, normalmente calculada por la cuantificación de la carga necesaria para oxidar una monocapa de CO o la adsorción/desorción de H en la región de H_{upd} [26].

El presente trabajo estudia en una primera parte, el efecto del tamaño de partícula en la cinética de oxidación del ácido fórmico, utilizando una serie de catalizadores Pt/C con diferentes cargas de Pt (5-60%) comúnmente encontrado en el mercado. Para tal efecto fue empleada la técnica de electrodo disco rotatorio, y las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica.

En una segunda etapa, se discute la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de nanopartículas de Pt y Pd depositadas sobre diferentes soportes: carbón, Ebonex® y nanotubos de TiO₂ dopados en diferente grado mediante heteroátomos (ej. O, S, C y N). La caracterización física se llevo a cabo utilizando diversas técnicas como: microscopia electrónica (MET y MEB), XPS, difracción de rayos-x, BET, espectroscopia por inducción de plasma acoplado a masas (ICP-MS) y espectroscopia de absorción infrarroja (IRAS). La evaluación electroquímica consideró la influencia de los diferentes soportes sobre las propiedades de los metales, antes y después de un tratamiento térmico en condiciones reductoras a altas temperaturas, para esto se consideraron las reacciones de oxidación de CO y reducción de O₂.

Los resultados evidenciaron una participación directa de los soportes cerámicos en la cinética de oxidación de CO y reducción de O₂ antes y después del tratamiento térmico, los cuales

fueron discutidos en términos del efecto spillover e interacción metal-soporte (SMSI: strong metal support-interaction). Un especial énfasis fue puesto en la determinación de los parámetros experimentales que promueven la generación de errores durante la obtención de los datos cinéticos en la reducción de oxígeno, dichos resultados fueron comparados con trabajos anteriormente reportados, los cuales representan las condiciones del estado del arte actual.

1.1 JUSTIFICACIÓN

Aunque en la actualidad el desarrollo de dispositivos de celdas de combustible ha mostrado un gran avance en cuanto a eficiencia, estabilidad y desempeño general con respecto a la década anterior, aun existe una gran cantidad de parámetros por mejorar.

Uno de los problemas principales para la aplicación de celdas de combustible a gran escala en la industria automotriz es el alto contenido de Pt en los catalizadores, lo cual incrementa considerablemente los costos de producción. El estado del arte actual demanda una disminución aun considerable, del orden de 4-5 veces, la cantidad de Pt para garantizar una producción económicamente rentable [6]. Para esto se han planteado de manera general dos estrategias: i) incrementar la potencia específica de los catalizadores a densidades entre 0.8-0.9 W cm⁻², reduciendo la pérdida de voltaje inducido por el transporte de masa a densidades de corriente elevada y ii) disminuir la carga de Pt a ≤ 0.15 mg_{Pt}/cm² en los catalizadores manteniendo una alta densidad de potencia.

La primera estrategia requiere de modificaciones en el diseño de las celdas con tal de favorecer los procesos de transporte de masa, contactos eléctricos etc., mientras que la segunda hace necesario un mejoramiento en el rendimiento electroquímico de los catalizadores para incrementar la actividad específica de masa (expresada en A/mg_{Pt}), así como el tiempo de vida de los catalizadores.

El uso de aleaciones de Pt-M (M = Co, Ni, Sn, Fe, etc.) han mostrado tener mayor eficiencia pero menor estabilidad que los catalizadores comunes de Pt depositados en carbón a los potenciales de trabajo requeridos.

Por otro lado, es bien sabido que la selección del material soporte juega un papel muy importante en el desempeño de las celdas. Un soporte ideal presentará elevada área superficial, alta conductividad, alta dispersión del catalizador y una excelente estabilidad química. Sin embargo, conjugar todas estas características en un solo material hasta la fecha no ha sido posible. Estudios recientes han demostrado que parte de la pérdida de eficiencia en los dispositivos de celda de combustible, son generadas por la degradación del soporte en las condiciones de trabajo. Por tanto es imperativo el desarrollo de nuevos materiales que incrementen el rendimiento y tiempo de vida de las celdas de combustible.

Aunque en catálisis los sistemas M/TiO_2 o M/TiO_x , ($M = Pt$ o Pd) han sido ampliamente estudiados, existen pocos estudios electroquímicos. Estos últimos en su mayoría presentan pobre discusión de resultados, lo que resulta en conclusiones poco detalladas y contradictorias. Lo que se pretende en el siguiente trabajo, es llevar a cabo un estudio detallado de las propiedades electroquímicas de estos metales utilizando diversas reacciones comunes en los ambientes de celdas de combustible (ej. oxidación de CO y reducción de oxígeno) y comparar los resultados con catalizadores sintetizados por nuestro grupo de trabajo y datos reportados en la bibliografía en condiciones similares.

2.0 ANTECEDENTES

La degradación en la calidad del aire como resultado de las emisiones producidas por el uso de hidrocarburos, además de la inestabilidad periódica en el precio del petróleo, han hecho necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la obtención de energía. Así los nuevos dispositivos generadores de energía renovable como celdas fotovoltaicas, turbinas de viento y celdas de combustible se están desarrollando para solventar los problemas ocasionados de la combustión de hidrocarburos fósiles.

Las celdas de combustible son una tecnología comercialmente emergente que podría permitir el suministro de energía limpia y rentable a gran escala en cualquier lugar.

Debido a que el presente trabajo se encuentra dividido en dos temas principales: *i)* la oxidación de ácido fórmico sobre catalizadores Pt/C y *ii)* la oxidación de CO y reducción de oxígeno sobre Pt y Pd depositados en cerámicos conductores, los antecedentes serán divididos en dos secciones con el fin de evaluar la historia del arte correspondiente.

2.1 Celdas de combustible

Los sistemas de celdas de combustible (FC), representan una nueva etapa tecnológica en materia de energía. Si bien es cierto que la historia de las celdas de combustible no es nueva, el desarrollo de éstas en el siglo pasado había experimentado muy pocas aplicaciones.

En principio las FC's son baterías en las cuales la energía proveniente de una reacción electroquímica, por ejemplo entre el H₂ y O₂ es convertida directamente en energía eléctrica (Figura 2.1).

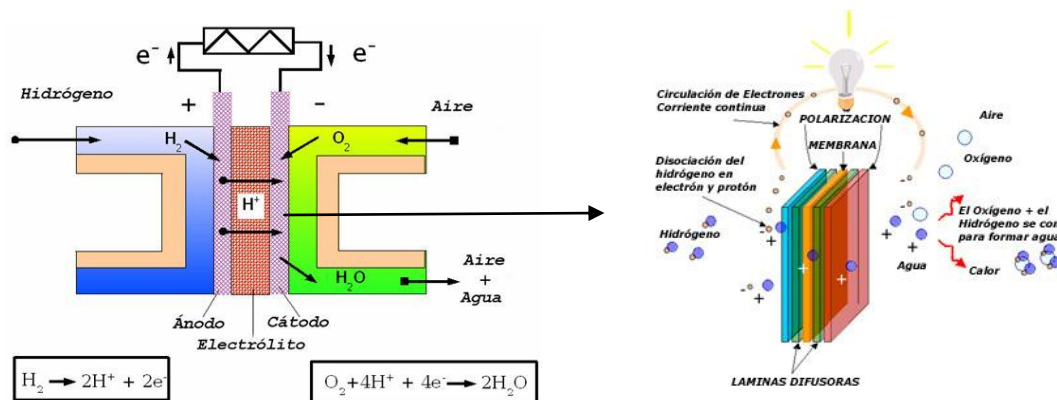


Figura 2.1. Esquema general del funcionamiento de una celda de combustible.

Cuando comparamos una FC con un motor convencional de combustión interna, las celdas de combustible presentan muy bajas emisiones y al mismo tiempo alta eficiencia. Si es usado hidrógeno como combustible, solo H_2O será obtenida como residuo, lo que conlleva a la generación de dispositivos con cero emisiones ZEV's (Zero Emission Vehicles), dependiendo de la fuente generadora de hidrógeno.

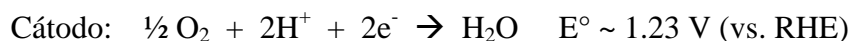
En la actualidad se han desarrollado diferentes tipos de celdas, que varían en su funcionamiento y potencial de aplicación.

2.1.1 Fundamentos de la celda de combustible de ácido fórmico.

Las celdas de combustible basadas en membranas de intercambio protónico (PEMFC) son consideradas como los sustitutos de las baterías de dispositivos portátiles. Tradicionalmente las PEMFC alimentadas con H_2 y metanol (DMFC) son las opciones más dominantes en este tema [27]. Sin embargo a pesar de varios años de investigación intensiva, aun existen limitaciones inherentes a estos sistemas, siendo uno de los más importantes, los altos costos de miniaturización de los contenedores de hidrógeno. Para la DMFC a pesar de tener una alta densidad energética (aproximadamente 4900 Wh/L), su velocidad de electrooxidación catalítica es muy lenta con relación al H_2 . Por otro lado, la alta difusión del metanol a través de la membrana polimérica (*crossover*), limita la concentración de alimentación de las DMFC's [28]. Si la concentración adecuada de metanol es excedida, se provoca una alta difusión de combustible a través de la membrana, lo cual reduce la utilización del catalizador y disminuye el rendimiento global de la celda. Por otro lado, la inherente toxicidad del metanol, particularmente en la fase de vapor, presenta un serio problema durante la comercialización de DMFC's [29]. Todos estos inconvenientes con el uso del H_2 y metanol, impulsaron el interés en la generación de celdas de combustible a base de ácido fórmico (DFAFC).

El ácido fórmico es un líquido a temperatura ambiente y se encuentra en la lista de aditivos de alimentos reconocidos como seguros por la FDA (United States Food and Drug Administration) [30]. Presenta un *crossover* menor que el metanol permitiendo el uso de concentraciones mayores [3] y/o el uso de membranas más delgadas. Una desventaja de las celdas a base de ácido fórmico con respecto a las de metanol es su menor densidad de energía, sin embargo esto puede compensarse con la posibilidad de utilizar una concentración mayor de $HCOOH$.

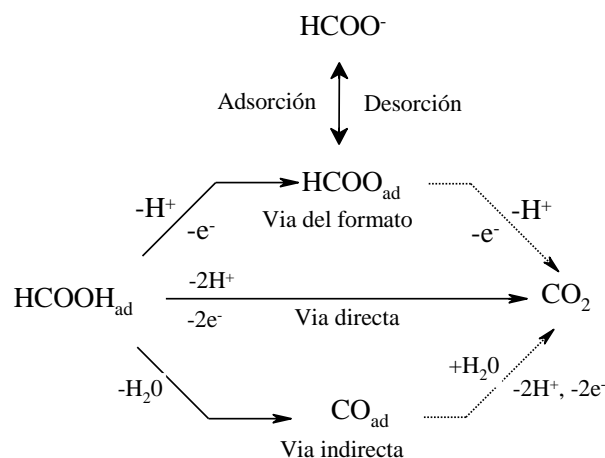
Como en el caso de las celdas de combustible de intercambio protónico, las celdas de combustible de ácido fórmico, también utilizan un cátodo alimentado con O₂ proveniente del aire. La reacción de reducción de O₂ en el cátodo se lleva a cabo generalmente utilizando catalizadores de Pt-M (Ru, Fe, Pd, Au etc.). La reacción global de una celda de combustible de ácido fórmico se lleva a cabo de la siguiente manera:



La celda de combustible de ácido fórmico tiene un valor de fuerza electromotriz mayor (FEM), en comparación con las celdas de hidrógeno y metanol. La densidad energética teórica del HCOOH está determinada como: $2F \times \text{OCP} \times (\text{PM})^{-1}$. De donde: F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), OCP es el circuito a potencial abierto (V) y PM es el peso molecular (g/mol), por tanto el HCOOH tiene una densidad energética intrínseca de 1725 kWh kg⁻¹. Considerando la densidad de este líquido (1.22 kg L⁻¹), la densidad energética teórica puede ser expresada como 2104 Wh L⁻¹.

2.1.2. Mecanismo de reacción del Acido Fórmico.

La electrooxidación del ácido fórmico es uno de los sistemas electrocatalíticos más relevantes dentro de la investigación fundamental por su aplicación en las celdas de combustible. Generalmente se ha aceptado que esta reacción procede por dos vías [30], un proceso directo, en el cual se supone que el ácido fórmico es “directamente” oxidado a CO₂ mediante la formación de uno o varios intermediarios débilmente adsorbidos sin la formación de CO_{ad}, y un proceso indirecto en el cual existe la deshidratación de ácido fórmico sobre la superficie metálica (HCOOH_{ad}) para formar monóxido de carbono adsorbido (CO_{ad}) el cual es oxidado a CO₂ en una segunda reacción [31]. Sin embargo un tercer proceso fue propuesto por Behm et al. [32] quien propone que el ion formato actúa como una especie bloqueadora más que un intermediario electroquímicamente activo, este último proceso fue denominado “vía del ion formato” (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Esquema del mecanismo de oxidación del ácido fórmico mediante tres vías.

2.1.3. Resistencia diferencial negativa.

Dentro del mecanismo de electrooxidación de HCOOH, existe un proceso superficial muy interesante a potenciales entre 0.6-0.8 V/RHE el cual provoca la inestabilidad del sistema debido a la aparición de una resistencia diferencial negativa (RDN). Este proceso se manifiesta por la supresión de la reacción de oxidación a medida que el potencial aumenta causando la aparición de una pendiente negativa entre $0.6 \leq E \leq 0.8$ V/RHE durante la evaluación de las curvas potenciodinámicas, así como la aparición de oscilaciones, durante el monitoreo potencioestático o galvanostático [31], o bien por la transposición del primero al segundo-cuarto cuadrante en el diagrama de Nyquist durante la evaluación mediante impedancia electroquímica [32]. El proceso en la región RDN es de naturaleza autocatalítica, es decir, una vez que la reacción comienza, ésta progresa de manera espontánea en lo que es llamado “explosión de superficie”. Los detalles de este fenómeno aun son controversiales debido a que existen un gran número de variables que pueden influir en la aparición/desaparición de las oscilaciones volviéndolo un proceso sumamente complejo [33]. Se han planteado diversas teorías para intentar explicar este fenómeno, por ejemplo Strasser et al. [34-35] sugirió que la aparición de la RDN se debe a la adsorción de especies OH en la superficie; Schmidt et al. [35] lo adjudicó a la adsorción de especies del electrolito soporte; Okamoto et al. [36] propuso la inhibición del mecanismo directo por la adsorción de H₂O; mientras que Wojtowicz et al. [37] sugirió un mecanismo envolviendo la oxidación de la superficie. Sin embargo, aunque todos estos procesos pueden contribuir a la aparición de las oscilaciones, quizás no sean esenciales ya que la aparición de la RDN puede ser explicada únicamente mediante la

adsorción de las especies CO_{ad} y HCOO_{ad} [38]. Osawa propuso una teoría basada en los resultados de descomposición de las especies formato y acetato sobre diversas superficies de metales de transición [39]. Utilizando el análisis superficial mediante la técnica SEIRAS (Surface Enhancement Infrared Absorption Spectroscopy), considera que la aparición de las oscilaciones por la RDN, se debe a la adsorción y estabilización de las especies CO_{ad} y HCOO_{ad} . Osawa encontró una sincronización entre el potencial de oscilación y variación de frecuencia e intensidades de las especies en el espectro de IR, los cuales están representados en la Figura 2.2.

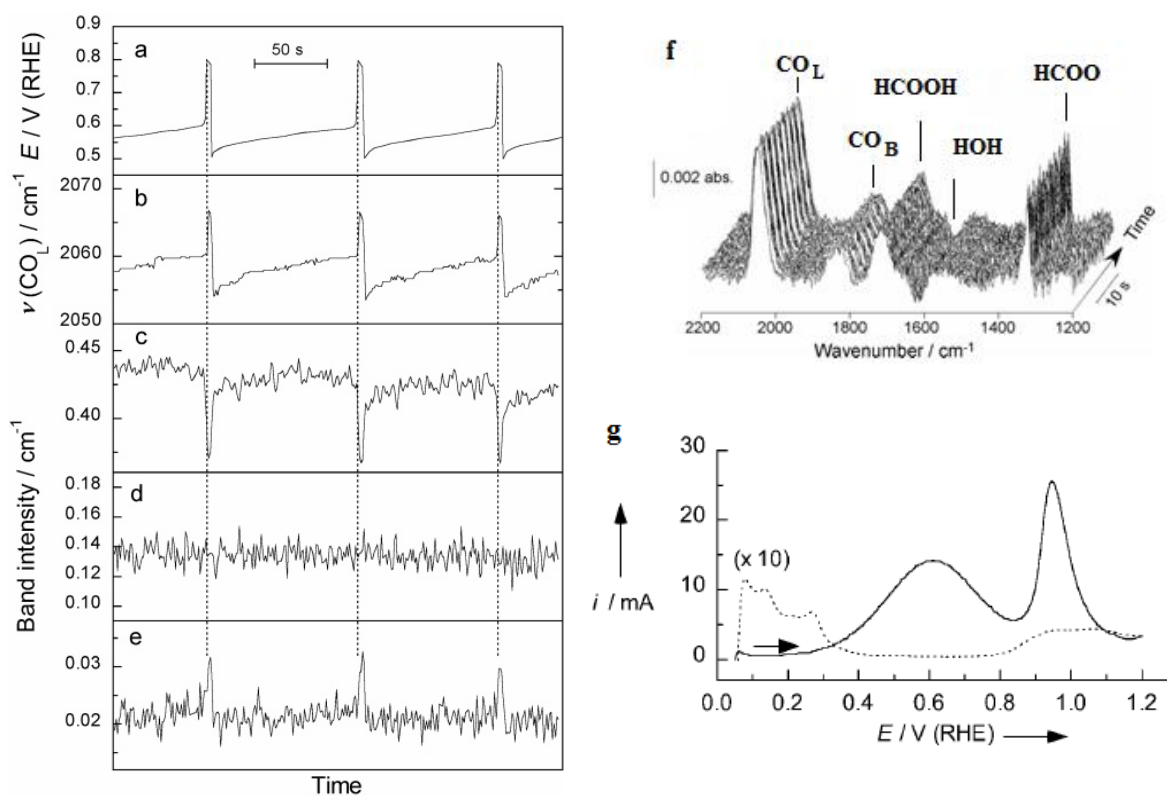


Figura 2.2. Patrón de oscilación galvanostático (3.2 mA) sobre una superficie de Pt policristalino en una solución electrolito H_2SO_4 0.5 M + HCOOH 1 M (a) y datos espectrales tomados de la figura-f (tiempo de resolución de 80 ms) graficados en función del tiempo (b-e). Posición del pico correspondiente a la banda de CO_L (b) e integración de las bandas de CO_L (c), CO_B (d) y formato (e). (g) Curvas potenciodinámicas en ausencia (línea punteada) y presencia de HCOOH (línea sólida) [Figura tomada de Ref. 31].

La aparición de RDN debido a la oxidación de la superficie, fue descartada ya que las curvas potenciodinámicas en ausencia de HCOOH en el electrolito, mostraron la aparición de óxidos a $E > 0.8$ V/RHE (Figura 2.2 g). En su lugar se propuso que la velocidad de oxidación de HCOOH está representada por una función no lineal del factor de cobertura del ion formato y el CO_{ad} . Es decir, la reacción aumenta para después disminuir con el incremento del factor de cobertura del ion formato. El rol del CO_{ad} es el de inhibir la reacción por el bloqueo de la superficie electroquímicamente activa, así como de suprimir la descomposición $\text{HCOO}^- \rightarrow \text{CO}_2$, bloqueando sitios activos adyacentes necesarios para la descomposición del formato.

2.2 Catalizadores comúnmente empleados en la electrooxidación de ácido fórmico.

Catalizadores en base al Pt se han estudiado ampliamente y continúan siendo un aspecto interesante en la investigación fundamental de las celdas de combustible de ácido fórmico. Sin embargo desde un punto de vista fundamental, hasta la fecha existen problemas sobre el entendimiento de los procesos cinéticos y la manera en que ciertos parámetros pueden modificar la velocidad de oxidación del ácido fórmico. El tamaño de partícula, la participación de un segundo metal cuando son usadas aleaciones Pt-M como catalizadores, y los problemas generales relacionados con la estructura-reactividad de la superficie metálica, son solo algunas de las tantas variables implicadas en la modificación de la cinética de reacción.

2.2.1 Uso de aleaciones Pt-M como catalizadores en celdas de combustible de ácido fórmico.

El uso de aleaciones de Pt-M (M = Pd, Ru, Au, Pb), no solo disminuyen la cantidad de Pt empleado, si no que incrementan considerablemente la actividad de electrooxidación de HCOOH. La Figura 2.3 compara el desempeño de diferentes aleaciones de Pt con Pd y Ru en una celda de ácido fórmico. Tanto el Ru como el Pd, incrementan significativamente la actividad catalítica con respecto al Pt solo. Rice et al. [2] propuso que la adición de Pd al Pt, incrementa la electrooxidación de HCOOH favoreciendo el proceso directo (deshidrogenación de HCOOH). Por otro lado Thomas y Masel [40] mostraron que la barrera energética de descomposición del $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$ disminuye al incrementar la cantidad de Pd.

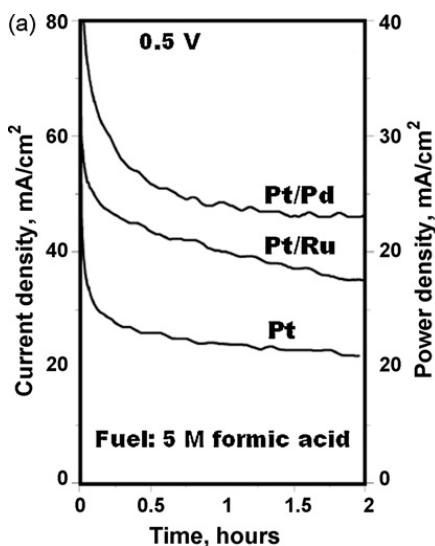


Figura 2.3. Prueba a potencial constante (0.5 V) de una celda de combustible de ácido fórmico utilizando diferentes aleaciones de Pt. HCOOH 5 M a 0.2 mL//min, T = 30 °C. [Figura tomada de Ref. 2]

En contraste, la adición de Ru parece suprimir la vía del mecanismo directo e incrementar la electrooxidación de HCOOH incrementando la velocidad de oxidación de CO_{ad} [2]. En general la cantidad de aleaciones reportadas como catalizadores anódicos en las celdas de combustible de ácido fórmico es muy extensa, por lo que su repaso está más allá de las posibilidades y objetivos de esta revisión bibliográfica.

2.3 Efecto de la estructura cristalográfica y la cinética de oxidación de HCOOH.

La oxidación de HCOOH es una reacción estructuralmente sensible, es decir que depende considerablemente del estado cristalográfico en la superficie metálica. Por ejemplo, Weaver et al. [41] determinó que el factor de cobertura CO_{ad} (θ_{CO}), resultó ser más elevada sobre Pt (100) y Pt (110), en comparación con la estructura Pt(111). Esto puede observarse claramente en la Figura 2.4, donde la oxidación del HCOOH se ve completamente inhibida en los planos cristalográficos Pt (100) y Pt (110) por lo que el potencial de oxidación es desplazado a valores más positivos en comparación a la oxidación sobre el plano Pt (111).

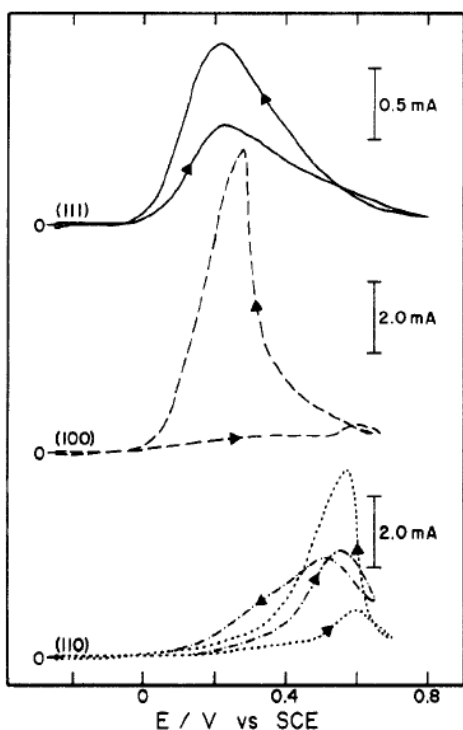


Figura 2.4. Curvas potenciodinámicas obtenidas sobre Pt monocristalino (111), (110) y (100). Velocidad de barrido 0.05 V/s en 0.1 M HClO_4 + 0.5 M HCOOH . La curva de líneas y puntos para Pt (110) se llevó a cabo en una solución de HCOOH 0.005 M. Las áreas geométricas de son: 0.75, 0.8 y 0.75 cm^2 respectivamente. [Figura tomada de Ref. 41]

2.4 Efecto del tamaño de partícula en la oxidación de ácido fórmico.

La dependencia de las propiedades catalíticas con el tamaño de partícula, juega un rol determinante en las nuevas tecnologías emergentes aplicadas al cuidado del medio ambiente y obtención de energía tales como provenientes de celdas de combustible. El tamaño de las partículas de los catalizadores utilizados en celdas de combustible, se encuentra en el rango de unos cuantos nanómetros. Podríamos pensar que el simple hecho de reducir del tamaño de partícula, incrementaría la eficiencia de los catalizadores debido al aumento de la superficie activa, lo cual nos permitiría obtener actividades específicas por área y masa mayores. Sin embargo este hecho no se cumple por diferentes razones, a medida que el tamaño o la morfología de la partícula cambia, los factores estructurales se ven modificados, es decir, la relación entre las caras planas, esquinas y vértices varían [4], esto a su vez modifica las características electrónicas dependiendo de la posición atómica en la partícula [42]. Por otro lado a medida que la partícula disminuye se vuelve menos estable, lo cual se traduce en la formación de aglomerados o aumento del factor de corrosión [5].

Algunos estudios han demostrado que existen tamaños y morfologías de partículas que son más adecuados dependiendo de la reacción específica, lo cual incrementa el rendimiento de la reacción [43].

Por ejemplo, la condición observada en la cinética de reacción de HCOOH en diferentes superficies de Pt, evidentemente está relacionada con la variación en el tamaño de partícula y su correspondiente cambio morfología/estructura. Rhee et al. [5] estudio el efecto del tamaño de partícula de Pt en la electrooxidación de HCOOH. El cambio en el tamaño de partícula tuvo gran influencia tanto en la corriente de oxidación como en la forma de las curvas potenciodinámicas (Figura 2.5). La evaluación de la actividad de masa específica (Figura 2.5b) mostró un máximo a ~ 1.8 nm, mientras que la disminución de la actividad de las partículas más pequeñas estuvo asociada a los procesos de aglomeración.

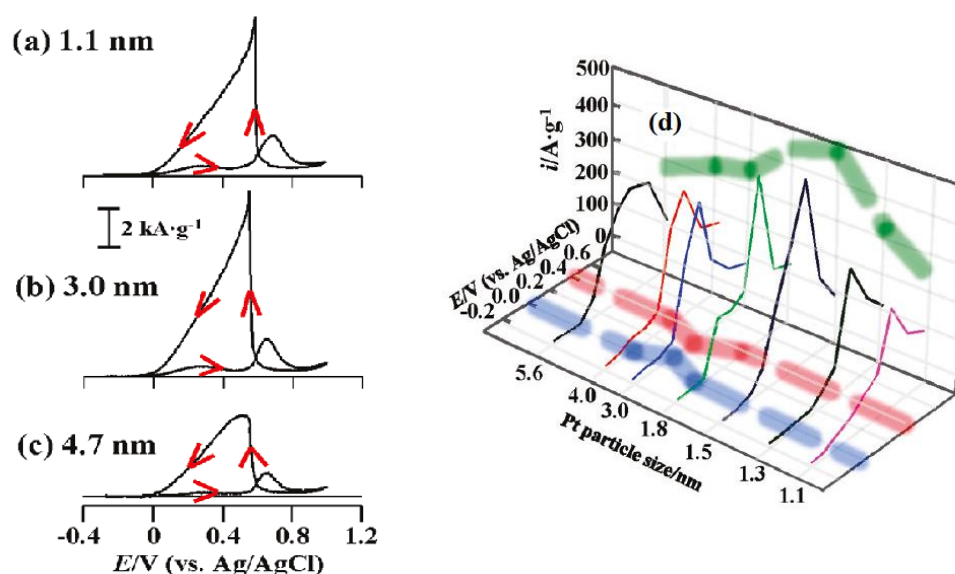


Figura 2.5. Voltamogramas típicos de nanopartículas de Pt soportados en nanofibras de carbón (a-c) en una solución de H_2SO_4 0.5 M + HCOOH 2 M, velocidad de rotación de 1000 rpm. Variación de la actividad específica de masa con respecto al tamaño de partícula (d). [Figura tomada de Ref. 5]

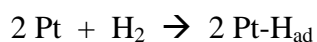
De igual forma Weaver et al. [44], encontró un máximo en la actividad de oxidación de ácido fórmico con una tamaño de partícula ~ 2.0 nm, lo cual concuerda perfectamente con lo reportado por Rhee. En este caso, el incremento de actividad en las partículas más pequeñas con respecto a las más grandes, fue explicado por una disminución del factor de cobertura de las especies CO_{ad} , es decir, la cantidad de sitios activos libres se incrementa conforme disminuye el tamaño de partícula.

2.5 Celdas de combustible alimentadas con hidrógeno.

Ánodo

Dentro de la familia de celdas de combustible de intercambio protónico se encuentran aquellas que funcionan a base de hidrógeno. Aunque el modo de operación es el mismo con respecto a las que utilizan HCOOH como combustible, el proceso mecanístico anódico varía. La reacción de oxidación de hidrógeno ocurre sorprendentemente rápido utilizando catalizadores de tipo Pt-M (M = metal noble, Pd, Ru, Rh etc.). Debido a su elevada cinética de reacción la oxidación de hidrógeno se encuentra controlada por la transferencia de masa.

La reacción electroquímica se lleva a cabo de la siguiente manera:

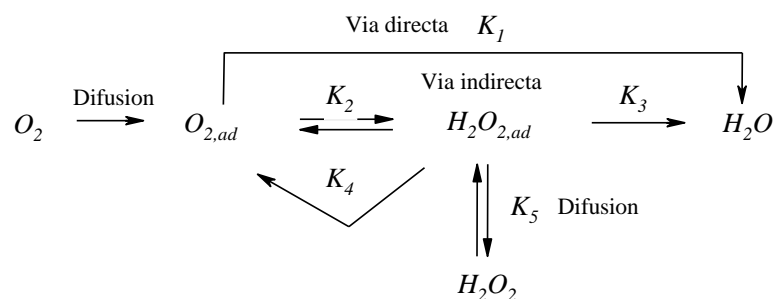


Aunque este proceso es una reacción electroquímica muy rápida, con una constante de reacción alrededor de $10^{-5} \text{ mol/s cm}^2$, se presentan algunos problemas cuando es utilizado hidrógeno impuro. Los sistemas reales son alimentados con hidrógeno con trazas de ciertos elementos o compuestos tales como CO, S y NH₃. Para evitar la contaminación de los catalizadores, existen algunas opciones: *i*) utilizar un dispositivo de limpieza del H₂, sin embargo esto hace a los sistemas de celdas más complejos y costosos; *ii*) añadir O₂ o H₂O₂ en el H₂ para oxidar químicamente el CO [45], o bien, *iii*) utilizar catalizadores con mayor tolerancia hacia el CO [46], por lo que se refiere a la tercera opción, la investigación en el diseño de nuevos y mejores catalizadores se hace indispensable.

Cátodo

La reducción electrocatalítica de oxígeno juega un papel determinante en la conversión de energía electroquímica en las celdas de combustible. Una cinética lenta resulta en un aumento considerable del sobrepotencial (η), lo cual se traduce en la disminución de la eficiencia de conversión de energía. En general, la eficiencia de las celdas de combustible se encuentra limitada en el cátodo por la reacción de reducción de oxígeno (RRO), en términos del mecanismo y su cinética [7]. La RRO es una reacción multielectrónica que puede incluir un diverso número de pasos elementales con diferentes intermediarios de reacción. Aunque existen diferentes propuestas que pretenden explicar la reducción de oxígeno. El esquema

modificado de Wroblowa [47] parece ser el más efectivo para describir el complicado proceso por medio del cual el O_2 es reducido en la superficie metálica (Esquema 2.2).

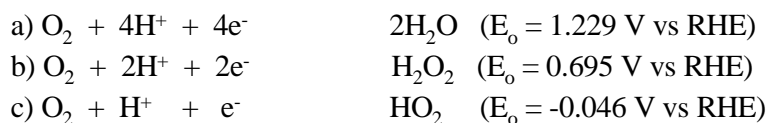


Esquema 2.2. Esquema del proceso de reducción de oxígeno sobre una superficie metálica propuesto por Wroblowa. [Esquema obtenido de Ref. 47]

De acuerdo al esquema 2.2, el O_2 puede ser electroquímicamente reducido directamente a H_2O sin la formación de intermediarios de reacción mediante un mecanismo directo K_1 con un intercambio de $4e^-$, o a peróxido de hidrógeno ($H_2O_{2,ad}$) con una constante de reacción K_2 (series con $2e^-$ de reducción). El peróxido adsorbido puede ser reducido electroquímicamente con una constante K_3 (serie de $4e^-$), descompuesto químicamente en la superficie del electrodo mediante K_4 o desorbido en la solución mediante el proceso K_5 .

Esta formación de productos de reacción de $2e^-$, H_2O_2 , se vuelve una limitante mecánica ya que reduce la efectividad del número de transferencia de electrones (η_{eff}) en la RRO. Además, estos productos pueden también incrementar significativamente el proceso de degradación de la membrana polimérica presente como electrolito de la celda. Por otro lado, una cinética lenta de reducción de oxígeno conlleva a una pérdida de más de 300 mV en las celdas de electrolito polimérico en condiciones normales de operación. [48]

Aunque la reacción de reducción de oxígeno mediante la transferencia de $4e^-$ es la reacción más atractiva en catálisis debido a que es la que proporciona el más alto voltaje de celda para una celda H_2/O_2 , esta reacción es difícil de llevar a cabo al cien por ciento a bajos potenciales [49].



Esquema 2.3. a) reacción de reducción de O_2 mediante un intercambio directo de 4 e- (máximo potencial); b y c) mecanismo de intercambio de 2 e- para la producción de peróxidos.

2.6. Catalizadores catódicos y sus rendimientos en celdas de combustible (PEMFC's)

Aunque teóricamente el equilibrio de la reacción de reducción de oxígeno toma lugar a ~ 1.23 V/RHE, en la practica la densidad de corriente necesaria para la aplicación en celdas de combustible, se encuentra por mucho desplazada a potenciales más catódicos con respecto al valor termodinámico. Aun para los materiales más activos, corrientes apreciables son obtenidas a potenciales < 1 V. Esta desviación del potencial de equilibrio hace imposible obtener el valor de densidad de corriente estándar, ya que es necesaria una extrapolación con respecto a los valores experimentales de ~ 300 mV, lo cual implica un alto rango de error en los valores [50]. Por lo tanto, los datos cinéticos de densidad de corriente especifica son evaluados a potenciales específicos entre 0.9-0.8 V/RHE donde los datos pueden ser obtenidos sin necesidad de extrapolar y donde la influencia del transporte de masa es despreciable.

Si bien es cierto que en la actualidad grandes progresos se han realizado en la disminución de Pt y el aumento de la potencia de PEMFC's, donde cargas de $0.6-0.8$ mg_{Pt}/cm^2_{MEA} ($MEA =$ Ensemble membrana-electrodo) con potencias de 0.7 W/cm^2_{MEA} a voltajes tan altos como 0.68 V se han alcanzado [50], esto aun corresponde a una potencia específica de $0.85-1.1$ g_{Pt}/kW , lo que se traduce en $72-94g$ de platino para una pila de 85 kW, necesario en un sistema automotriz de 75 kW_{net} . Aunque esto representa un gran avance en la tecnología de PEMFC's con respecto a la década de los 90's, aun es necesaria una disminución de aproximadamente 5 veces la cantidad de Pt para su aplicación a gran escala en la industria del automovil, esto principalmente debido al alto costo de las celdas y la imposibilidad de suministro del metal [51].

En general el estado del arte de los ensambles membrana-electrodo (MEA) (Tabla 2.1), compuestas con alto contenido en peso de Pt (40-50 %) depositado sobre carbón como material soporte, lo cual asegura la formación de una fina película de catalizador de alrededor

de 10-15 μm con cargas de Pt de 0.4 mg/cm^2 , ofrece un rango de densidades específicas (i_s) a 80 $^\circ\text{C}$ en atmósfera de O_2 a presiones de ~ 100 kPa a 0.9 V entre 180-210 $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$, y una actividad de masa (i_m) ~ 0.11 -0.16 $\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ [6]. Sin embargo si se quiere dar a éstas una aplicación tecnológica a gran escala, es necesario disminuir al menos 4 veces la cantidad de Pt presente en el catalizador. En teoría se propone que una potencia específica < 0.2 gPt/kW a potenciales tan altos como $E \geq 0.65$ V/RHE, estarían ya en condiciones de una aplicación comercial.

Sin embargo durante la optimización de los catalizadores para su aplicación, existen diversos parámetros que deben ser mejorados si se piensa en una posible aplicación industrial. Dentro de esto, como ya se mencionó, se debe aumentar la actividad intrínseca de los catalizadores, por otro lado, se debe mejorar las características de resistencia a la corrosión tanto del catalizador en si, como del material soporte, para asegurar tiempos de vida más prolongados manteniendo un rendimiento óptimo de la celda.

Tabla 2.1 Comparación de masas activas, $i^*_{m(0.9V)}$, y actividades específicas, $i^*_{s(0.9V)}$, normalizadas (asumiendo primer orden con respecto a p_{O_2}) en una presión parcial de ~ 100 kPa [tabla tomada de la Ref. 44].

Catalizador	L_{cat} ($\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$)	Membrana	T_{cell} ($^\circ\text{C}$)	P_{cel} (kPa)	$P_{\text{O}_2}^{\text{a}}$ (kPa)	A_{PtMEA} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$)	$i^*_{m(0.9V)}$ ($\text{A mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)	$i^*_{s(0.9V)}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$)
-	0.40	-	65	100	75	60	0.20	330
46% Pt/C (TKK)	0.51	Naf. 112®	80	150	103	72	0.16	210
20% Pt/Vu (ETEK)	0.40	Naf. 115®	70	200	169	29	0.13 ^b	470 ^b
20% Pt/Vu (ETEK)	0.17	Naf. 112®	80	150	103	65	0.11	170
47% Pt/C (TKK)	0.40	$\approx 900\text{EW}/2$ 5 μm	80	150	103	60	0.11	180
40% Pt/Vu (JM)	0.44	Naf. 115®	80	308	261	55	0.10	190
47% Pt/Vu (TKK)	0.15-0.40	Naf. 112®	80	270	223	52	0.10	190
50% Pt/C (TKK)	0.25	Naf. 112®	80	100	100	62 ^c	0.07	110 ^c
40% Pt/Vu (ETEK)	0.38	Naf. 112®	80	150	103	32	0.064	200
20% Pt/Vu (ETEK)	0.30	Dowd	80	137	90	20	0.056	310
40% Pt/Vu	0.40	Naf. 117®	80	500	453	19	0.033	170
20% Pt/Vu	0.40	Naf. 117®	80	500	453	13	0.028	210
20% Pt/Vu (JM)	0.61	Dowd	80	300	253	71	0.029	40
20% Pt/Vu (JM)	0.50	Dowd	75	377	340	26	0.010	37
20% Pt/Vu	0.35	Naf. 117®	70	100	69	35	0.013	36

Todos los datos fueron adquiridos en electrodos de membrana polimérica (PEM) usando humidificación completa, reactivos H_2/O_2 , velocidad de alimentación estequiométrica de $S \geq 10/10$ (H_2/O_2) a 0.90 V.

^a Presión parcial de hidrógeno y oxígeno fueron calculados asumiendo 100% de humedad relativa (ex., $p_{\text{O}_2} = p_{\text{ca}} - p_{\text{H}_2\text{O}} \text{ sat}$).

^b Los datos fueron obtenidos de una gráfica EiR-free vs i para el mejor electrodo con 1.9 mg NAF cm^{-2} .

^c APtCCM (CCM \rightarrow catalyst-coated membrane) no fue proporcionado y el valor de quimisorción de CO fue utilizado en su lugar.

2.7. Mejoramiento de la actividad catalítica intrínseca de los catalizadores.

El uso de aleaciones de Pt con algunos otros metales de transición como Pd, Ru, Sn, Au, Ni etc., ha demostrado ser una alternativa viable debido a que en general presentan una actividad específica mayor que el uso exclusivo de Pt [52]. Una segunda alternativa sería el uso de aleaciones sin la presencia de Pt, lo cual abarataría en gran medida los costos de producción de celdas, y nos acercaría aun más a un estado de producción masiva [8]. El incremento de la actividad catalítica utilizando metales aleantes con Pt no está enteramente descrito, sin embargo, existen diversas hipótesis que intentan correlacionar la participación de este segundo metal con el incremento de actividad. De manera general están clasificados como: factores estructurales, inhibición de la adsorción de iones, factores electrónicos y factores de sensibilidad superficial [4]; sin embargo, muchas controversias tienen que ser esclarecidas [54]. Aunque el entendimiento del mecanismo del incremento de la actividad del Pt en las aleaciones es incierto, el uso de catalizadores Pt-M/C ya se ha demostrado en el campo de la práctica, donde se han reportado ganancias de 20-40 mV del potencial de celda y un incremento del tiempo de vida excediendo las 40000 h [54].

2.8. Desarrollo y Mejoramiento de Materiales Soporte.

El soporte catalítico en celdas de combustible es una parte esencial para el funcionamiento de este tipo de dispositivos. Este provee de una superficie física para la dispersión de las partículas metálicas, lo cual es necesario para lograr un área superficial alta.

En las celdas de combustible, el catalizador como tal, consta de dos partes esenciales, el metal o aleación responsable de la catálisis, y el material soporte sobre el cual el material activo es dispersado. Muchas veces la función del soporte no se reduce a solo ser un medio de dispersión para el catalizador, si no que, este puede modificar las características electrónicas mediante la interacción con el metal y el resultado es un cambio en la capacidad catalítica del mismo [55]

De manera general el soporte catalítico ideal debe reunir las siguientes características:

- 1.- Elevada área superficial
- 2.- Alta electroconductividad
- 3.- Elevada resistencia a la corrosión en las condiciones de operación.

2.8.1 El carbón como material soporte.

El carbón es por excelencia el material soporte más utilizado en las celdas de combustible [56-57], su buena resistencia a la corrosión y su elevada área superficial [58], permite una buena dispersión del metal, ofreciendo alto rendimiento con bajas cargas de catalizador y esto último contribuye a la disminución de costos de fabricación, uno de los objetivos primordiales para la aplicación a gran escala.

Tabla 2.2 Carbones comúnmente utilizados como soportes de catalizadores de Pt en celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC).

Carbón	Distribuidor	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	Adsorción DBP ($\text{ml } 100\text{g}^{-1}$) ^b
Vulcan XC-72	Cabot Corp.	250	190
Black Pearls 2000	Cabot Corp.	1500	330
Ketjen EC300J	Ketjen Black International	800	360
Ketjen EC600JD	Ketjen Black International	1270	495
Shawinigan	Chevron	80	?
Denka black	Denka	65	165

^a BET: método Brunauer-Emmett-Teller

^b DBP: número de dibutil phthalato (medida del volumen vacío)

La tabla 2.2 muestra algunos tipos de carbón comúnmente empleados en la manufactura de catalizadores para celdas de combustible. La diferencia entre las características físicas confiere diferencias en las propiedades del catalizador. Tokumitsu et al. [59] reportó que incrementando el área superficial de $60 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ a $1300 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ permite la reducción en el tamaño de partícula de Pt de 2.5 a 1.5 nm para 10% de carga de catalizador. De igual manera, Uchida et al. [60] observó un decremento del tamaño de partícula de 3.7 a 1.0 nm cuando incremento el área superficial del soporte de 58 a $1500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para una serie de 23-24 % de carga de Pt.

Sin embargo el carbón no siempre exhibe una adecuada resistencia a la corrosión causada por la oxidación del combustible, y es corroído durante el proceso de operación, lo cual conduce a una pérdida significativa del catalizador en un periodo corto de tiempo (Figura 2.6) [61].

2.8.2 Corrosión del carbón

La región catódica de una celda de combustible, se encuentra sometida a condiciones extremas de alto voltaje y condiciones oxidantes. Kangasniemi et al. [10] reportó la degradación de

carbón Vulcan-XC72 bajo condiciones similares (0.8-1.2 V vs RHE en 1M H₂SO₄ a 65° C). Roen et al. [11] detectó la generación de CO₂ proveniente del catalizador en una membrana de Nafion mediante espectroscopía de masa, en donde la velocidad de oxidación de carbón a potenciales >0.9 V/RHE estuvo ligada directamente con la carga de Pt en el catalizador.

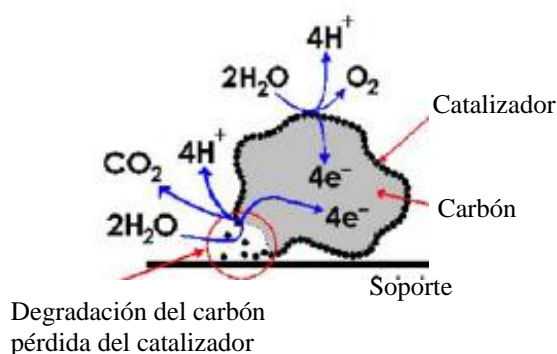
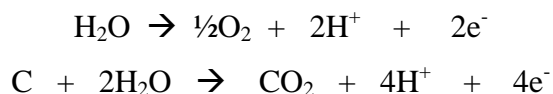


Figura 2.6. Representación esquemática de la degradación de un catalizador soportado en carbón durante el proceso de operación.

En tales condiciones, la corrosión del carbono puede presentarse disminuyendo el rendimiento del cátodo y este proceso se lleva a cabo de la siguiente manera:



Por lo tanto, diversas alternativas de materiales soporte han comenzado a ser investigados. Como parte de la familia del carbón, los fullerenos y nanotubos (Figura 2.7) descubiertos por Richard E. Smalley y colaboradores en 1985, mejoran todas las propiedades del carbón amorfo. Un solo gramo de nanotubos puede alcanzar áreas superficiales de alrededor de 2400 m² lo cual permite una mejor dispersión del catalizador. Por otro lado la naturaleza del enlace del carbón les confiere una gran fuerza de tensión, así como, alta conductividad eléctrica, térmica y alta resistencia a la corrosión, características esenciales de un soporte para su aplicación en celdas de combustible [58].

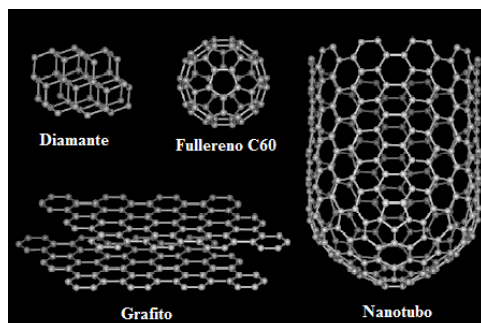
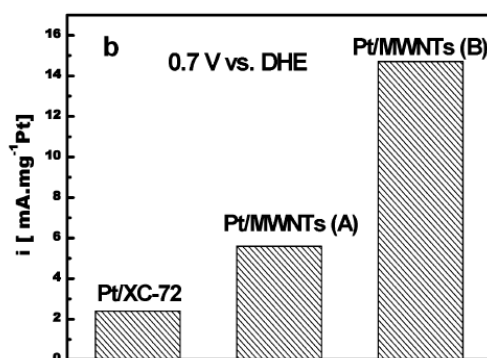


Figura 2.7. Representación esquemática de las formas alotrópicas del carbono.

Algunos estudios han mostrado que el uso de nanotubos de carbono de multicapas (MWCNT), exhiben un mejor comportamiento en comparación con el carbón amorfo para la electrooxidación de metanol (Figura 2.8) [62]. La alta eficiencia del Pt depositado en MWCNT's en comparación al carbón Vulcan XC-72 fue atribuido a una mejor eficiencia de conducción eléctrica en los nanotubos, la alta dispersión de las nanopartículas de Pt, así como, a las características morfológicas de las partículas debido al método de síntesis. Sin embargo, estos materiales alternativos no previenen la corrosión de carbón, solo disminuyen su velocidad de degradación. Por tal razón, algunos materiales tales como óxidos conductores están emergiendo como posibles candidatos.



Método de reducción del Pt:

(A) Formaldehído

(B) Etilenglicol

Figura 2.8. Comparación de la eficiencia de actividad a 0.7 V obtenidas para Pt/XC-72, Pt/MWNT^(A) y Pt/MWNT^(B). [Figura tomada de Ref. 62]

2.8.3 Materiales cerámicos.

Una propuesta relativamente nueva, es el uso de materiales cerámicos como soportes de catalizadores con aplicaciones en electroquímica y celdas de combustible [63]. Además de la alta estabilidad mostrada en estos ambientes, a diferencia del carbón el cual solo sirve como soporte mecánico, los óxidos metálicos pueden actuar como co-catalizadores. Estudios anteriores han demostrado que los óxidos tales como RuO₂, SnO₂ y WO₃ incrementan la actividad electrocatalítica del Pt para la electrooxidación de metanol y etanol [64-68]. De igual forma se reportó que el uso de óxidos metálicos como material soporte ha ayudado a incrementar la capacidad catalítica del Pt al aumentar la tolerancia de CO en PEMFC's manipuladas con hidrógeno reformado, donde la cantidad de CO es suficiente para disminuir enormemente el rendimiento de las celdas [49].

2.8.4 Óxidos de titanio

Algunos óxidos metálicos están siendo estudiados para determinar si pueden ser utilizados como soportes. Desafortunadamente, el remplazo del carbón con óxidos metálicos tradicionales es muy difícil debido a sus propiedades aislantes a bajas temperaturas.

El óxido de titanio estequiométrico (TiO_2) es uno de los óxidos de metales de transición más ampliamente utilizados debido a sus variadas aplicaciones: en sistemas foto-electroquímicos, electrodos en celdas fotovoltaicas, en la hidrólisis del agua para la producción de hidrógeno o purificaciones ambientales en la degradación de ciertos compuestos [69]. Aunque el TiO_2 puro es un semiconductor con un band-gap ~ 3.0 eV y una conductividad eléctrica de $\sim 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 298 K, los óxidos de TiO_2 sub-estequiométricos (ej. Ti_4O_7 o Ebonex®), TiO_2 dopados, y nanotubos de TiO_2 , se han propuesto como materiales conductores con elevada resistencia a la corrosión.

Serie $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ $4 < n < 10$

El sistema de óxidos de titanio contiene una composición sub-estequiométrica de fórmula general $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ con valores de $4 < n < 10$ [70]. Las fases consisten de placas en dos dimensiones de una estructura de rutilo TiO_2 con un espesor de n capas de átomos de Ti separadas por capas deficientes en oxígeno [70-71]. Entre esta serie de óxidos, Ti_4O_7 exhibe la conductividad eléctrica más alta [72], excediendo incluso la conductividad de algunos tipos de carbón (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Comparativa de resistividades en algunos materiales [Tabla obtenida de Ref. 72]

Material	Resistividad ($\mu\Omega \text{ cm}$)
Cobre	1.7
Aluminio	2.7
Plomo	20.6
Titanio	45
Ti_4O_7	630
Carbón (grafito)	1375

Electroquímicamente estos óxidos no muestran picos entre 0.0-2.0 V/RHE en H_2SO_4 1 M a 25 °C [15], mostrando características altamente resistentes a la corrosión (Figura 2.9).

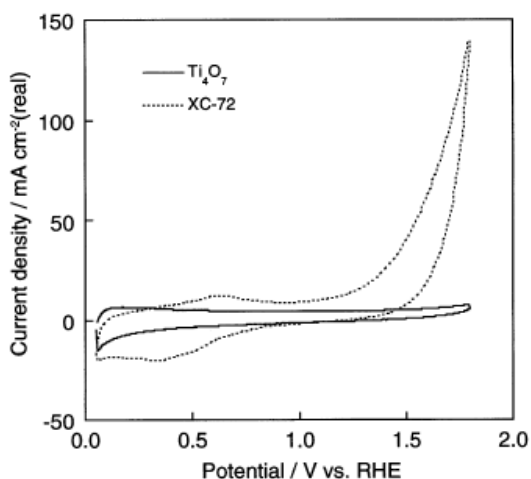


Figura 2.9. Curvas potenciodinámicas de los soportes Ti_4O_7 y carbón Vulcan XC-72 en una configuración de mono-celda de PEMFC bajo flujo de N_2 . La celda fue operada a 80°C y 1 atm de presión con una temperatura de humidificación de 80°C . Velocidad de barrido de 100 mV/s. [Figura obtenida de Ref. 15]

De acuerdo a estas propiedades de conducción y resistencia a la corrosión, las fases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ han llamado la atención como posibles soportes para catalizadores en las celdas de combustible. Estos productos son comercialmente conocidos como Ebonex®, distribuidos por Atraverda Ltd. (Sheffield, UK). Ebonex® es un cerámico eléctricamente conductor que consiste de varios sub-óxidos de titanio, principalmente Ti_4O_7 y Ti_5O_9 . La deposición de metales sobre Ebonex® ocurre por un mecanismo paralelo al observado en carbón: la nucleación de partículas de Pt hemisféricas está seguida por un crecimiento tridimensional bajo control de transferencia electrónica. Como soporte electrocatalítico, el Ebonex® tiene la propiedad de interactuar con el metal depositado y alterar su actividad electrocatalítica. Debido a su composición química y carácter electrónico hipo-*d*, sugiere la habilidad de interactuar con metales de tipo hiper-*d* tales como Pt, Ni y Co. Fardon y Pletcher demostraron que las propiedades electroquímicas del electrodo de Pt depositado sobre Ebonex® fueron similares a las del Pt policristalino, y aun después de 500 h de funcionamiento de la celda, estas propiedades permanecieron sin cambio. Vracar et al. [73], reportó que el catalizador Pt/Ebonex sintetizado mediante impregnación, y utilizando una solución electrolito HClO_4 0.5 M saturada con oxígeno, mostró una actividad específica 10 veces mayor con respecto al Pt policristalino, este aumento en la actividad fue explicada por una interacción electrónica metal-soporte la cual inhibe la adsorción de especies OH_{ad} , permitiendo la adsorción y reducción de las especies O_2 . Sin embargo, es necesario mencionar que la actividad específica del Pt_{pc} utilizado como referencia por Vracar, es mucho menor con

respecto a la actividad reportada en las mismas condiciones [53], por lo que el aumento de la actividad podría estar sobrevalorada.

2.8.6 Nanotubos de óxidos de titanio

Actualmente el uso de materiales del tipo TiO_2 nano-estructurado, generalmente con dimensiones menores a 100 nm, han llamado mucho la atención. Tales materiales incluyen: nano-cristales esféricos y nanopartículas, nanotubos, nano-placas y nanofibras [74]. En vista de su alta estabilidad, elevada área superficial y moderada conductividad eléctrica, los nanotubos de óxido de titanio (TiONT), se han investigado como soportes para catalizadores en PEMFC's [14, 75-77]. La estructura de los nanotubos tiene variadas ventajas como soporte electrocatalítico, asociadas con su geometría específica. El arreglo geométrico afecta el factor de dispersión del catalizador, sí como la carga efectiva del catalizador y facilita la permeación de los reactantes como resultado de una estructura altamente porosa, lo cual conduce a un aumento en la actividad catalítica [80]. Pd, PdRu, PtNi y PtCo soportados en TiONT fueron investigados para la oxidación de metanol y reducción de O_2 [14, 75-77]. Por ejemplo Kang et al. [14, 77], formó un arreglo de TiONT sobre un sustrato de Ti usando un proceso de anodización electroquímica (Figura 2.10).

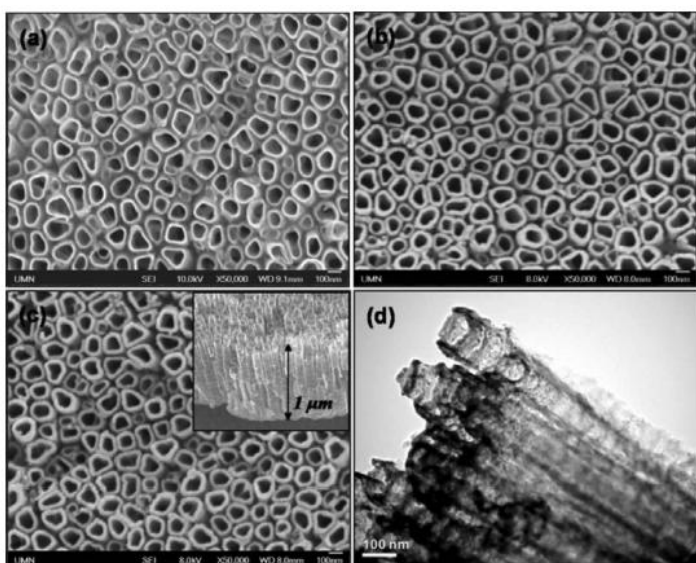


Figura 2.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de TiONT (a), PtNi/TiONT (b), PtNi/TiONT aleado a 400 °C durante 10 min. en gas H_2 , el recuadro muestra una sección transversal (c), imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución del catalizador PtNi/TiONT aleado. [Figura tomada de Ref. 77]

Los metales fueron depositados mediante la técnica de pulverización catódica utilizando un cañón dual con muestras de Pt, Ni y Co, (PtNi, 5-10 nm) y (PtCo, 3-4 nm). El análisis superficial evidenció una buena dispersión de los catalizadores dada la presencia de nanopartículas tanto dentro como fuera de los TiONT. El catalizador PtNi/TiONT antes del tratamiento térmico mostro una pobre cinética de reducción de O₂, en particular a potenciales elevados, relacionado con la presencia de OH_{ad}, mientras que el mismo catalizador después del sinterizado mostró una actividad mayor, incluso en la presencia de metanol en la solución electrolito. De acuerdo a Kang, la variación de la actividad electrocatalítica del catalizador PiNi/TiONT después del tratamiento térmico se debió posiblemente a dos factores: *i*) el efecto del aleado [79] donde se lleva a cabo la modificación de las propiedades electrónicas del Pt por electrodonación del Ni. El desplazamiento positivo de la energía del enlace Pt_{4f} sugiere una disminución considerable del nivel de Fermi (o incremento de las vacancias *d*) reduciendo enlaces más débiles con las especies OH_{ad} e incremento de la actividad. *ii*) Una fuerte interacción metal-soporte [80], donde existe una alteración de la configuración electrónica de los enlaces *d* del Pt originada por la transferencia electrónica del soporte reducido, provocando el cambio de las propiedades adsortivas del Pt con las especies O₂.

2.9 Interacción metal-soporte.

Como se mencionó anteriormente, el uso de algunos materiales cerámicos muchas veces puede influenciar la actividad catalítica de los metales soportados en ellos. Específicamente, los metales de transición del grupo VIII soportados en los denominados óxidos reducibles (ej. TiO₂, CeO₂, V₂O₅) después de un tratamiento térmico en condiciones reductoras, suelen presentar la llamada interacción metal soporte (SMSI). La SMSI fue en un principio reportada por Tauster et al. [21], quien después de llevar a cabo un tratamiento térmico, utilizando diversos metales nobles depositados sobre TiO₂ en condiciones reductoras a 500 °C, observó una disminución considerable de la capacidad de adsorción de H₂ y CO. Este fenómeno no pudo ser explicado por la disminución de la superficie activa debido al crecimiento normal de las partículas por efecto del calentamiento, como se corroboró mediante microscopia electrónica, por lo que se atribuyó a un proceso de encapsulación parcial o total de las partículas metálicas por especies provenientes del soporte. Los procesos fundamentales que explican el fenómeno SMSI siguen siendo controversiales, por lo que su explicación definitiva

requiere de más estudios teóricos y experimentales. Sin embargo existen dos teorías principales que intentan explicar este fenómeno: la primera teoría se refiere a la transferencia de carga del soporte hacia el metal, a través de la cual las propiedades electrónicas del metal se verán afectadas. Esta posibilidad fue discutida por Horsley [81]. El metal en un catalizador M/TiO₂ es cargado negativamente por la SMSI, lo cual significa para el Pt, que su configuración electrónica se aproxima a la del Au, donde la adsorción de H₂ y CO no se llevan a cabo. Sin embargo es difícil ver como la SMSI puede explicar, usando el mismo razonamiento, el comportamiento para el catalizador Rh/TiO₂, donde la configuración electrónica del rodio en el estado de SMSI se aproxima al Pd, el cual es activo para la quimisorción de H₂ y CO. Una segunda teoría promueve que la desactivación del metal se lleva a cabo por un proceso de encapsulación del metal por especies provenientes del soporte, como se representa en la Figura 2.11 [82].

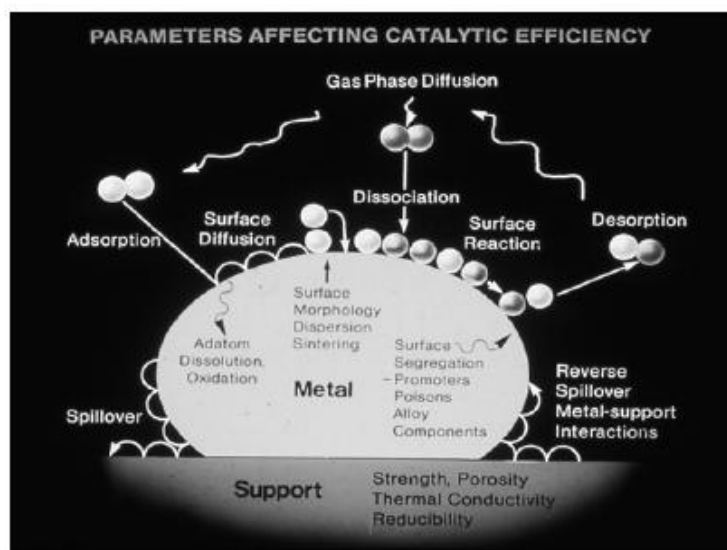


Figura 2.11. Representación esquemática de los diferentes procesos involucrados en la catálisis heterogénea y que afectan el desempeño catalítico de los metales depositados sobre ciertos materiales cerámicos. [Figura tomada de Ref. 82]

Diversos experimentos han confirmado la presencia del encapsulamiento para diferentes sistemas metal/óxidos [83-85.] Bernal et al. [84] mostró a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, que la mayor característica estructural de los catalizadores

Rh/TiO₂ y Rh/CeO₂ reducidos a alta temperatura, es la formación de una película de óxidos sobre la superficie de las nanopartículas. Diebold et al. [86] consiguieron imágenes superficiales de partículas de Pt encapsuladas sobre TiO₂ (110). Diebold propuso una capa de TiO_{1.1} (111) terminada en oxígeno como la especie bloqueadora de las partículas. Bowker et al. [87-88] reportó un resultado similar, donde una capa de TiO o TiO_{1.4} decoraron la superficie de las partículas de Pd después de un tratamiento térmico a alta temperatura.

Se ha aceptado que el proceso de encapsulación inhibe el transporte de masa del soporte hacia la superficie de las partículas metálicas, llevando a la formación de sub-óxidos y al estado de SMSI. Diversos mecanismos se han propuesto para explicar el fenómeno de la encapsulación. Por ejemplo, Taglauer y Knözinger [89] correlacionaron el estado SMSI con la energía superficial de los óxidos. Los autores puntualizaron que los óxidos con baja energía superficial tales como: TiO₂ y V₂O₅, promueven más fácilmente el estado SMSI con relación a los óxidos con elevada energía superficial, tales como SiO₂ y Al₂O₃. Los estudios e interpretaciones de Gao et al. [90] llevaron a un gran progreso en el entendimiento de la reacción de encapsulación. En este caso se discutió el efecto de la energía superficial del metal, sugiriendo que metales con alta energía superficial como Pt y Pd pero no Au y Cu, favorecen la encapsulación. Se propuso que la minimización de las energías superficiales es una de las principales fuerzas motrices para la encapsulación [89b, 90]. Otro punto importante es el efecto de la sub-estequiometría del TiO₂ en la reacción de encapsulación de Pt y Rh sobre TiO₂, el cual fue también estudiado en gran detalle [90]. De estos experimentos, se concluyó que la encapsulación de las partículas depende enormemente de la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie, los cuales pueden ser creados mediante reducción. Además el balance entre el enlace metal-metal y metal-óxido se ha catalogado como una fuerza motriz para la encapsulación [82, 91]. En resumen, aparentemente la energía de la superficie e interface, así como la estructura de los óxidos, son los parámetros más importantes durante el proceso de encapsulación.

2.10 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno.

En base a lo anterior, la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de O₂, en el desarrollo de nuevos catalizadores catódicos para PEMFC, es un paso determinante que requiere del uso de metodologías de medición que permitan la obtención de resultados comparables y reproducibles. Desafortunadamente esto no siempre es el caso, y las

actividades reportadas en la literatura, incluso para Pt puro, varían en un orden de magnitud en ambos electrodos, tanto disco rotatorio como Pt policristalino [53]. Gloaguen et al. [92] propuso el uso del electrodo disco rotatorio (RDE) como una herramienta de evaluación rápida de la actividad de reducción de oxígeno de catalizadores soportados. En esta técnica, se depositaba una mezcla del catalizador soportado con una solución de Nafion® sobre un electrodo de carbón vítreo. Sin embargo este método daba lugar a películas relativamente espesas de catalizador con contenidos elevados de polímero, donde la resistencia de difusión a través de la película de polímero y la pérdida por transporte de materia (η_{ix}) jugaba un papel importante, y los resultados de la cinética de reacción resultaban incongruentes.

Gasteiger et al. [93], modificó esta técnica variando simplemente el orden de deposición del catalizador y la membrana de polímero, la cual fue denominada TF-RDE (Thin Film Rotating Disk Electrode). En este procedimiento se prepara una suspensión del catalizador y se deposita sobre el electrodo de trabajo, éste se dejó secar y posteriormente se añade una solución diluida de Nafion® lo cual forma una fina película sobre el catalizador después de secada. A espesores $< 0.2 \mu\text{m}$ de polímero (asumiendo una densidad de 2.0 g cm^{-3}), la resistencia de difusión a través de la película de Nafion® se vuelve despreciable. Esto fue confirmado por Paulus et al. [94] al comparar los resultados obtenidos utilizando la técnica TF-RDE y un electrodo de Pt policristalino donde la variación entre ambos no supero el 5% (Figura 2.12). Con el uso de esta metodología es posible determinar los valores cinéticos de actividad de masa específica (i_m , A/mg_{cat}) y actividad específica (i_s , $\mu\text{A/cm}^2_{\text{cat}}$) de catalizadores y extrapolarlos a resultados obtenidos en ambientes experimentales de PEMFC's (Tabla 2.1). De manera general, para disminuir la incertidumbre en los datos cinéticos, es necesario utilizar cargas de catalizador $\ll 100 \mu\text{g cm}^{-2}$ con espesores de película de Nafion® menores a $0.2 \mu\text{m}$ y espesores de catalizador $< 1 \mu\text{m}$, aproximadamente un orden de magnitud más pequeño que el espesor límite de transporte de masa a 1600 rpm.

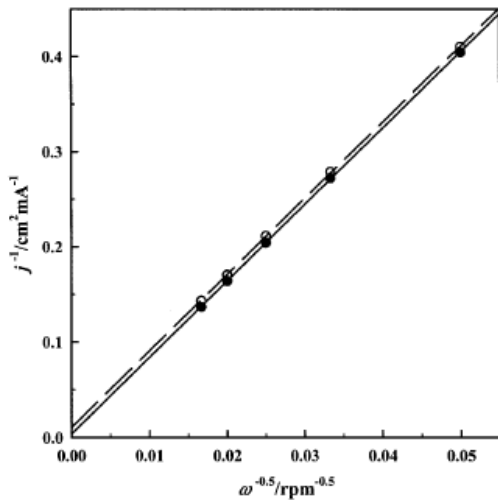


Figura 2.12. Representación de Koutecky-Levich para la reacción de reducción de oxígeno sobre Pt/Vulcan (14 $\mu\text{g cm}^{-2}$) mediante la técnica TF-RDE con un película de Nafion® 0.1 μm (línea discontinua) y un disco de Pt policristalino (línea continua) a 60°C, 0.5 M H_2SO_4 , 5 mV s^{-1} . [Figura tomada de Ref. 94]

Una vez considerado lo anterior, los parámetros cinéticos se obtienen a partir de las pendientes de Tafel. Como es bien sabido la imposición del sobrepotencial promueve la reacción de reducción u oxidación dependiendo del sentido de este, de manera que el sobrepotencial puede ser relacionado con el potencial estándar mediante la ley de Nerst (Ecuación 2.1):

$$\eta = E - E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \dots \dots \dots 2.1$$

Haciendo una serie de suposiciones y arreglos matemáticos que no serán explicados aquí, se recomienda la siguiente cita para más detalles [95], se obtiene la expresión de Butler-Volmer (Ecuación 2.2):

$$j = j^\circ \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha nF}{RT} \eta} \right) \dots \dots \dots 2.2$$

De manera simple, esta expresión puede tener lugar en dos casos cuando el sobrepotencial (η) aplicado al sistema es elevado ($\eta > 70 \text{ mV}$) (Ecuaciones 2.3 y 2.4):

$$\text{Log } J_a = \text{Log } J^\circ + \frac{(1-\alpha)nF}{2.3RT} \eta \dots \dots \dots 2.3$$

$$\text{Log } (-J_c) = \text{Log } J^\circ - \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \dots \dots \dots 2.4$$

Donde J_a y J_c son las densidades de corriente anódica y catódica correspondientemente, α es el coeficiente de reacción generalmente = 1/2.

Esta expresión permite la relación linear entre el sobrepotencial y la densidad de corriente conocida como la ecuación de Tafel, de la cual es posible obtener experimentalmente las constantes j° , k° y α (Figura 2.13).

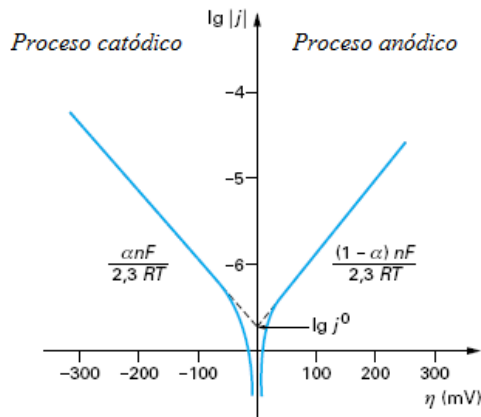


Figura 2.13. Representación esquemática de las pendientes de Tafel.

Sin embargo como se explico anteriormente, el incremento del sobrepotencial con respecto al potencial estándar de la reacción de reducción de oxígeno hace poco recomendable una extrapolación para encontrar j° , por lo que esta determinación de los parámetros cinéticos de densidad de corriente específica (j_k , $mA\ cm^{-2}_{metal}$), así como, la actividad específica de masa (j_m , A/mg_{metal}) se llevan a cabo a potenciales menos elevados, generalmente 0.9-0.8 V/ENH donde la extrapolación no es necesaria [6].

Cuantitativamente, la densidad de corriente utilizando la técnica TF-RDE es representada de la siguiente manera (Ecuación 2.5):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_f} \dots \dots 2.5$$

La ecuación 2.5 representa la suma de la densidad de corriente cinética (j_k), densidad de corriente límite de transporte de masa (j_d) y la densidad de corriente de difusión a través de la película de Nafion® (J_f). Considerando una película de Nafion® < 0,2µm, la resistencia de difusión a través de la película puede considerarse despreciable [92], por lo que el tercer término de la expresión anterior puede eliminarse, obteniéndose únicamente:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \dots \dots 2.6$$

La ecuación 2.6 representa la densidad de corriente para un proceso mixto, controlado tanto por la cinética (J_k) como por el transporte de reactivos al electrodo (J_d), este último presenta una función lineal con la raíz cuadrada de la rotación de acuerdo a:

$$J_d = 0.2nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}w^{1/2} = Bw^{1/2} \dots \dots 2.7$$

Donde n es el número de electrones (generalmente 4 para reducción de O_2), F la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), C_{O_2} la concentración de oxígeno (1.12x10⁻⁶ mol cm⁻³), D_{O_2} el

coeficiente de difusión del oxígeno en la solución ($1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν la viscosidad cinemática ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y ω la velocidad y rotación del electrodo (rpm). Por lo tanto combinando 2.6 y 2.7 tenemos:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{BC\omega^{1/2}} \dots \dots \dots 2.8$$

Esta ecuación representa la expresión de Levich-Koutecky, a partir de la cual la densidad de corriente cinética de reducción de oxígeno puede ser calculada en la intercepción de la gráfica $1/J$ vs $1/\omega^{1/2}$. Donde a partir de la pendiente de la gráfica los valores B y el número de electrones de intercambio pueden ser determinados.

Considerando la ecuación 2.6, la densidad de corriente específica ($J_k \mu\text{A cm}^2_{\text{metal}}$) podría ser fácilmente calculada cuando el área real del metal es igual al área geométrica, sin embargo esto no representa la realidad, debido a que la corriente absoluta aumenta con el incremento de la masa del catalizador, por tanto la densidad de corriente tiene que ser normalizada con respecto al área específica del catalizador para obtener los datos cinéticos. A partir de 2.6 obtenemos:

$$j_k = \frac{i_k}{A_{\text{real}}} = \frac{i_d \cdot i}{i_d - i} \times \frac{1}{r_f \cdot A_{\text{geo}}} \dots \dots \dots 2.9$$

Donde r_f es el factor de rugosidad ($A_{\text{real}}/A_{\text{geo}}$). A partir de esta normalización, como puede verse en las pendientes de Tafel, los datos cinéticos son independientes de la carga del catalizador.

Un segundo parámetro importante es la determinación de la actividad específica de masa (J_m A/mg), este parámetro se encuentra directamente vinculado con la densidad de corriente específica y el factor de rugosidad (ecuación 2.9) y determina la relación costo/beneficio del catalizador. Por lo tanto es el parámetro más importante en el desarrollo de catalizadores económicamente rentables.

$$j_{\text{mass}} = j_k \times \frac{r_f}{L_{\text{Pt}}} \dots \dots \dots 2.10$$

Donde L_{Pt} es la carga de Pt utilizada ($\mu\text{g/cm}^2\text{-geo}$). El mayor factor de error en el cálculo de este parámetro es el uso incompleto de la superficie activa del catalizador. Por lo tanto es importante validar que ésta tenga una función lineal con la carga del catalizador.

2.11. Preparación de los catalizadores.

Antes de la evaluación, es necesario llevar a cabo el proceso de preparación de los catalizadores. El método empleado para la preparación de los catalizadores, es el primer paso importante para la obtención de resultados satisfactorios, en muchas ocasiones, el método de preparación de los catalizadores dependerá tanto de la aplicación como del material soporte utilizado [96]. Dentro del fenómeno de la electrocatálisis existe un gran número de variables que pueden tener una influencia importante en el mecanismo y/o rendimiento final de la reacción [97-98].

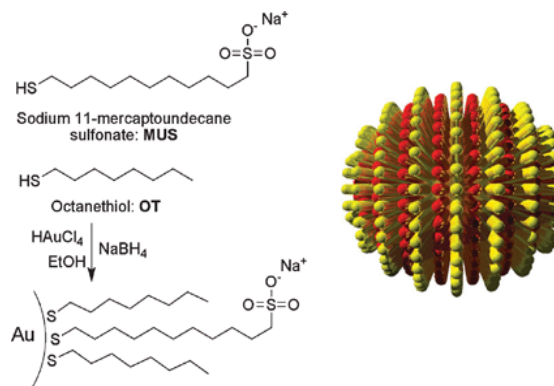
En el área de la nanotecnología, las nanopartículas (NP's) son de gran importancia debido a que estas pueden presentar propiedades diferentes al material en sólido. Propiedades tales como, confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, super-paramagnetismo en materiales magnéticos o propiedades catalíticas especiales [99]. En catálisis una de sus peculiaridades es principalmente su elevada área superficial en comparación al material en sólido, así como la posibilidad muchas veces de poder controlar la morfología de la partícula [100]. Es bien sabido que la disminución del tamaño de partícula incrementa la superficie y con ella la cantidad de sitios activos disponibles para efectuar la reacción, sin embargo hay que recordar que son muchos los factores que intervienen en la cinética de la reacción, por lo que muchas veces el solo aumento de la superficie activa no asegura una mejora en el funcionamiento del catalizador [101].

Dos de los métodos más comunes e importantes por su utilización en la síntesis de catalizadores soportados generalmente sobre carbón, aplicados en celdas de combustible son: *el método coloidal* y *el método de impregnación* [15, 20].

2.11.1 Síntesis Coloidal

La preparación de NP's a partir de la síntesis de coloides es una técnica altamente utilizada. Como siempre existen ventajas y desventajas aunque los resultados obtenidos mediante esta técnica justifican en mucho su aplicación. Una de las ventajas es la elevada monodispersión, y la capacidad de poder controlar el tamaño, forma y propiedades físico-químicas [102]. Esta cualidad de manipulación le confiere a la técnica la posibilidad de jugar con propiedades cuánticas, catalíticas, electrónicas etc., dependiendo del campo de aplicación. La figura 2.14 muestra una representación esquemática de la síntesis y formación de un coloide.

Figura 2.14 Esquema de síntesis de una nanopartícula de Au soluble en agua, estabilizada por 11-mercaptoundecanosulfonato de sodio y ligantes octanotioli.



La reducción de metales con hidrotriorganoboratos de tetra-alquilamonio es un método general para la preparación de coloides metálicos para los elementos de los grupos 6-11 en solventes orgánicos [103]. Durante la formación del coloide, la sal de tetra-alquilamonio estabilizadora se forma directamente en la reducción y actúa como un poderoso agente protector para las partículas metálicas.

2.11.2 Síntesis por Impregnación

Este método es muy conocido por su simplicidad y habilidad de producir nanopartículas metálicas con una distribución de partícula muy homogénea. Además que esta puede ser reproducible aun si son utilizadas cantidades importantes de los materiales durante la síntesis [96]. El proceso general se basa en la disolución de la sal metálica en un disolvente adecuado, entonces el material soporte es agregado a la solución y dejado en agitación durante un determinado tiempo, donde la sal metálica será adsorbida sobre el soporte, posteriormente el disolvente se evapora y el polvo obtenido se reduce a altas temperaturas en atmosfera de H_2 [18].

Tanto la síntesis de impregnación como coloidal (algunas veces), necesitan de un tratamiento térmico a elevadas temperaturas en condiciones oxidantes y/o reductoras para obtener el estado metálico y como en el caso de los coloides, eliminar la capa orgánica que protege a las partículas. Cuando se utiliza cualquier tipo de carbón como soporte, este tratamiento térmico no tiene mayor afectación sobre el catalizador, salvo la posibilidad de incrementar el tamaño de partícula por el proceso de aglomeración. Sin embargo, cuando se utilizan materiales cerámicos y específicamente óxidos metálicos reducibles, este proceso térmico puede influir determinantemente en los procesos catalíticos.

3.0 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo general*

- Entender la relación de los procesos fisicoquímicos de adsorción/desorción de las especies involucradas en la electrooxidación del HCOOH, así como la variación de las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas metálicas, con la variación de la estructura superficial debió al cambio del tamaño de partícula.
- Llevar a cabo un estudio detallado de la influencia de los soportes cerámicos derivados de TiO₂, sobre las características electrocatalíticas de las nanopartículas de Pt y Pd en la electrooxidación de moléculas modelo como CO y electroreducción de O₂.

3.2 *Objetivos particulares*

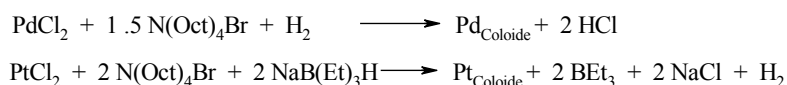
- Utilizando técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica, evaluar el cambio de las propiedades electrocatalíticas con respecto al tamaño de partícula, para una serie de catalizadores disponibles en el mercado (E-Tek Co.), durante la electrooxidación de ácido fórmico.
- Establecer los procesos superficiales responsables de la generación de la resistencia negativa durante la oxidación de HCOOH y definir su relación con factores estructurales relacionados con el tamaño de partícula.
- Discutir cualitativamente los diferentes procesos fisicoquímicos de adsorción/desorción de las especies intermediarias sobre la superficie de las nanopartículas, tomando como base los resultados aquí obtenidos y las propuestas mecanísticas de la literatura.
- Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Pt y Pd depositadas sobre carbón, Ebonex y nanotubos de TiO₂ dopados con heteroátomos: N, S, C y O, para las reacciones de oxidación de CO y reducción de O₂.
- Llevar a cabo una comparación con datos representativos reportados en la literatura.
- Evaluar el efecto de la temperatura en los fenómenos de interacción metal-soporte y determinar un posible proceso de encapsulación de las nanopartículas por especies provenientes del soporte.

- Identificar los parámetros experimentales como posibles fuentes de error durante la obtención de los datos cinéticos, que puedan llevarnos a la obtención de valores falsos y establecer un protocolo de evaluación para la obtención de la cinética de la reacción de reducción de O₂ utilizando materiales cerámicos reducibles como soporte.

4.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de coloides

La síntesis de los coloides se llevo a cabo utilizando una versión modificada de la técnica reportada por Bönnemann [52]:



Coloide de Pd

En un matraz balón de 250 mL con agitación mediante una barra imantada, PdCl₂ (500 mg, 2.82 mmol) y bromuro de tetra-octilamonio (2.31 g, 4.23 mmol) se disolvieron en 100 mL de tetra-hidrofurano anhidro (THF_{anh}) en condiciones de atmosfera inerte (N₂). La reducción se llevo a cabo mediante el burbujeo de hidrógeno durante 16 h, de la cual se obtuvo una solución oscura. Terminado el tiempo de reacción, se agregaron THF hasta completar 100 mL y 50 mL de H₂O MQ (18 MΩ cm⁻¹). La solución se dejó reposar durante 16 h, entonces el sobrenadante fue retirado y secado a 40 °C y presión reducida (175 mbar), durante 6 h. Se obtuvo un polvo negro, redispersable en THF cuyo contenido de Pd = 81.1383 %, calculado mediante la diferencia de masa obtenida del análisis TGA. Análisis elemental: N: 0.167 %, C: 5.05 %, H: 1.32%, ^aBr: 12.325_{cal}.

^a Calculado a partir de la diferencia porcentual de TGA y análisis elemental.

Coloide de Pt

En un matraz balón de 250 mL con agitación mediante una barra imantada, PtCl₂ (1g, 3.625 mmol) y bromuro de tetra-octilamonio (4.111 g, 7.515 mmol), se disolvieron en 100 mL de THF anhidro en atmosfera inerte (N₂); la solución se agitó vigorosamente durante 10 h a 40 °C, pasado este tiempo la solución tomó una coloración rojiza. La reducción se llevó a cabo agregando una solución de trietil borhidruro de sodio 1.0 M (7.515 mL/Sol., 7.515 mmol) disueltos en 100 mL de THF en un lapso de ~ 2h, la solución se dejo reaccionar 16 h más

en estas condiciones. Al término de la reacción, se obtuvo una solución oscura la cual fue secada a presión reducida (315 mbar). Al sólido obtenido se le adicionaron 70 mL de HCCl_3 y se le realizaron tres lavados con agua MQ ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) en un embudo de separación. La fase orgánica se separó y secó a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y 315 mbar durante 12 h. Se obtuvo un producto semi-sólido negro de aspecto metálico redispersable en solventes orgánicos cuyo contenido de Pt = 15.715 % de acuerdo al análisis TGA. Análisis elemental: C: 62.64 %, H: 13.170 %, N: 2.278 %, $^{\text{a}}\text{Br}$: 4.197_{cal}.

4.2 Preparación del material soporte.

Ebonex

El material Ebonex® (proporcionado por Atraverda, UK) de tamaño micrométrico, fue molido en atmosfera de Ar, utilizando un equipo Pulverisette de movimiento planetario con una aceleración máxima de $700 \text{ m}^2/\text{s}$ y bolas de acero de 1 cm durante 15 minutos. De acuerdo con la experiencia tomada en el desarrollo de este trabajo, la obtención de partículas de tamaño sub-micrométrico utilizando el método de molienda, fue un tanto difícil. La obtención de las partículas de tamaño sub-micrométrico ($\sim 300 \text{ nm}$) se llevó a cabo de la siguiente manera: después de la molienda, el polvo se dispersó en isopropanol utilizando un baño ultrasónico, esta suspensión se centrifugo durante 15 seg a 3700 rpm. Con esto, las partículas más grandes cayeron al fondo del tubo, mientras que las más pequeñas permanecieron dispersas. Con mucho cuidado, la suspensión se decantó en un vaso de precipitados y se secó a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ en un desecador a presión reducida. El polvo obtenido, se limpió de posibles impurezas de hierro provenientes de la molienda, con una solución 2 M de ácido cítrico durante 2 h con agitación magnética. Transcurrido este tiempo, la suspensión Ebonex/ácido cítrico fue centrifugada y lavada en repetidas ocasiones con agua MQ para eliminar el exceso de ácido cítrico y sales de hierro. Un lavado final se realizó con acetona. El polvo obtenido se seco a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche.

Nanotubos de TiO_2 (TiONT)

La síntesis de nanotubos de óxido de TiO_2 se realizó mediante la técnica hidrotérmica [104] descrita a continuación. En un vaso de precipitados de 1000 mL agitado mediante una barra

magnética, se dispersaron 7 g de TiO_2 (Degussa P-25, con relación de fases anatasa-rutilo 70/30 respectivamente) en 700 mL de una solución de NaOH 10 M. Al cabo de 1 h se obtuvo una suspensión de aspecto lechosa la cual fue introducida en una autoclave a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con corriente de aire durante 72 horas. Antes del tratamiento hidrotérmico la autoclave se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado blanco se lavó varias veces con agua, una solución de HCl 0.1 M y una solución de etanol (cada paso se realizó con un intervalo de 18 h). El precipitado blanco final se secó en un desecador al vacío a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 h.

Las vacancias estructurales se llevaron a cabo al someter 0.5 g de TiONT a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en un horno tubular en atmósfera de hidrógeno durante 1 h, la velocidad de calentamiento fue de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Pasado el tiempo de sinterización, se enfrió a temperatura ambiente en las mismas condiciones. La opacidad del material (polvo gris), al final del tratamiento térmico es característica de la formación de vacancias.

Nanotubos de TiO_2 dopados (TiONT-X), X= N, S y C.

El dopado de los nanotubos de TiO_2 con nitrógeno, azufre y carbón, se obtuvo utilizando el método de dispersión en estado sólido. 2 g de urea (para N), tio-urea (para S), glucosa (para C) y 0.5 g de TiONT respectivamente, fueron mezclados y molidos hasta lograr una completa incorporación de ambos polvos. Utilizando un crisol con tapa, la mezcla fue calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, velocidad de calentamiento de $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Pasado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvieron polvos: amarillo para TiONT-N, amarillo-rojizo para TiONT-S y gris oscuro para TiONT-C.

Carbón Vulcan 3

El carbón utilizado como soporte, fue previamente limpiado mediante el siguiente protocolo. 2 g de carbón Vulcan-3 (Cabot Co.), fueron suspendidos en acetona (40 mL) en un baño ultrasónico durante 15 minutos, y posteriormente puesto a reflujo durante 2 h. Terminada esta etapa, haciendo uso del dispositivo de limpieza del equipo de determinación del área superficial (BET), fue secado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h e inmediatamente y sin contacto con el aire, la temperatura fue incrementada a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y la presión disminuida a $\sim 5\text{ mbar}$ durante 5 h más. La determinación del área superficial se

llevo a cabo mediante la adsorción de N₂, en un equipo Micrometrix tristar 3000, en nitrógeno líquido (77 K). Area superficial calculada: 78.6 m²/g.

4.3 Síntesis de los catalizadores.

La síntesis de los diferentes catalizadores se llevo a cabo utilizando tres métodos muy comunes para la deposición del metal: *Coloidal, impregnación y adsorción*. Esto con el objetivo de establecer si los métodos de preparación comúnmente utilizados en la síntesis de catalizadores soportados en carbón, son adecuados en soportes cerámicos de tipo TiO₂.

Método coloidal.

Pd-Carbón (11.1% Pd/C)

En un vaso de precipitados con 30 mL de acetona se dispersaron 29.7 mg de carbón previamente tratado. Con ayuda de una micro-jeringa se añadieron 612 µL (2.7807 mg/Pd) de una solución de Pd coloidal en acetona con una concentración ~4.6 mM. La suspensión se agito vigorosamente durante 30 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente se dejó secar en un horno a 100 °C durante una noche. La capa orgánica del coloide fue removida en un horno tubular a 350°C (incrementos 10 °C/min) en una atmosfera de nitrógeno durante una 1 h, y 3 h más en hidrógeno. Transcurrido el proceso térmico se dejo enfriar a temperatura ambiente manteniendo siempre la atmosfera de hidrógeno. La carga del metal se comprobó posteriormente mediante espectroscopia acoplada de plasma y espectrometría de masas (ICP-MS): 11.1 % Pd.

Pt-Carbón (9.3% Pt/C)

Para esta síntesis se utilizó un protocolo similar a Pd/C. En resumen, 1642 µL de una solución coloidal en iso-propanol (4.67 mM) fue vertida en una suspensión con 28.5 mg de carbón. Después de agitar y secar, la capa orgánica se removió a 250 °C (incrementos 10 °C/min) en atmosfera de aire sintético y nitrógeno durante 1 h cada uno, finalmente la temperatura se incremento a 400 °C en atmosfera de hidrógeno y se mantuvo durante 3 h más. Carga de Pt calculada mediante ICP-MS: 9.35 %.

Pt-Nanotubos de TiO₂ (8% Pt/TiONT-Col)

De igual manera que las síntesis anteriores, un volumen adecuado de una solución de Pt coloidal en iso-propanol necesaria para obtener una carga nominal de 8 % en peso, fue adicionado a una suspensión de TiONT en iso-propanol. Después de agitar y secar, la capa orgánica fue removida a 350 °C (incrementos 10 °C/min) en atmosfera de nitrógeno durante 1 h y en hidrógeno 5 h más. El catalizador fue etiquetado como: 8% Pt/TiONT-Col.

Método de impregnación.***Pt-Ebonex (2.3% Pt/E-I)***

150 mL de THF_{anh} (Aldrich Co.) contenidos en un matraz balón de tres bocas en condiciones de atmosfera inerte (N₂), fueron mezclados 10 mg de PtCl₂ y 74.9 mg de Ebonex, la suspensión se agito durante 12 h. Transcurrido este tiempo y con la ayuda de un embudo de adición 20 mL de THF_{anh} conteniendo la cantidad necesaria de KB(Et)₃H para reducir la sal de Pt, fueron adicionados en un lapso de 2 h mantenido la agitación durante 24 h mas. Posteriormente el catalizador fue separado mediante centrifugación y lavado en varias ocasiones (al menos tres) con agua ultra pura y finalmente con acetona para después secar a 70 °C. Carga de Pt calculada mediante ICP-MS: 2.3 %.

Pt-TiONT (3.6% Pt/TiONT-I).

Siguiendo el mismo protocolo que Pt/E-I. Fueron mezclados 3.9 mg de PtCl₂ y 47.6 mg de nanotubos de oxido de titanio, la suspensión se agitó durante 2 h. La sal de Pt se redujo con una solución de KB(Et)₃H en THF_{anh}, la reacción fue continuada durante 24 h más. Posteriormente el catalizador fue separado por centrifugación, lavado en varias ocasiones con agua MQ y un lavado final con acetona y secado a 70 °C. Carga de Pt calculada mediante ICP-MS: 3.6 %.

Método de adsorción.***Pt-Ebonex (0.32% Pt/E-A)***

150 mL de THF_{anh} (Aldrich Co.) contenidos en un matraz balón de tres bocas en condiciones de atmosfera inerte (N₂), fueron mezclados 34.1 mg de PtCl₂ y 475 mg de Ebonex. La suspensión se agito durante 12 h. Transcurrido este tiempo el sólido suspendido fue separado mediante centrifugación. 150 mL de THF_{anh} limpio se agregaron nuevamente al soporte impregnado con la sal de Pt, manteniendo siempre la atmosfera de nitrógeno. La reducción del Pt se realizó adicionando 20 mL de THF_{anh} conteniendo la cantidad necesaria de KB(Et)₃H, la agitación vigorosa se mantuvo durante 24 h más. Entonces el catalizador se separó por centrifugación y se lavó en varias ocasiones con agua MQ, acetona y fue secado a 70 °C. Carga de Pt calculada mediante ICP-MS: 0.32 %.

Pd-Ebonex (1.95% Pd/E-A).

De acuerdo al protocolo para Pt/E-A. Se mezclaron 42 mg de PdCl₂ y 475 mg de Ebonex. La suspensión se agitó durante 12 h. Pasado este tiempo, el catalizador fue separado del disolvente y vertido nuevamente en 150 mL de THF_{anh}, para después ser reducido con una solución de KB(Et)₃H en THF_{anh}. La reacción se continuó durante 24 h más. Posteriormente el catalizador fue separado del disolvente, lavado y secado a 70 °C. Carga de Pt calculada mediante ICP-MS: 1.95 %.

Pt-Nanotubos de Óxido de TiO₂, no dopados y dopados con N, S, y C.

(19% Pt/TiONT-A, 13.1% Pt/TiONT-S-A, 3.2% Pt/TiONT-N-A, 11.1% Pt/TiONT-C-A).

De acuerdo al protocolo para Pt/E-A. Fueron mezclados 40.2 mg de PtCl₂ y 48 mg de nanotubos de oxido de titanio (TiONT). La suspensión se agitó durante 12 h. Después de este tiempo el catalizador fue separado del disolvente y vertido nuevamente en 150 mL de THF_{anh}, para después ser reducido con una solución de KB(Et)₃H en THF_{anh}. La reacción se continuó durante 24 h más. Posteriormente el catalizador fue removido, lavado y secado a 70 °C. Carga de Pt calculada mediante ICP-MS: 19 %.

El mismo procedimiento fue utilizado durante la síntesis de los catalizadores de Pt soportados en nanotubos de óxido titanio dopados con N, C y S. La determinación de la carga de Pt se realizó de igual forma mediante ICP-MS. Los catalizadores fueron etiquetados de la siguiente forma: 13.1% Pt/TiONT-S-A, 3.2% Pt/TiONT-N-A, 11.1% Pt/TiONT-C-A.

4.4 Evaluación electroquímica

4.4.1 Electrooxidación de ácido fórmico sobre catalizadores de Pt/C_{XC-72}

Celda electroquímica: Se utilizó una celda de vidrio comercial de 20 mL con un arreglo de tres electrodos. Un electrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat.} (0.256 V/NHE) como electrodo de referencia, sin embargo todos los potenciales estarán reportados con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE), un alambre de platino como contraelectrodo y una barra de Au con una sección transversal de 0.0314 cm², embebida en una barra de teflón como electrodo de trabajo.

Materiales: Las soluciones fueron preparadas utilizando los reactivos tal cual fueron obtenidos del mercado, sin ningún tratamiento de limpieza. Acido fórmico grado analítico > 98 %, H₂SO₄ Sigma-Aldrich (≥ 98 %), agua de ultra alta pureza Milli-Q (18.2 MΩ cm⁻¹). Solución de Nafion® 5% wt Sigma-Aldrich. El oxígeno disuelto en solución se removió mediante flujo de Ar de alta pureza (6.0-MTI, 99.999 %). Los catalizadores de Pt/C XC-72 de diferentes cargas específicas de Pt (5-60 %) cuyos tamaños partículas corresponden a 1.5-4.2 nm, fueron obtenidos de la compañía Etek Co.

Metodología de preparación de los catalizadores: La evaluación electroquímica para la evaluación de oxidación de HCOOH sobre Pt/C, se llevó a cabo utilizando la técnica de electrodo disco rotatorio (RDE). El catalizador se preparó mezclando 50 mg del catalizador correspondiente en 1 mL de una solución de Nafion® (5 % wt) y 5 mL de agua Milli-Q. La suspensión se dispersó en un baño ultra-sónico durante 30 min obteniéndose así la tinta del catalizador. El electrodo de Au, fue pulido con un acabado espejo utilizando Al₂O₃ de diferentes tamaños de grano (1-0.05 μm). El Al₂O₃ remanente en la superficie de Au, se eliminó después de varios lavados sucesivos (5 min. cada paso) con agua/iso-propanol (1:1)

en un baño ultra-sónico. Con la ayuda de una micro-jeringa se depositaron, para todos los casos, 2 μL de la tinta del catalizador, lo cual permitió obtener cargas específicas de Pt de: 26, 53, 106, 159, 212 y 318 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para los catalizadores 5, 10, 20, 30, 40 y 60 % wt respectivamente. La gota de catalizador depositada, se secó mediante flujo de Ar o por evaporación a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio tapado para evitar su contaminación.

Metodología de evaluación electroquímica: La evaluación mediante voltmaperimetría cíclica e impedancia electroquímica se realizó utilizando un potenciostato/galvanostato PGSTAT 3600 y un electrodo disco rotatorio con controlador de velocidad Pine. En todos los casos, la inmersión del electrodo de trabajo se hizo a potencial controlado 0.05 V/RHE, para evitar la oxidación de las partículas y la producción repentina de gases (CO_2 en presencia de HCOOH) que pudiera dañar la calidad de la película de catalizador.

Para los voltamogramas fue utilizada una ventana de potencial de 0.05 a 1.15 V/RHE a distintas velocidades de barrido y rotación, ($5\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) y ($0\text{-}1200 \text{ RPM}$) respectivamente, utilizando diversas concentraciones de HCOOH (0, 0.01, 0.1 y 1.0 M). Los catalizadores fueron ciclados en diversas ocasiones en ausencia de HCOOH para eliminar posibles impurezas adheridas al catalizador, hasta obtener una gráfica potenciodinámica reproducible.

Los experimentos de impedancia electroquímica (EIS), se llevaron a cabo evaluando el sistema a distintos potenciales (0.35-1.15 V/RHE) utilizando 25 puntos por década en un rango de frecuencias de 0.1-10000 Hz y 10 mV de amplitud.

4.4.2 Reducción de O_2 y oxidación de CO sobre catalizadores de Pt y Pd depositados en Ebonex[®] y nanotubos de TiO_2

Celda electroquímica: Se utilizó una celda convencional de vidrio de 200 mL con arreglo de tres electrodos diseñada por nuestro equipo de trabajo (Figura 4.1). Un electrodo disco rotatorio de carbón vítreo intercambiable PINE modelo AFMSRCE de área geométrica 0.196 cm^2 , como electrodo de trabajo, un alambre de Pt en forma de espiral como contra-electrodo y un electrodo reversible de hidrogeno, igualmente confexionado por nuestro

equipo, separado de la celda y conectado mediante un capilar de Lugin para la reducción de O_2 y oxidación de CO, así como un electrodo mercurio/sulfato de mercurio (MSE 0.7 V/RHE en H_2SO_4 0.5 M) para la electrooxidación de ácido fórmico, como electrodo de referencia. Sin embargo todos los potenciales serán reportados con respecto a RHE.

Preparación de la Celda Electroquímica, Electrodo de Referencia y Contraelectrodo: Para garantizar la limpieza y reproducibilidad del sistema se utilizó el siguiente protocolo.

i) Antes de cada experimento, la celda electroquímica fue sumergida en una solución piraña (1:1 $H_2SO_4:H_2O_2$) por 12 horas y posteriormente enjuagada con abundante agua MQ y sumergida en un recipiente adecuado con agua hirviendo durante 5 minutos, al final fue enjuagada y puesta a secar.

ii) El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo normal de hidrógeno diseñado en el laboratorio (Figura 4.1b), fue sumergido en la solución piraña por algunos segundos y enjuagado con abundante agua y posteriormente lavado con agua hirviendo. El receptáculo con el alambre de platino se llenó con la misma solución electrolito utilizada en el experimento (H_2SO_4 0.5 M). La generación de hidrógeno se llevo acabo galvanostáticamente imponiendo una corriente de -10 mA hasta obtener un espacio de alrededor de 1 cm de largo de hidrógeno y 0.5 cm del Pt en contacto con el electrolito. Antes de usarse, el electrodo se dejo reposar durante al menos 15 min.

3.- El alambre de Pt en forma de resorte utilizado como contraelectrodo se enjuagó con agua MQ y se quemó en una flama de butano hasta el rojo vivo e inmediatamente lavado con agua MQ.

Materiales: Las soluciones fueron preparadas utilizando Acido fórmico de grado analítico (> 98 %), H_2SO_4 supra puro 99.98% (Aldrich Co.), agua de ultra alta pureza Milli-Q ($18.2 M\Omega cm^{-1}$) y gases de alta pureza: N_2 (> 99.999 %), O_2 (> 99.995 %) y CO (> 99.997 %) distribuidos por Alphagaz Co.

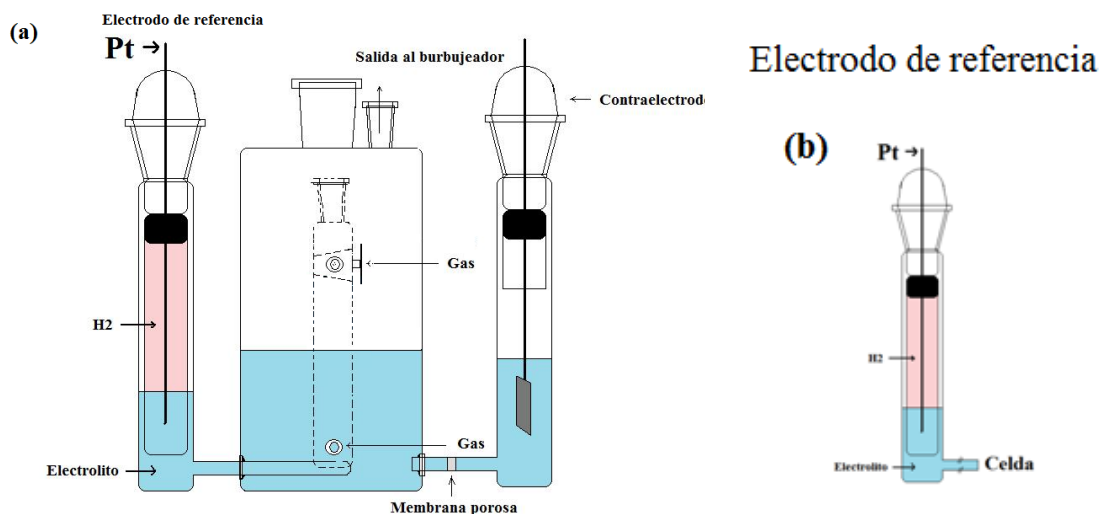


Figura 4.1. Representación esquemática de la celda electroquímica de tres compartimientos (a) y diseño del electrodo de referencia de hidrógeno (b), utilizados en la evaluación electroquímica.

Metodología de preparación de los catalizadores: La evaluación electroquímica se llevó a cabo utilizando la técnica de electrodo disco rotatorio de película delgada (TF-RDE). Los diferentes catalizadores de Pt y Pd depositados sobre carbón, Ebonex® y nanotubos de TiO_2 , se prepararon dispersando diferentes cantidades de los catalizadores (2-44 mg), más una cantidad de carbón en una relación de 0 - 40 % en peso, para el caso de los catalizadores soportados en materiales cerámicos, en 1 mL de una solución agua/isopropanol (1:1) con ayuda de un baño ultra-sónico por al menos 30 min. De acuerdo al tipo de catalizador, fueron tomados con ayuda de una micro-pipeta, volúmenes entre 3-40 μL de las diferentes tintas de catalizador, y se depositaron sobre el electrodo de carbón vítreo, previamente pulido (alumina = 0.05 μm) y limpio. Se obtuvieron cargas específicas diversas que en general variaron entre 1.7-58 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ para Pt y de 20-226 $\mu\text{g}_{\text{Pd}}/\text{cm}^2$ para Pd. El catalizador se dejó secar en un horno a 50 °C, entonces 10 μL de una solución de Nafion® (5 % wt) diluida 1/100 en una solución (1:1) isopropanol:agua fueron añadidos sobre el electrodo de trabajo para mantener las partículas adheridas al substrato. Este volumen de Nafion® asegura la formación de una película no mayor a 0.2 μm lo cual evita

problemas de transferencia de masa [94]. Entonces nuevamente se secó a 50 °C para adherir las partículas. Posteriormente el electrodo fue enjuagado con abundante agua MQ para eliminar las partículas de catalizador que no fueron adheridas al electrodo. Durante el traspaso del electrodo a la celda electroquímica, el catalizador fue protegido con una gota de agua en la superficie.

Evaluación electroquímica: La evaluación electroquímica se llevó a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100 y un micro-Autolab III/FRA2 controlado mediante el software GPS/FRA para los experimentos de impedancia. En todos los casos, la inmersión del electrodo de trabajo se hizo a potencial controlado 0.1 V/RHE. Antes de realizar cualquier experimento, el electrodo de trabajo fue barrido al menos 10 veces entre 0.05-1.2 V/RHE, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, en la solución electrolito H₂SO₄ 0.5 M o HClO₄ 0.1 M previamente burbujeado con N₂ por al menos 15 min., para eliminar el oxígeno disuelto.

Los experimentos de reducción de oxígeno se llevaron a cabo en un electrolito saturado mediante flujo de O₂, en un rango de potencial entre 0.2-1.0 V/RHE y velocidad de barrido de 20 mV/s, utilizando distintas velocidades de rotación (1000-2500 rpm).

La evaluación de oxidación de CO sobre los diferentes catalizadores, se llevó a cabo burbujeando CO en la solución, manteniendo un potencial constante (0.1 V/RHE), durante 10 min. Transcurrido este tiempo, el flujo se cambió por N₂ durante 30-40 min. para eliminar completamente el CO disuelto. Entonces se realizaron tres ciclos consecutivos de la siguiente manera: 0.1-0.05-1.2-0.05 V/RHE, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, al menos que se especifique algo diferente.

La evaluación potenciodinámica de electrooxidación de ácido fórmico se realizó en una ventana de potencial de 0.05-1.2 V/RHE, a 1200 rpm, sin embargo se realizaron los análisis a diferentes velocidades de rotación (0-1200 rpm), así como diferentes velocidades de barrido (5-100 mV/s). Los experimentos de impedancia electroquímica (EIS), se hicieron utilizando siempre el mismo electrodo evaluado durante la voltamperometría cíclica. Para tal efecto, fueron establecidos diferentes potenciales entre 0.05-1.0 V/RHE, con un

incremento de 0.1 V para cada análisis, al término de cada medición el potencial se estableció nuevamente en 0.05 V. Se utilizaron 51 puntos por década en un rango de frecuencias de 0.1-10000 Hz y 10 mV de amplitud. El análisis cronoamperométrico se llevó a cabo en estado estacionario a potencial constante (0.45 V/RHE) durante 300 s.

4.5 Instrumentación.

4.5.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).

La evaluación de los tamaños de partículas y datos de dispersión, así como características cristalográficas de los coloides y catalizadores, se realizó utilizando un equipo TOPCON 002B (200 kV) con filamento de LaB₆, con resolución máxima de 0.18 nm. Para la obtención de las imágenes fue utilizada una cámara digital Sofretec. Para la preparación de las muestras, se dispersó una pequeña cantidad de la muestra en acetona con ayuda de un baño ultrasónico, con una pipeta pasteur, fue depositada una gota de la muestra sobre una pequeña malla de cobre recubierta con una fina capa de carbón. Esta se dejó secar completamente y se montó para su evaluación.

4.5.2 Difracción de rayos-x.

Las características de las estructuras cristalinas de los catalizadores y coloides, fueron determinados utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 Advance, empleando una fuente de radiación K α de Cu (1.54 Å) con un filtro de Ni. La región angular 2θ de 5°-80 ° o 5°-100 ° para algunos casos, fue explorada a una velocidad de barrido de 0.02°/s con una resolución angular de 0.02 ° para todas las pruebas. La corriente del cañón empleada fue de 100 mA con un voltaje de aceleración de 40 kV. La fórmula de Scherrer se utilizó para el cálculo de los tamaños de partícula, así como de los parámetros de red. La caracterización de los patrones de difracción se hizo mediante la comparación con la base de datos interna del equipo.

4.5.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Las mediciones de XPS se realizaron en un equipo MULTILAB 2000 (TERMO), utilizando radiación proveniente de un ánodo Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV). Las señales de C1s a

284.2 eV y Au 4f_{7/2} 83.76, fueron utilizadas como referencia. La deconvolución de los gráficos se llevo a cabo utilizando el programa libre XPS Peak Fit 4.1. Para realizar el análisis, una cantidad moderada de la muestra se disperso en acetona, con ayuda de un baño ultrasónico. Con una pipeta pasteur, una cantidad de la tinta fue depositada sobre un portamuestra de Si metálico puro o sobre un portamuestra de acero inoxidable previamente recubierto por una película de Au metálico mediante la técnica de plasma. La muestra se dejo secar a 50 °C en una estufa de flujo laminar antes de montar en el equipo para su estudio.

4.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las imágenes superficiales fueron realizadas a diferentes ampliaciones en un equipo de alta resolución JEOL JSM 6700F operado con un voltaje de aceleración de 2, 6 o 10 kV en modo de electrones secundarios y retrodispersados. Para su análisis, las muestras fueron dispersadas en acetona con un baño ultrasónico. Con una pipeta pasteur una cantidad de la muestra se depositó en un portamuestra metálico

4.5.5 Análisis termo-gravimétrico (TGA).

La evaluación del porcentaje metalorgánico de los colides, se llevó a cabo mediante el análisis termo-gravimétrico, utilizando un equipo Setaram 92-16. 26.9729 mg de coloide de Pt y 23.790 mg de coloide de Pd, fueron puestos en un micro crisol y el experimento se realizó entre 25 y 700 °C con un gradiente de temperatura de 5 °C/min en una atmosfera 0.2:0.8 oxígeno-argón.

4.5.6 Determinación del área superficial (BET)

Se llevaron a cabo las isotermas de adsorción/desorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritic TRISTAR. Las isotermas representan la cantidad de N₂ adsorbido como función de la presión relativa a 77 K y el área superficial específica fue calculada mediante la ecuación BET. Antes de la medición, las muestras recibieron un tratamiento de limpieza. Una cantidad de muestra entre 100-300 mg fue puesta en un tubo portamuestra, después de ser pesado, el tubo se conectó al sistema de limpieza del equipo, la temperatura fue

incrementada hasta 180 °C y la presión reducida a $\sim 7.9 \times 10^{-5}$, la muestra se dejó en estas condiciones durante 5 h, transcurrido este tiempo el sistema se enfrió a temperatura ambiente y el tubo pesado nuevamente. Posterior al proceso de limpieza, el tubo se conectó al equipo Micrometric para su medición.

4.5.7 Espectroscopia Infra-rojo (FTIR).

Para las mediciones FTIR in-situ, se utilizó un equipo Bruker Tensor 27, equipado con un detector MCT enfriado con N₂ líquido. Todas las mediciones se realizaron en una celda de vidrio electroquímica diseñada en modo de reflexión externa con una configuración de película delgada. La celda estuvo acoplada en la parte inferior con un prisma de CaF₂ a 60° del prisma base. Antes de cada experimento la cámara de reflexión se evacuó para evitar la interferencia del CO₂ atmosférico. Los espectros son mostrados en modo de absorbancia definido como $A = -\log(I/I_0)$, donde I_0 y I representan las intensidades de las señales de IR reflejados desde la superficie de Pt en la solución electrolito antes y después del burbujeo con CO respectivamente. Para la medición de los espectros de infra-rojo, el catalizador se dispersó con ayuda de un baño ultrasónico en iso-propanol, un volumen conocido de la suspensión se depositó en la superficie caliente del electrodo de Au ~ 80 °C (Área superficial geométrica 0.785 cm²), posteriormente se enfrió a temperatura ambiente mediante el flujo de N₂, y se enjuagó cuidadosamente con agua MQ. En este caso, la película de Nafion® no se añadió para evitar interferencias en la medición, sin embargo las partículas de catalizador permanecieron adheridas al electrodo.

4.5.8 Espectroscopia de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

La composición global de los catalizadores Pt/C y Pt/TiOx fue determinada utilizando ICP-MS. Las muestras se digitaron en agua regia concentrada (6.6M HCl-2.1M HNO₃) preparada con ácidos de ultra alta pureza (Suprapure®, Merck) a 60° C durante una noche, de acuerdo al procedimiento descrito por Scaccia et al. [105]. Posteriormente parte de la solución digestada se pipeteó y diluyó hasta obtener una solución conteniendo ~ 50 ppm de Pt considerando la carga nominal. Las muestras de Pt fueron promediadas a partir de 3

mediciones con diferentes longitudes de onda ($\lambda = 265.945, 214.423$ y 204.937 nm). Los valores promediados se compararon por interpolación con una gráfica de calibración realizada con muestras estándar. La serie estándar de Pt se preparó utilizando H_2PtCl_6 diluido en agua regia ($0.3\text{M HCl}-0.1\text{M HNO}_3$) con diferentes concentraciones: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 ppm. Las curvas de calibración (no mostradas) consistieron de una línea recta de intensidad vs concentración de Pt con R^2 mayores a 0.9954.

ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE CATALIZADORES DE PT/C XC-72.

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización electroquímica del material soporte (Au y Au/C XC-72)

La propuesta central en esta sección, es examinar cualitativamente los procesos de oxidación del ácido fórmico en función del tamaño de las nanopartículas de Pt (1.5-4.2 nm), empleando técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica.

La Figura 5.1a, muestra un CV típico para un electrodo sólido de Au en una solución de H_2SO_4 0.5 M. La región I (0.0–0.6 V) corresponde a la carga de la doble capa, seguida por la denominada región de formación de pre-óxidos designados como Au-OH (0.6-1.35 V), mientras que la región III (> 1.35 V) corresponde a la zona de formación de óxidos compactos. El pico principal al potencial $E = 1.11$ V durante el barrido catódico, se debe a la reducción de la película de óxidos formados durante el barrido anódico. Dicho comportamiento se ha reportado previamente para un electrodo de Au policristalino [106, 107]. La Figura 5.1b, pertenece al CV de una película de carbón vulcan XC-72 depositada sobre el electrodo de Au, el análisis electroquímico se realizó en las mismas condiciones que el electrodo de Au sólido. El incremento de la corriente capacitiva se debe al aumento del área superficial por la presencia de la película de carbón. El pico de reducción/oxidación entre 0.4-0.8 V en la región I, es causada por la reacción redox de funcionalización quinona/hidro-quinona del carbón [108], en tanto que el aumento de corriente en la región II ($E > 1.4$ V) corresponde a la oxidación de carbón por la formación de CO_2 [15]. El pequeño pico a $E = 1.11$ V durante el barrido catódico pertenece a la reducción de los óxidos de Au debido a la presencia de poros en la película de carbón, sin embargo, esto no representa un problema durante la evaluación de las nanopartículas de platino. Este mismo análisis se realizó en los materiales soporte, utilizando una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCOOH}$ 0.1 M. Bajo estas condiciones, el Au y el carbón

no mostraron actividad para la oxidación de HCOOH y los voltamogramas fueron iguales con respecto a los realizados únicamente en una solución de H₂SO₄, por lo que no son mostrados. Esto garantiza que los materiales utilizados como soporte, no presentan interferencias durante la evaluación de los diferentes catalizadores Pt/C.

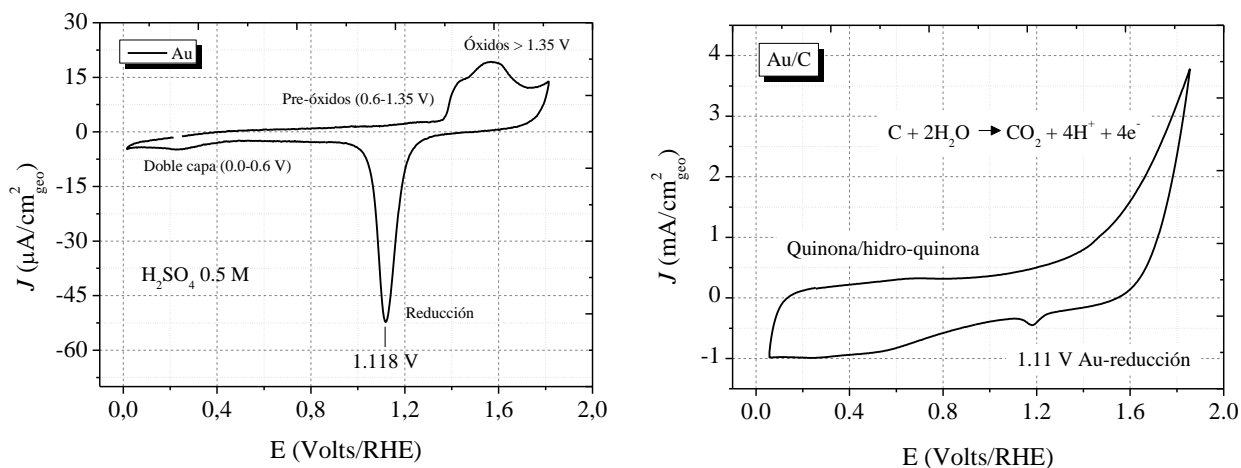


Figura 5.1. Voltamperometría cíclica en estado estacionario de un electrodo sólido de Au policristalino (a) y una película de carbón vulcan XC-72 depositada sobre el electrodo de Au (b). H₂SO₄ 0.5 M en atmosfera de N₂. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

5.2. Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.1 M

La Figura 5.2 muestra los voltamogramas de los catalizadores de Pt soportados en carbón vulcan XC-72 (tamaño de partícula, 1.5-3.7 nm), en una solución de H₂SO₄ 0.1 M sin oxígeno, el cual se removió mediante el burbujeo de Ar. Los voltamogramas muestran tres regiones de potencial característico de una estructura de Pt policristalino [109]. La región de hidrógeno (H_{upd}) entre 0.05-0.4 V, medida como una función de la carga de Pt (5-40% w/w), exhibió cambios en función del tamaño de partícula. Asumiendo una forma cubooctahédrica, comúnmente reportada para nanopartículas de Pt [4], una mayor definición de los picos alrededor de 0.144 V y 0.270 V puede asociarse a una mejor distribución de átomos sobre las superficie de los planos cristalinos (110) y (100) respectivamente. El rango de potencial entre

0.4 V y 0.8 V, corresponde a la región de la doble capa, el pico ancho observado en estos potencial, se asignó al equilibrio quinona/hidroquinona del carbón [108]. A potenciales por arriba de 0.8 V, se lleva a cabo la formación de óxidos, sin embargo aquí la dependencia de la formación de óxidos con respecto al tamaño de partícula no es tan claro. Este proceso se ve mejor definido durante el barrido catódico, donde un desplazamiento hacia potenciales más negativos toma lugar, cuando el tamaño de partícula disminuye (Figura 1b). Esto último concuerda con lo reportado en la literatura y dicha tendencia se ha explicado por un aumento en la oxofilicidad conforme el tamaño de partícula disminuye [110].

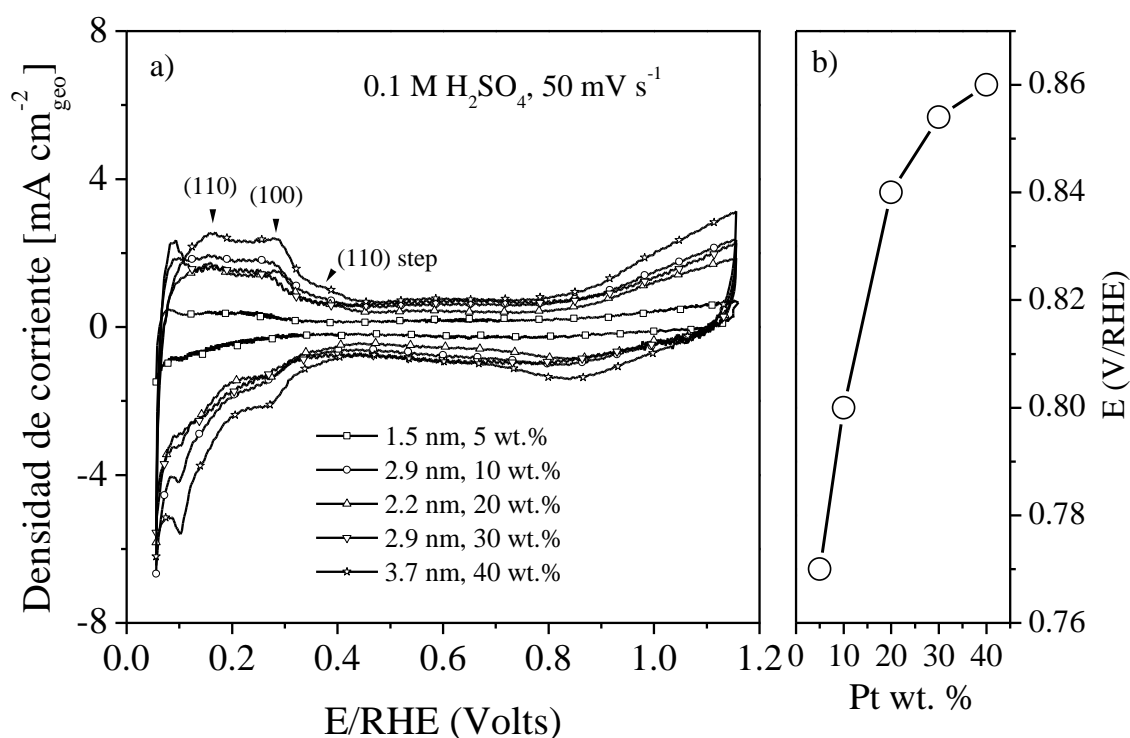


Figura 5.2. Voltamogramas de los catalizadores de Pt soportados en carbón vulcan XC-72, obtenidos en una solución de H₂SO₄ 0.1 M, a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de 100 mV/s (a). El recuadro derecho muestra la dependencia del potencial de reducción de los óxidos en función del tamaño de partícula (b).

5.3. Electrooxidación del ácido fórmico

Como consenso general, se ha propuesto que la oxidación del ácido fórmico sobre la superficie de Pt, se lleva a cabo por dos vías, una oxidación *directa* de $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$, y un proceso *indirecto* a través de la formación de intermediarios como CO [112]. Con el objetivo de ser claros, primero discutiremos los diferentes procesos que se llevan a cabo sobre las nanopartículas de Pt. La Figura 5.3, muestra los voltamogramas representativos obtenidos de la electrooxidación en una solución 0.1 M de HCOOH en 0.5 M H_2SO_4 , sobre nanopartículas de diferentes diámetros (1.5-3.7 nm). Los voltamogramas representan la densidad de corriente basada en el área específica, determinada por la carga coulombica necesaria para adsorber/desorber una monocapa de hidrógeno, asumiendo para esto $210 \mu\text{C cm}^{-2}$.

La forma de las curvas fue consistente con un mecanismo de dos vías (directo e indirecto) previamente reportado para Pt policristalino [182]. Aunque se observaron algunas diferencias, la forma general de las curvas permaneció invariable en todos los casos no importando la diferencia en tamaño de partícula. Se identificaron tres regiones principales, las cuales se marcaron como (1-3), de acuerdo al orden de aparición. Durante el barrido anódico, la región de H_{upd} (0.05-0.4 V) estuvo completamente bloqueada debido a la adsorción de CO, producto de la deshidratación del HCOOH. Conforme el potencial siguió incrementándose ($0.4 \leq E \leq 0.7$ V), se registró una pequeña corriente, asociada a la oxidación de una pequeña fracción de especies CO y a la oxidación de HCOOH, en los sitios liberados por el CO (pico 1) [30, 31]. Por arriba de 0.7 V, la velocidad de oxidación de CO y HCOOH se incrementa considerablemente (pico 2), aquí el potencial máximo dependió del tamaño de partícula (Figura 5.3c). Posteriormente la densidad de corriente disminuyó por la aparición de especies oxigenadas. Durante el barrido catódico, conforme el potencial disminuyó ($E < 0.9$ V), la densidad de corriente se incrementó considerablemente debido a la oxidación de HCOOH en los sitios libres de especies oxigenadas, alcanzando un máximo entre 0.75-0.4 V (Pico 3). Por debajo de 0.4 V, la corriente disminuye a casi cero nuevamente por la acumulación de especies CO_{ad} [38].

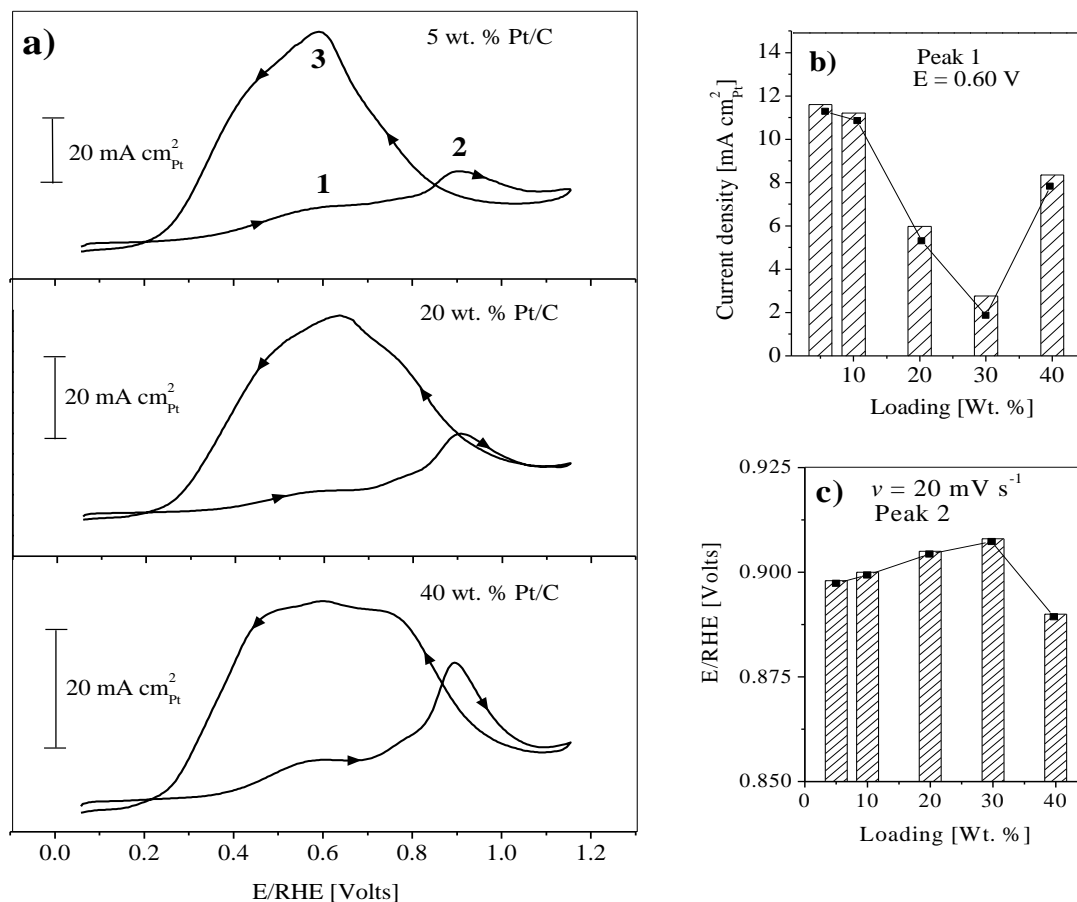


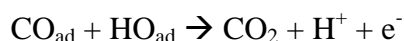
Figura 5.3. a) Curvas potenciodinámicas (20 mV s^{-1}) de la electrooxidación de $0.1 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sobre nanopartículas de diferente tamaño. b) Variación de la densidad de corriente para el pico 1 a un potencial estático ($E = 0.6 \text{ V}$). c) Variación del potencial máximo de oxidación del pico 2, con relación a la carga específica de Pt.

Aunque aparentemente el mecanismo de reacción es el mismo para todas las muestras, existen algunas diferencias en las tres regiones, las cuales dependen del tamaño promedio de partícula. Comúnmente, modificaciones en los procesos de adsorción/desorción y difusión de las especies adsorbidas sobre la superficie, se han relacionado con diferentes características morfológicas, las cuales a su vez dependen del tamaño de partícula [42,133].

De vuelta en los voltamogramas (Figura 5.3), el análisis de la región 1 reveló un marcado incremento de la actividad electrocatalítica conforme el tamaño de partícula disminuye (Figura 5.3b), esto último concuerda con los reportes de Weaver et. al. [44]. Weaver propuso que el incremento en la actividad conforme el tamaño de partícula disminuye, se debe a un menor factor de cobertura de las especies CO, lo cual corroboró mediante espectroscopia infrarroja. Aunque cabe mencionar que el proceso de cómo disminuye el factor de cobertura no está descrito. Si se considera que el proceso de deshidratación de HCOOH para formar especies CO, requiere al menos de dos sitios activos contiguos (efecto ensamblado) [31], y que el número de átomos contiguos en las *caras planas* disminuye con respecto al número de átomos en los *vértices* y *esquinas* conforme disminuye el tamaño de partícula [4], esto podría explicar la disminución del factor de cobertura sobre las partículas más pequeñas. Un ejemplo del efecto ensamblado se observa cuando átomos de bismuto decoran la superficie de Pt (111) y (100). La presencia de Bi, disminuye la cantidad de sitios contiguos Pt-Pt, con lo que el factor de cobertura de CO disminuye e incrementa la velocidad de electrooxidación [115].

A pesar de que en el voltamograma no es tan claro, se puede observar una pequeña disminución de densidad de corriente en el lado positivo del pico 1, este fenómeno es causado por la aparición de una resistencia diferencial negativa (RDN), la cual se ha relacionado con la adsorción de iones CO y especies formato [113]. Este fenómeno será discutido más adelante.

Por arriba de 0.7 V, la aparición de especies OH promueve la rápida oxidación de CO_{ad} lo cual se observa como un súbito incremento de corriente (pico 2). Si no se toma en cuenta el ion formato, el cual se oxida al mismo tiempo [113], y se asume que la oxidación de CO obedece un mecanismo Langmuir-Hinshelwood [114], tenemos:



De acuerdo al mecanismo de la reacción, el incremento de la cinética de oxidación de CO sería proporcional al incremento de especies OH sobre las partículas [116]. Sin embargo, diferentes estudios usando CO previamente adsorbido sobre la superficie y posteriormente oxidado, han demostrado que la oxidación ocurre a potenciales más bajos sobre las partículas

más grandes, las cuales se caracterizan por tener un potencial de oxidación más elevado, contradiciendo la propuesta anterior [42]. Esta inconsistencia, se ha explicado en términos de un incremento de la energía de enlace Pt-CO en las partículas más pequeñas [117]. En nuestros resultados (Figura 5.3c), se encontró que el pico asociado a la oxidación de CO_{ad} se encuentra desplazado a valores menos positivos conforme el tamaño de partícula disminuye, significando una mayor cinética de oxidación de CO. Este resultado está de acuerdo con la hipótesis de que la velocidad de reacción se incrementa con la presencia de especies OH, y este último a su vez puede estar relacionado con un menor factor de cobertura de CO, si consideramos que el OH y CO compiten por los mismos sitios activos [134]. Durante el barrido catódico, se observa la aparición de un pico considerablemente ancho el cual corresponde a la oxidación de HCOOH sobre una superficie de Pt sin la presencia de CO_{ad} [114].

5.4. Efecto de la concentración del HCOOH

La influencia de la concentración del HCOOH en la corriente de oxidación sobre las nanopartículas de Pt, está ilustrada en el conjunto de voltamogramas de la Figura 5.5. Se evaluaron concentraciones de HCOOH de 1.0, 0.1 y 0.01 M, con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Cabe mencionar que estas pruebas, así como los espectros de impedancia electroquímica adquiridos a 0.61 V/RHE, se efectuaron utilizando la misma película de catalizador con el fin de evitar cambios en la carga de catalizador y espesor de la película depositada, que pudieran influenciar la magnitud de corriente y los procesos de transferencia de masa respectivamente.

La forma general de los voltamogramas permanece invariable, con un bloqueo total de la superficie a $E < 0.4$ V debido a la adsorción de CO_{ad} , una oxidación característica entre 0.4-0.7 V, seguido de un pico de oxidación a potenciales > 0.8 V. Durante el barrido catódico se mantiene la misma condición, se observó la presencia de un pico considerablemente ancho asignado a la oxidación directa del HCOOH. Sin embargo algunos cambios sistemáticos pudieron ser observados (cuando la concentración disminuye): i) La densidad de corriente absoluta disminuye; ii) el pico de oxidación II se desplaza a potenciales más bajos (Figura

5.4a); iii) durante el barrido catódico, el potencial máximo de oxidación presenta un máximo de corriente con un tamaño de partícula de 2.2 nm (Figura 5.4) [118].

Estudios anteriores [32] demostraron que la disminución en la concentración de HCOOH también disminuyó el factor de cobertura de las especies CO_{ad} a potenciales $0.05 \leq E \leq 0.8$ V, esta condición promueve la formación de especies OH_{ad} a potenciales más bajos durante el barrido positivo, catalizando la formación de CO_2 por la oxidación de CO_{ad} . Este principio explica porque a medida que la concentración disminuye, el pico de oxidación II relacionado con la reacción $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (ecuación 5), se desplaza a potenciales menores.

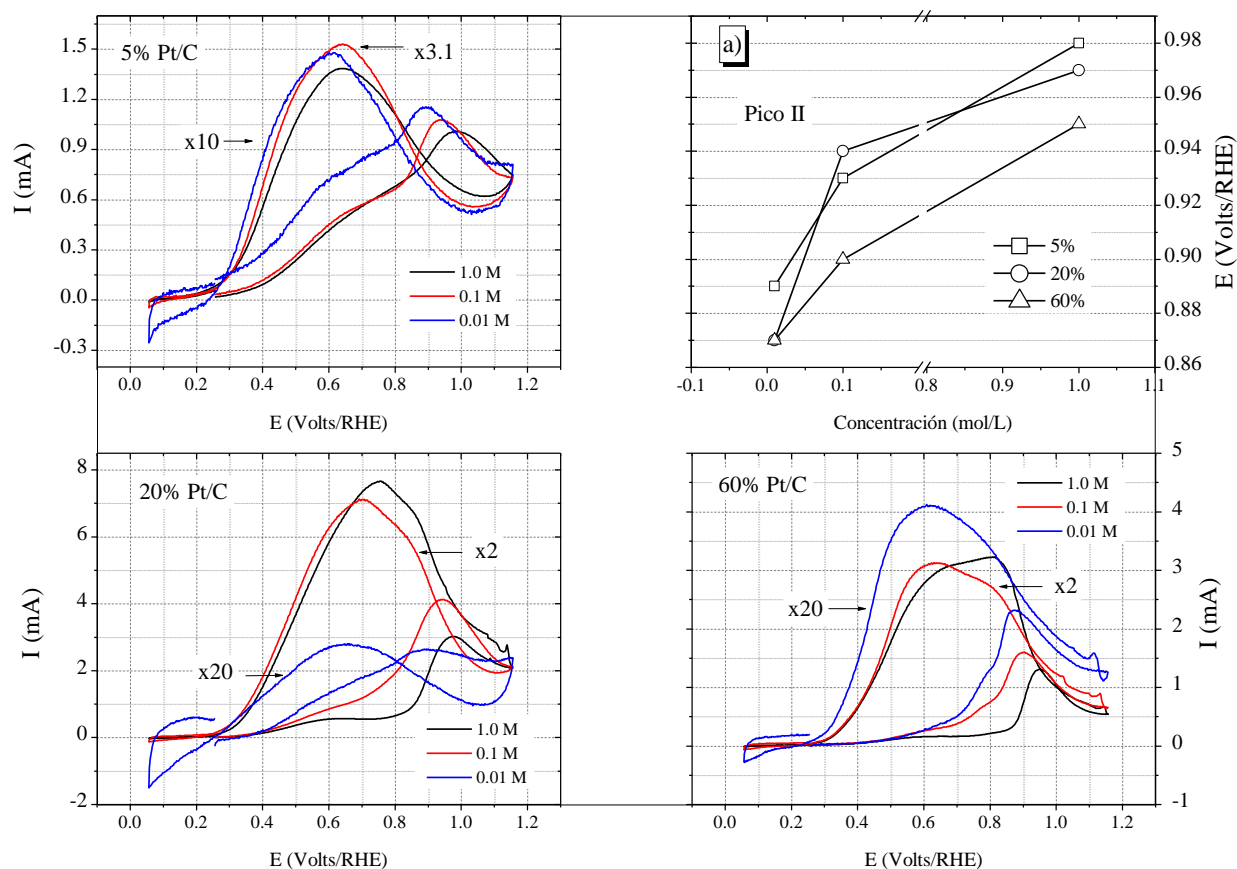


Figura 5.5. Resumen de los voltamogramas en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M a diferentes concentraciones. a) Variación del potencial de oxidación del pico 2 con respecto a la concentración de HCOOH.

5.5. Resistencia diferencial negativa (RDN)

Como se mencionó anteriormente, un efecto interesante se presenta a potenciales entre 0.6-0.7 V. Aunque en nuestras gráficas de CV no fue posible visualizarlo, generalmente este fenómeno se presenta como un cambio en la pendiente de oxidación a estos potenciales [119]. Los estudios a través de impedancia electroquímica, mostraron claramente el potencial donde el semi-círculo resistivo en los diagramas de Nyquist cambia del cuadrante 1 al 2 y el ángulo de los diagramas de fase rebasa los 90° debido a la aparición de lo que se conoce como resistencia diferencial negativa. Algunas propuestas asumen que la aparición de la RDN se encuentra asociada a la adsorción de especies OH [34], aunque claramente existen algunas controversias que no pueden explicarse con esta propuesta. Osawa et al. [119] discute que la aparición de la RDN, debida a la oxidación de CO_{ad} por la formación de OH_{ad} , no se encuentra sustentada por las evidencias experimentales, ya que la formación de especies OH se lleva a cabo a potenciales mayores de 0.8V/RHE, mientras que la RDN aparece a potenciales más bajos. Esta teoría concuerda con los estudios de Watanabe et al. [116] quien a través del análisis XPS, identificó las diferentes especies creadas sobre la superficie de Pt en función del potencial aplicado, encontrando que efectivamente las especies OH solo fueron identificables a potenciales $E \geq 0.8\text{V/RHE}$. A potenciales menores fueron identificadas especies $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$, las cuales también pueden participar en la oxidación de CO_{ad} como fue propuesto por el mismo Osawa [31]. Osawa propone que la RDN depende fuertemente de las condiciones locales más que de la condición total de la superficie, es decir, la oxidación de CO_{ad} en ciertas zonas del electrodo dejaría libre sitios activos en los cuales el ion formato sería adsorbido. El incremento de la concentración local de iones formato disminuiría la velocidad de reacción debido a un efecto de impedimento estérico entre los iones provocando la aparición de la RDN. Esta propuesta estuvo basada en el proceso de descomposición catalítica de los iones formato y acetato a CO_2 sobre la superficie de un metal de transición [120-122]. Aquí, se propone que el HCOOH y CH_3COOH son adsorbidos en la superficie metálica para dar formato y acetato respectivamente, a medida que el factor de cobertura de estas especies aumenta, la descomposición se ve suprimida considerablemente, sin embargo, el mismo efecto puede obtenerse por la co-adsorción de otras especies.

Considerando los resultados en la Figura 5.2, donde en ausencia de HCOOH el potencial de formación de óxidos es ≥ 0.8 V, se descarta que la aparición de las especies OH_{ad} o la oxidación de CO por reacción con los óxidos superficiales, sean responsables de la aparición de la RDN de acuerdo con lo propuesto por Osawa [119]. Para explicar este fenómeno tomaremos en cuenta el hecho de que las especies CO_{ad} y HCOO_{ad} son responsables de la pasivación de la superficie, considerando lo reportado en catálisis heterogénea [120-122].

La Figura 5.6 muestra el comportamiento de los diagramas de Bode y Nyquist más representativos para los catalizadores de Pt con diferentes cargas (5-60%), en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M con diferentes concentraciones de HCOOH (1-0.01 M) a potencial constante ($E = 0.61$ V/RHE). La aparición de la resistencia negativa estuvo relacionada con lo que llamamos “concentración superficial crítica” (CSC) de las especies CO_{ad} y HCOO_{ad} , la cual dependió tanto de la concentración de HCOOH como del tamaño de partícula. En las partículas más pequeñas, 1.5 nm (5% Pt/C), a medida que la concentración de HCOOH aumentó, la aparición de la RDN se llevó a cabo a frecuencias cada vez más bajas, hasta desaparecer completamente a una concentración 1.0 M. Por el otro lado, en las partículas más grandes, 4.2 nm (60% Pt/C), se observó un proceso contrario, donde el aumento de la concentración de HCOOH aumentó la frecuencia de aparición de la RDN, y al contrario de 5% Pt/C a una concentración de 0.01 M, la RDN no estuvo presente. Sin embargo, para partículas de tamaño intermedio el cambio de concentración no modificó la frecuencia de aparición de la RDN.

Haciendo una consideración meramente estructural, el mecanismo de reacción asume que para la generación/adsorción de CO_{ad} , es necesario un sitio de Pt libre, mientras que para la descomposición/adsorción del ion HCOO_{ad} , son necesarios dos sitios libres contiguos de Pt. Esto implica requisitos estructurales diferentes, lo cual se relaciona con el tamaño de partícula.

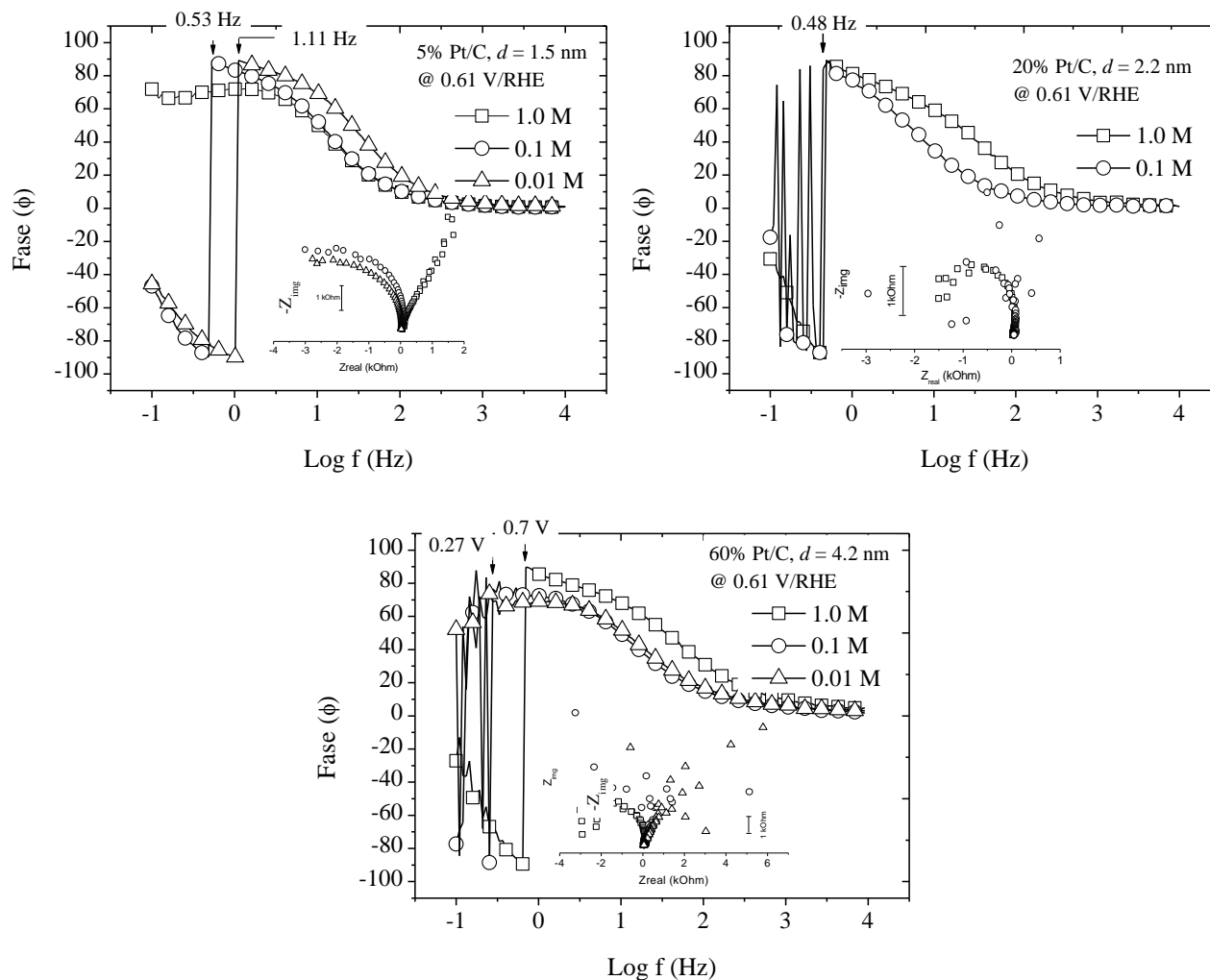


Figura 5.6. Resumen de los diagramas de Bode y Nyquist para los catalizadores de Pt con diferentes cargas (5-60% w/w) en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M con diferentes concentraciones de HCOOH (1-0.01 M). Potencial constante (0.61 V/RHE), rango de frecuencias de 10000-0.1 Hz, amplitud de potencial 10 mV.

La figura 5.7, representa esquemáticamente el proceso de adsorción de los iones formato considerando una partícula de Pt pequeña (1.5 nm). Nótese que el esquema describe un proceso hipotético basado en los resultados obtenidos, y datos reportados, así que tanto el arreglo cristalino como la adsorción de las diferentes especies no fueron determinadas, por lo que esta propuesta es solo tentativa. En las partículas más pequeñas, la cantidad de átomos en

las esquinas y vértices (círculos gris oscuro) con relación a los átomos en las superficies planas (círculos blancos), es grande [4]. Si consideramos que para la adsorción de los iones formato se necesita de dos sitios activos contiguos [119], la adsorción de éste en las partículas más pequeñas se vería limitada estructuralmente. Por otro lado, si consideramos que el aumento en la concentración de HCOOH, aumenta la concentración de especies orgánicas CO_{ad} y HCOO_{ad} [32], la probabilidad de encontrar CO_{ad} en superficies planas es mayor, esto disminuye la cantidad de sitios activos para la adsorción de las especies HCOO^- y evita alcanzar la concentración crítica para que la estabilización de la superficie se lleve a cabo y aparezca la RDN; sin embargo a medida que la concentración de HCOOH disminuye, ciertos sitios, antes ocupados por CO_{ad} , quedarían libres para la adsorción de las especies HCOO_{ad} , alcanzando así la concentración crítica para estabilizar la superficie y disminuir la cinética de reacción por lo que la RDN se haría presente.

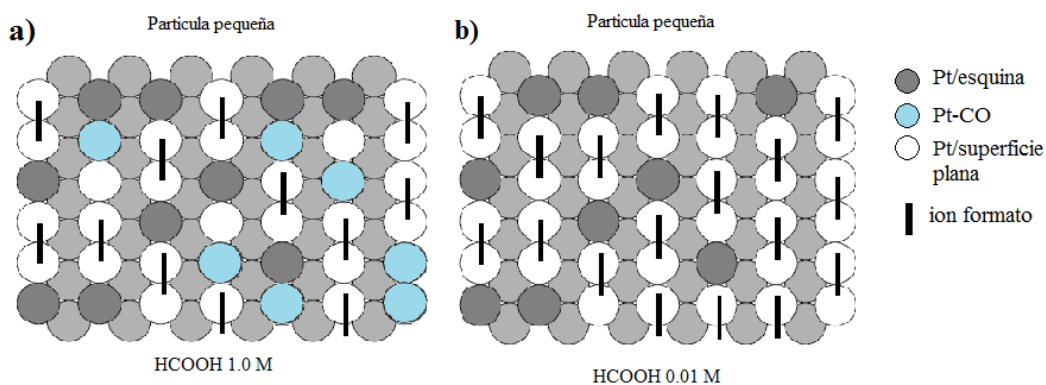


Figura 5.7. Modelo esquemático de la adsorción de HCOO_{ad} sobre una partícula pequeña, a diferentes concentraciones de HCOOH 1.0 y 0.01M, (a) y (b) respectivamente.

En las partículas más grandes, la cantidad de átomos en superficies planas es mayor que los átomos en las esquinas y/o vértices, por lo que en principio, la limitación estructural para la adsorción de HCOO_{ad} , antes propuesta para las partículas más pequeñas sería menor. Aquí a altas concentraciones (Figura 5.8a) la cantidad de especies CO_{ad} y HCOO_{ad} son

suficientemente altas, y son las interacciones formato-formato y formato-CO las que causan la estabilización de la superficie y aparición de la RDN. A medida que la concentración de HCOOH disminuye (Figura 5.8b), la cantidad de ambas especies no es suficiente para saturar la superficie y alcanzar su estabilización por lo que la RDN no aparece.

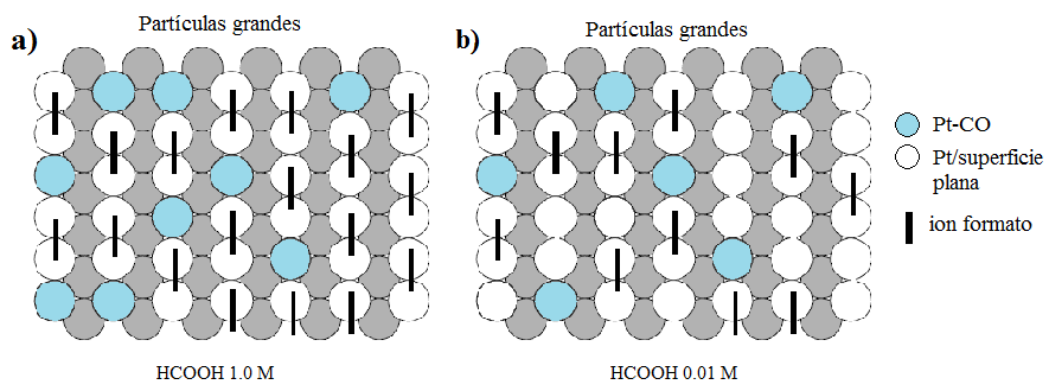


Figura 5.8. Modelo esquemático de la adsorción de HCOO_{ad} sobre una partícula grande, a diferentes concentraciones de HCOOH 1.0 y 0.01M, (a) y (b) respectivamente.

Estos resultados muestran claramente una relación entre los procesos superficiales de adsorción/desorción, con las concentraciones de las distintas especies implicadas en la oxidación del ácido fórmico y la estructura superficial, la cual a su vez depende del tamaño de partícula [33].

5.6. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La impedancia electroquímica fue utilizada para obtener mayor información acerca del efecto del tamaño de partícula sobre los procesos de oxidación del ácido fórmico. Los espectros fueron obtenidos a diferentes potenciales en un rango de 0.35-1.15 V/RHE con incrementos de 0.1 V, en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M + HCOOH 1.0 M, previamente burbujeada con Ar.

Las Figuras 5.9a y 5.9b, muestran los espectros de Nyquist del plano complejo, así como los diagramas de fase respectivamente, para toda la serie de catalizadores 5-60% Pt/C. La

depresión del semicírculo en el plano complejo (figura 5.9a) se correlacionó con un proceso farádico el cual envuelve una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante (CPE). Este proceso está representado en un circuito equivalente (Figura 5.10), cuyos datos ajustados se encuentran resumidos en la tabla 5.1.

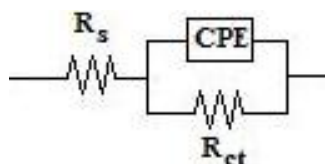


Figura 5.10. Circuito equivalente utilizado durante el ajuste para la electrooxidación del ácido fórmico sobre los catalizadores Pt/C (5-40 wt. %) a diferentes potenciales (0.35-1.15 V).

Conforme el potencial del electrodo se incrementó a 0.65 V, se observó una transición representada en los espectros de impedancia. Las partículas más pequeñas (1.5-2.2 nm) mostraron un aumento significativo de la resistencia de transferencia de carga, sin embargo para las partículas más grandes (2.9-3.7 nm), la impedancia mostró un cambio del primero al segundo cuadrante en el diagrama de Nyquist, y ángulos mayores a 90 ° en los diagramas de Bode. A potenciales superiores de 0.95, todos los catalizadores mostraron ya una respuesta en el segundo cuadrante, y la resistencia relacionada con la resistencia de transferencia de carga disminuyó nuevamente. Esta transición negativa de la impedancia Farádica a 0.65 V, esta correlacionada con la co-adsorción del ion formato lo cual promueve una considerable estabilización por las interacciones *formato-formato* y *formato-CO*, suprimiendo de esta forma la oxidación del HCOOH y promoviendo la aparición de la RDN [120]. Tal consideración, sugiere que el potencial al cual aparece la RDN está directamente relacionado con la habilidad de las partículas para estabilizar el ion formato junto con el CO hasta alcanzar lo que llamamos “*concentración superficial crítica*” (CSC), y de acuerdo con los resultados, esta CSC se alcanza primeramente en las partículas más grandes. Por arriba de 0.75 V, la aparición de especies HO_{ad} sobre la superficie detona la reacción de oxidación de CO_{ad} permitiendo la adsorción de HCOO⁻ sobre los sitios de Pt previamente bloqueados por CO. Este proceso resulta en un considerable incremento de la velocidad de reacción, lo cual se puede observar

por una súbita disminución de la resistencia de transferencia de carga, hasta alcanzar un valor mínimo a 0.95 V el cual coincide con el potencial máximo del pico 2 en la Figura 5.3b. Finalmente, a potenciales superiores a 0.95 V, la formación de especies oxigenadas no reactivas disminuyen la velocidad de reacción por el bloqueo de los sitios activos.

Nuevamente, es importante notar que tanto el valor de la resistencia de transferencia de carga, así como el cambio del segundo al primer cuadrante debido a la desaparición de la RDN dependió del tamaño de partícula. Sobre las partículas más pequeñas, la RDN es suprimida a potenciales más bajos, lo cual puede interpretarse como sigue: *i)* la estabilización de los iones formato debido a interacciones intra e intermoleculares *formato-formato* y *formato-CO* son más pequeños, y por lo tanto la CSC no se alcanza; *ii)* las partículas más pequeñas son oxidadas más fácilmente lo cual promueve un bloqueo superficial a potencial más bajos, evitando que la CSC se alcance. Sin embargo, un análisis más detallado debe ser realizado para corroborar estas posibles hipótesis.

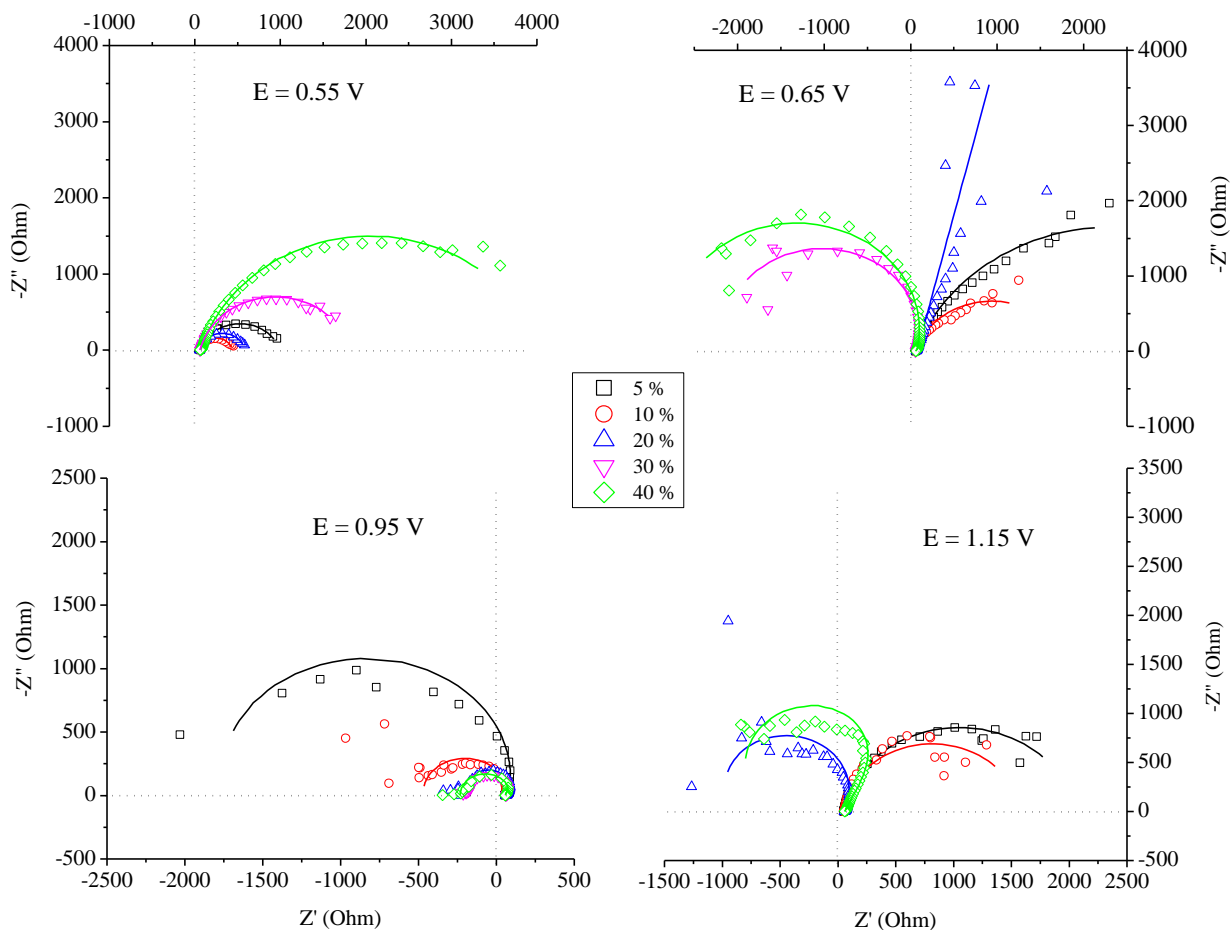


Figura 5.9. Diagramas de Nyquist y de Fase para la serie de catalizadores 5-60% Pt/C (1.5-4.2 nm), en una solución de H_2SO_4 0.1 M + HCOOH 1.0 M. La graficas fueron obtenidas en un rango de potencial de 0.35-1.15 V/RHE con incrementos de 0.1 V.

Tabla 5.1. Parámetros ajustados por impedancia electroquímica para la electrooxidación de ácido fórmico sobre catalizadores soportados de platino (carga de Pt 5 a 40 wt. %) en diferentes potenciales (0.35 – 1.15 V/RHE).

E/V	Pt 5% (1.5 nm)			Pt 10% (2.0 nm)			Pt 20% (2.2 nm)		
	R _{CT} /Ω	CPE/μF	<i>n</i>	R _{CT} /Ω	CPE/μF	<i>n</i>	R _{CT} /Ω	CPE/μF	<i>n</i>
0.35	3573	60	0.88	1318	138	0.98	2171	82	0.88
0.45	1213	60	0.85	-	-	-	-	-	-
0.55	933	47	0.81	494	138	0.9	534	138	0.87
0.65	4574	47.5	0.79	380	169	0.89	1E20	86	0.83
0.75	-2538	39	0.79	-810	132	0.85	-737	53	0.79
0.85	-1057	40	0.81	-695	140	0.92	-448	50	0.82
0.95	-1690	48	0.82	-511	145	0.91	-266	29	0.75
1.05	-5709	94	0.88	-2264	126	0.85	-363	39	0.77
1.15	1997	97	0.9	1546	210	0.92	-1053	36	0.74

E/V	Pt 30% (2.9 nm)			Pt 40% (3.7 nm)		
	R _{CT} /Ω	CPE/μF	<i>n</i>	R _{CT} /Ω	CPE/μF	<i>n</i>
0.35	4715	54	0.87	3200	11	0.74
0.45	1283	68	0.87	1133	60	0.84
0.55	1764	69	0.85	3970	21	0.82
0.65	-2082	65	0.83	-2618	58	0.84
0.75	-704	37	0.8	-888	24	0.81
0.85	-361	25	0.78	-436	14	0.76
0.95	-233	24	0.76	-255	22	0.80
1.05	-231	15	0.69	-439	25	0.79
1.15	-	-	-	-	-	-

Caracterización y Evaluación Electroquímica de Pd sobre Carbón y Ebonex®

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización fisicoquímica

La segunda etapa del trabajo, describe la caracterización y evaluación de los catalizadores de Pd soportados sobre Carbón (C) y Ebonex® (E). El objetivo es evaluar la posible interacción metal-soporte entre las nanopartículas de Pd y el material cerámico, y su influencia en las propiedades electrocatalíticas, utilizando para ello reacciones modelo, importantes por su implicación en los procesos de funcionamiento de las celdas de combustible, tales como oxidación de CO y reducción de oxígeno. La metodología empleada para la determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo tomando en cuenta los diferentes parámetros utilizados en los catalizadores comunes metal/carbón, tales como: carga del catalizador, espesor de la película de Nafion®, etc., además de algunos otros, los cuales se hicieron necesarios debido a las características intrínsecas del catalizador metal/cerámico [127]. Sin embargo, esta metodología de optimización para la obtención de parámetros, será explicada más detalladamente en el capítulo VII.

6.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La caracterización del coloide de Pd, así como de los diferentes catalizadores Pd/carbón y Pd/Ebonex, se llevó a cabo utilizando un microscopio de transmisión, modelo TOPCON 002B. La preparación de las muestras se realizó haciendo una suspensión en acetona, y se aseguró su completa dispersión mediante el uso de un baño ultrasónico. Una gota de esta suspensión se adicionó sobre una rejilla de cobre, la cual estuvo cubierta de una fina capa de carbón, se dejó evaporar y posteriormente se colocó en el porta muestra del equipo para su evaluación.

La Figura 6.1, muestra las micrografías de los coloides de Pd utilizando baja y alta resolución. El análisis estadístico del tamaño promedio de partícula (d_s) representado en los histogramas correspondientes, fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$d_s = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2} \dots \dots 6.1$$

donde N_i es el número de partículas con diámetro d_i .

La Figura 6.1 muestra las nanopartículas del coloide de Pd con forma esférica distorsionada, aunque también fueron detectadas algunas partículas alargadas. Desafortunadamente para éste caso la determinación estadística del tamaño no fue posible debido a la baja densidad de partículas sobre la rejilla de análisis, sin embargo, se consideró un cierto número de ellas de las cuales se observó un tamaño regular alrededor de 3.6 nm, los agregados por su forma, no fueron considerados. El recuadro muestra el análisis en alta resolución de una partícula tomada al azar, en la cual es posible observar un arreglo cristalino continuo con un espaciado interplanar alrededor de $\sim 2.0 \text{ \AA}$, correspondiente a la familia de planos (200). Esto muestra la característica cristalina de las nanopartículas, lo cual fue confirmado posteriormente mediante la difracción de rayos-X.

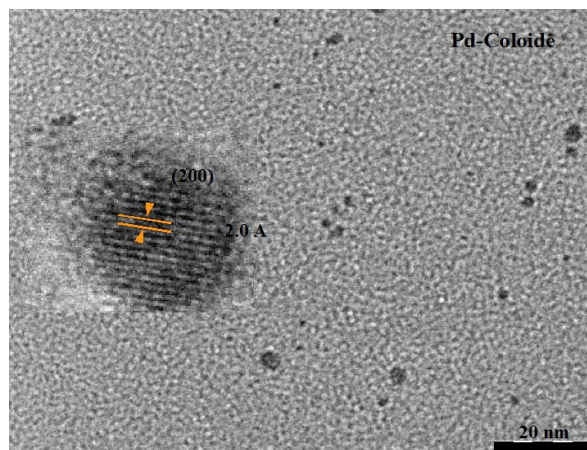


Figura 6.1. Imagen de microscopía del coloide de Pd. El recuadro muestra una imagen en alta resolución donde es posible apreciar la estructura cristalina con un espaciamiento interplanar de $\sim 2.0 \text{ \AA}$ correspondiente al plano (200).

La Figura 6.2a muestra una imagen representativa del catalizador 11.1% Pd/C, después de la remoción de la capa orgánica mediante el tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno. Las nanopartículas presentaron forma esférica irregular con una alta polidispersidad 6.0 ± 2.0 nm como puede apreciarse en el histograma. La característica cristalina de las nanopartículas puede observarse en el patrón de difracción mostrado en el recuadro. Para el catalizador 1.9%Pd/E-A, no fue posible la determinación del tamaño de partícula debido al bajo contraste entre las partículas de Pd y el soporte. Sin embargo, fueron detectadas algunas partículas aisladas como las mostradas en el recuadro de la figura 6.2b, con forma pseudo-esféricas alargada, donde fue posible observar la estructura cristalina con una distancia interplanar promedio de 0.2 nm, correspondiente al plano (200) y cuyo tamaño de partícula en el eje más largo estuvo alrededor de 5.5 nm. Aunque este tamaño no puede tomarse como promedio, puede servir como una referencia del rango que guardan las nanopartículas del catalizador.

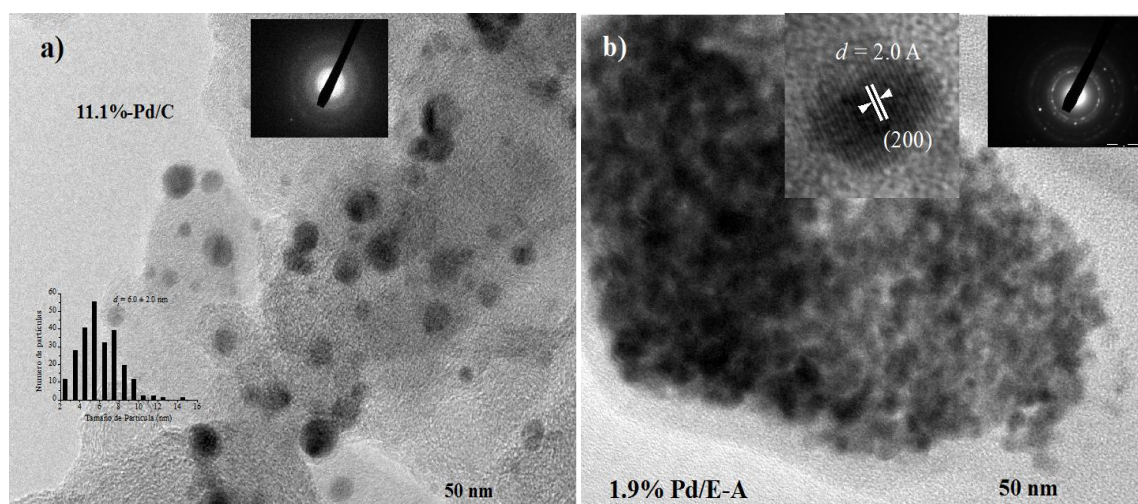


Figura 6.2. Imagen de MET e histograma de distribución del tamaño de partícula y patrones de difracción de los catalizadores 11.1% Pd/C (a) y 1.96 % Pd/E-A (b). El recuadro en (b) muestra una partícula de Pd en alta resolución, la distancia interplanar correspondió a los planos (200).

6.1.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

La caracterización estructural, tamaños de partícula y fases cristalinas, se llevó a cabo mediante la difracción de rayos-x. La figura 6.3 muestra los patrones de difracción de los coloides de Pd y el catalizador 11.1% Pd/C, la obtención del patrón de difracción para el catalizador 1.96% Pd/E-A no fue posible debido a la baja carga específica de Pd en el catalizador, la cual se encuentra por debajo del límite mínimo de detección del equipo. La posición 2θ de los picos en ambos casos, excepto por el pico característico de carbón a 24.5° , corresponden a los valores de las fases cristalinas de Pd cubico centrado en las caras (FCC, PDF 03-065-6174) (40.14° , 111), (46.28° , 200) y (67.53° , 220). La disminución del ancho a la mitad de la curva, sugiere un crecimiento del tamaño de partícula durante la preparación del catalizador debido al tratamiento térmico utilizado para la remoción de la capa orgánica del coloide, lo cual concuerda con los resultados de MET. La determinación del tamaño de partícula, se llevó a cabo promediando los resultados obtenidos para cada plano usando la fórmula de Debye-Scherrer (Ecuación 6.2) [79]:

$$d = \frac{0.9 \lambda}{FWHM \cos \theta} \dots \dots (6.2)$$

donde FWHM corresponde al ancho a la mitad de la curva (radianes), d diámetro de la partícula (nm) y λ la longitud de onda empleada para la difracción, en este caso K_α de Cu (0.15405 nm). Tamaños promedio de partícula de 5.2 nm y 15.3 nm fueron obtenidos para el coloide y el catalizador respectivamente.

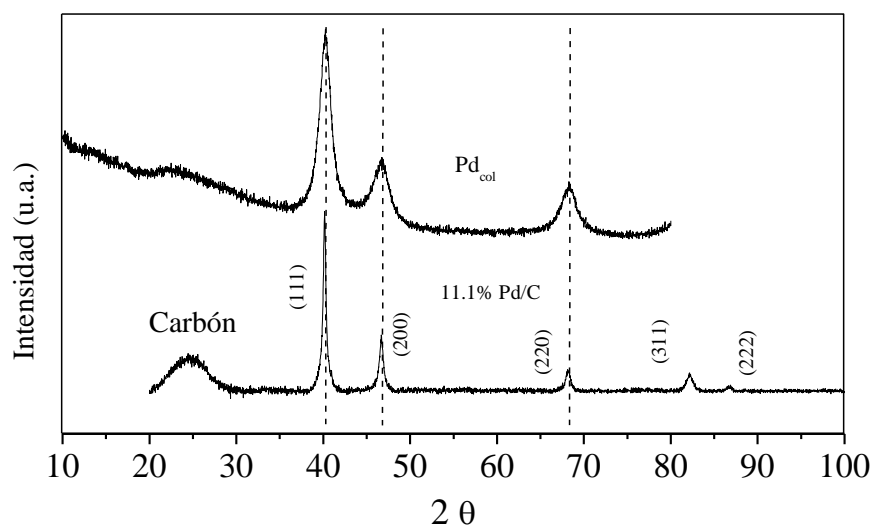


Figura 6.3. Patrones de difracción de rayos-x del coloide de Pd precursor y el catalizador 11.1% Pd/C después del tratamiento térmico para la remoción de la capa orgánica de los coloides.

6.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 6.4 muestra las imágenes de MEB en la modalidad de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b) de 1.96% Pd depositado sobre Ebonex®. En la Figura 6.4a puede apreciarse una gran cantidad de partículas dispersas, aunque una cantidad considerable de aglomerados son observados en la imagen de retrodispersados. La formación de estos últimos se encuentran promovidos principalmente por la baja área superficial del Ebonex® [15]

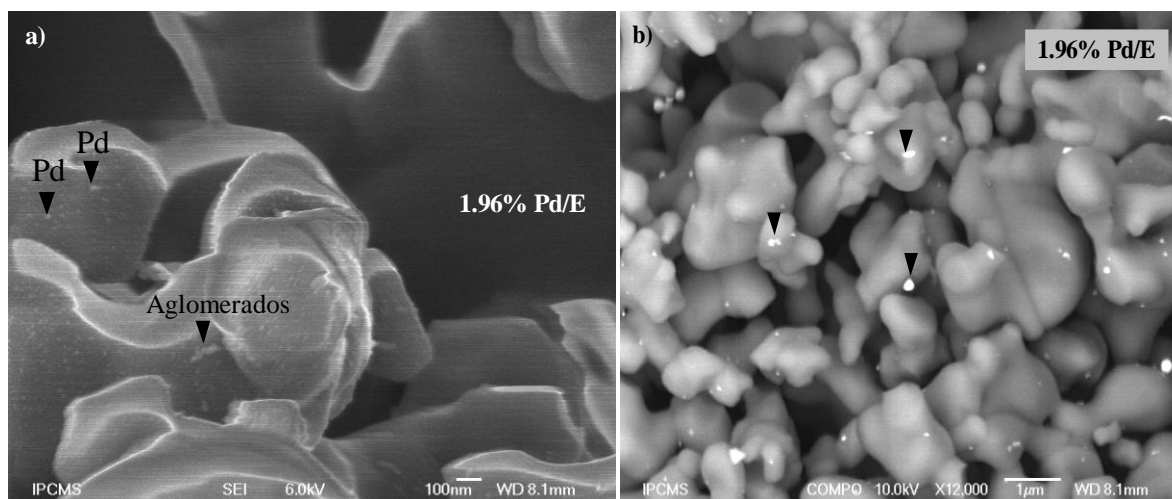


Figura 6.4. Imágenes de MAB del catalizador 1.96% Pd/E-A en la modalidad de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b).

6.2. Evaluación Electroquímica

6.2.1 Optimización de los parámetros experimentales

La obtención de los parámetros cinéticos para la reacción de reducción de oxígeno mediante la técnica de electrodo disco rotatorio de película delgada, requiere que ciertos parámetros sean ajustados [26]. Markovic llevó a cabo este procedimiento para catalizadores de Pt soportados sobre carbón, sin embargo, el uso de materiales cerámicos como soporte, especialmente los derivados de TiO_2 , han mostrado tener una fuerte influencia en las propiedades catalíticas de los metales [21], modificando considerablemente las propiedades de adsorción de algunas moléculas comúnmente utilizadas en electroquímica para la determinación de propiedades

físicas tales como: tamaño de partícula, área superficial específica, etc. (ej. H_{upd} y CO_{ad}). Otra característica de los materiales cerámicos es la baja conductividad, lo cual en electroquímica es un parámetro determinante para poder llevar a cabo experimentos. Todo esto hace importante la optimización del sistema para evitar o al menos disminuir la incertidumbre de los resultados obtenidos. Este procedimiento de optimización, será explicado más a detalle en el capítulo correspondiente a los catalizadores de Pt.

La determinación del área superficial específica (ASE), es una propiedad crucial para el cálculo de los parámetros cinéticos [100]. Comúnmente, para Pt y en algunos casos Pd [8], la determinación se lleva a cabo utilizando la carga necesaria para adsorber/desorber una capa de hidrógeno, en la así llamada región H_{upd} o por oxidación de una monocapa pre-adsorbida de CO. Sin embargo, debido a la propiedad del Pd a absorber el hidrógeno, la determinación de la carga total, puede ser un factor de error considerable [128]. Por esta razón, fue considerada la determinación del ASE a partir únicamente de la oxidación de una monocapa de CO, asumiendo una carga de $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [129].

6.2.2 Efecto del carbón

Para el catalizador 1.96% Pd/E-A, como se mencionó anteriormente fue necesario el uso de un porcentaje de carbón como matriz soporte, esto con el objetivo de incrementar el número de partículas eléctricamente en contacto y con esto aumentar la percolación electrónica como lo muestra la Figura 6.5.

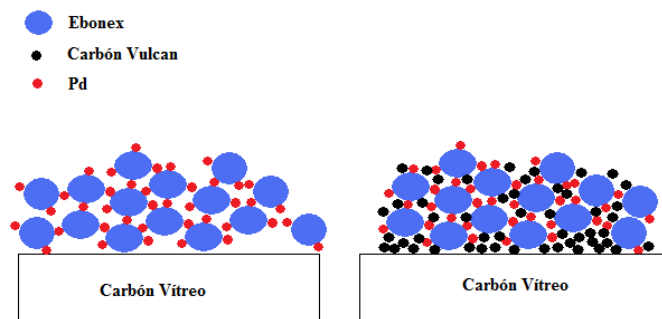


Figura 6.5. Representación esquemática de la película del catalizador 1.95% Pd/E-A en ausencia y presencia de carbón vulcan como contacto intra-partícula.

El porcentaje de carbón fue ajustado para obtener el máximo rendimiento. Para esto se consideró la carga necesaria de carbón para obtener el área superficial específica máxima de Pd. Como lo muestra la Figura 6.6, tan solo ~ 10 % w/w de carbón fue necesario para alcanzar el máximo de superficie electroquímicamente útil.

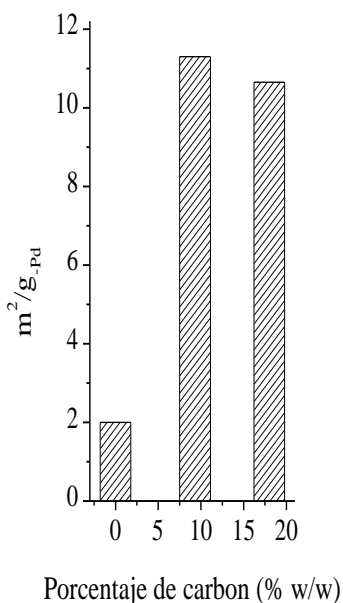


Figura 6.6. Efecto del porcentaje de carbón en el área superficial específica del catalizador.

6.2.3 Efecto de la carga del catalizador

El efecto de la carga de Pd en la realización del electrodo de trabajo se llevó a cabo, preparando suspensiones en agua:isopropanol (1:1) con diferentes cantidades de los catalizadores en un baño ultrasónico. Con ayuda de una micropipeta, alícuotas no mayores de 10 μL se depositaron sobre el carbón vítreo (0.196 cm^2) hasta alcanzar las cantidades a analizar del catalizador. Las cargas de Pd variaron entre 20-226 $\mu\text{g}_{\text{Pd}}/\text{cm}^2$. Después de secado el electrodo de trabajo, 10 μL de una solución de Nafion® al 5%, diluida 1/100 en una solución isopropanol:agua (1:1), se añadió sobre el electrodo de trabajo para mantener las partículas adheridas al sustrato. Este volumen de Nafion® aseguró la formación de una película no mayor a 0.2 μm , para evitar problemas de transferencia de masa [94].

La figura 6.7a-c, muestra las curvas potenciodinámicas para cuatro diferentes cargas (56-226 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) del catalizador 11.1% Pd/C. La superficie electroquímicamente activa calculada a partir de las tres primeras cargas (56-113 $\mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$), asumiendo una forma esférica de

partícula, fue de $\sim 26 \text{ m}^2/\text{g}$ lo cual corresponde a un tamaño de partícula de 18.8 nm. Para la carga de $226 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$, se obtuvo un área activa únicamente de $17 \text{ m}^2/\text{g}$, esto significa que 35 % aproximadamente de la superficie del catalizador no se encuentra disponible. El recuadro (c) refleja la relación lineal entre el factor de rugosidad con la carga de Pd, la intercepción con el origen de la pendiente formada entre las cargas 56-113 $\mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$, indica que ningún problema relacionado con el transporte de materia está presente, sin embargo a $226 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$, esta condición no se cumple, debido posiblemente a la formación de aglomerados que impiden el acceso del electrolito a todo el catalizador por lo que ciertas áreas permanece inactivas [100]. La disminución del valor del tamaño de partícula calculada con la carga de oxidación de CO, respecto al valor encontrado por MET, se debe a una posible subestimación del área superficie. Aunque ningún problema de transporte de materia fue detectado con bajas cargas de catalizador, posiblemente la presencia de pequeñas cantidades de surfactante proveniente del coloide y/o la inserción de partículas en los poros del carbón, evitan que las partículas sean mojadas por el electrolito y de esta forma permanecen aisladas

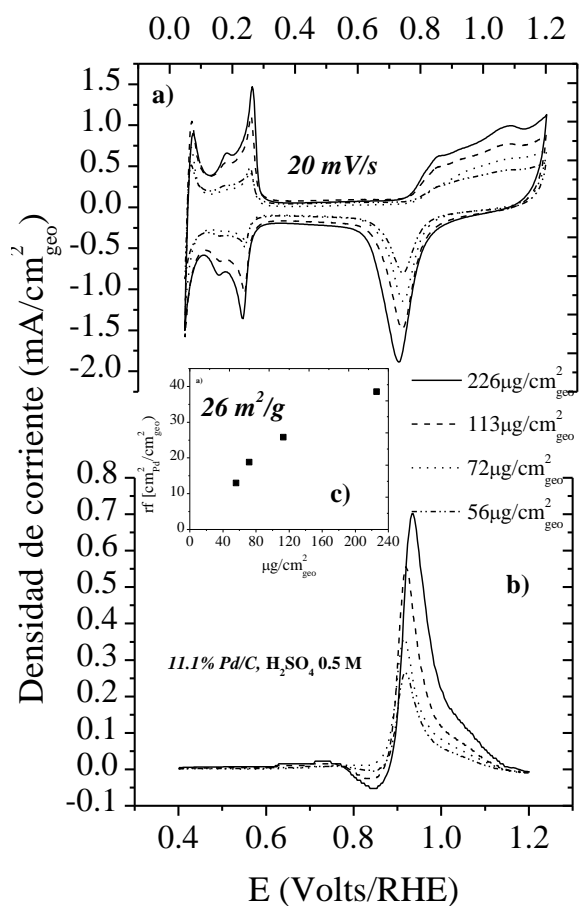


Figura 6.7. Optimización de la carga del catalizador en la preparación del electrodo de trabajo. CV (a) y oxidación de CO (b) para el catalizador 11.1% Pd/C, con diferentes cargas en H₂SO₄ 0.5 M; el recuadro (c) refleja la dependencia del factor de rugosidad (r_f) y la carga del catalizador.

6.2.4 Voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M

El objetivo de la siguiente discusión es establecer las diferencias de las propiedades electrocatalíticas de los dos catalizadores de Pd, sintetizados mediante dos técnicas diferentes *Coloidal* y *Adsorción*, soportados en Carbón y Ebonex® respectivamente. Se pretende determinar una posible influencia en las propiedades catalíticas inducida por la interacción metal soporte para el caso de 1.96% Pd/E-A en comparación al catalizador 11.1% Pd/C.

La preparación del electrodo de película delgada, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento propuesto anteriormente [130].

La caracterización de los catalizadores mediante voltamperometría cíclica, se realizó en una solución de H_2SO_4 0.5 M, previamente burbujeada con N_2 para evitar interferencias del O_2 disuelto. Se utilizó una velocidad de barrido de 20 mV/s en una ventana de potencial de 0.05-1.2 V/RHE. Los voltamogramas mostraron tres regiones principales relacionadas con distintos procesos electroquímicos, en concordancia con las cualidades reportadas para Pd policristalino [89]. Las zonas están asignadas como: la zona de adsorción y absorción de hidrógeno (H_{upd}) a potenciales menores de 0.35 V, la región de la doble capa ($0.35 \leq E \leq 0.7$ V), y la formación de las especies OH_{ads} a potenciales mayores de 0.7 V/RHE. La Figura 6.8a-b, corresponde a los voltamogramas a diferentes potenciales máximos de barrido, normalizados con respecto al área específica de Pd. A medida que la ventana del potencial de inversión aumentó, la posición del pico correspondiente a la reducción de los óxidos se vio desplazado negativamente, mientras que la forma y magnitud de la carga en la región H_{upd} se modifica. El desplazamiento del pico de reducción se debe al cambio del estado de oxidación del Pd conforme el potencial aumenta debido a la mayor formación de óxidos o bien la producción de óxidos más estables (ej. $Pd \rightarrow PdOH \rightarrow PdO$) [90]. Por otro lado, el cambio en la región H_{upd} puede atribuirse al desorden estructural de la superficie de las partículas debido a la formación de los óxidos. Una diferencia interesante entre los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.96% Pd/E-A, se observó en la región de formación y reducción de óxidos. En ambos casos a medida que el potencial máximo de barrido aumenta, la carga total de óxidos también lo hace debido al incremento de la cantidad de óxidos superficiales. Sin embargo, como lo muestra el factor relativo de cobertura de óxidos (Figura 6.8c), para el catalizador 11.1% Pd/C el potencial de ignición, se

encuentra desplazado ~ 200 mV a potenciales más bajos en comparación con las partículas del catalizador 1.96% Pd/E, lo cual significa que las partículas de Pd soportadas en Ebonex® son más estables en un rango de potencial mayor. Esta diferencia puede deberse a condiciones estructurales distintas, es decir, mayor tamaño de partícula, menor cantidad de defectos o a la presencia de planos cristalinos específicos [42]. Si consideramos que el tamaño de partícula para ambos catalizadores es similar o incluso, aquellas de 1.96% Pd/E pudieran ser menores, la estabilización no podría estar relacionada con el tamaño de partícula [110, 131], y tampoco con la presencia de aglomerados en el catalizador 1.96% Pd/E, ya que por el contrario, esto contribuiría con la formación de especies OH debido a la presencia de defectos los cuales sirven como centros de nucleación [132]. Utilizando un sistema Pt/TiO_x, Hayden et al. [133-134] reportó una influencia considerable en las propiedades electrocatalíticas del metal. Según Hayden, la energía de enlace Pt-O se incrementó, aumentando la irreversibilidad de los óxidos superficiales. Este fenómeno fue relacionado con una fuerte interacción metal-soporte. De igual forma, el cambio de las propiedades del Pd puede estar relacionado con un cambio electrónico superficial inducido por una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) [91]. Mientras tanto, la relación entre las cargas de Q_{CO}/Q_{ox} se mantuvo muy parecida para ambos catalizadores $1.52 \pm .11$ y $1.65 \pm .16$ para 11.1% Pd/C y 1.96% Pd/E respectivamente, lo que significa que el Ebonex® no disminuye la capacidad de formación de óxidos en relación al CO, si no que simplemente provoca un cambio en la cinética de formación.

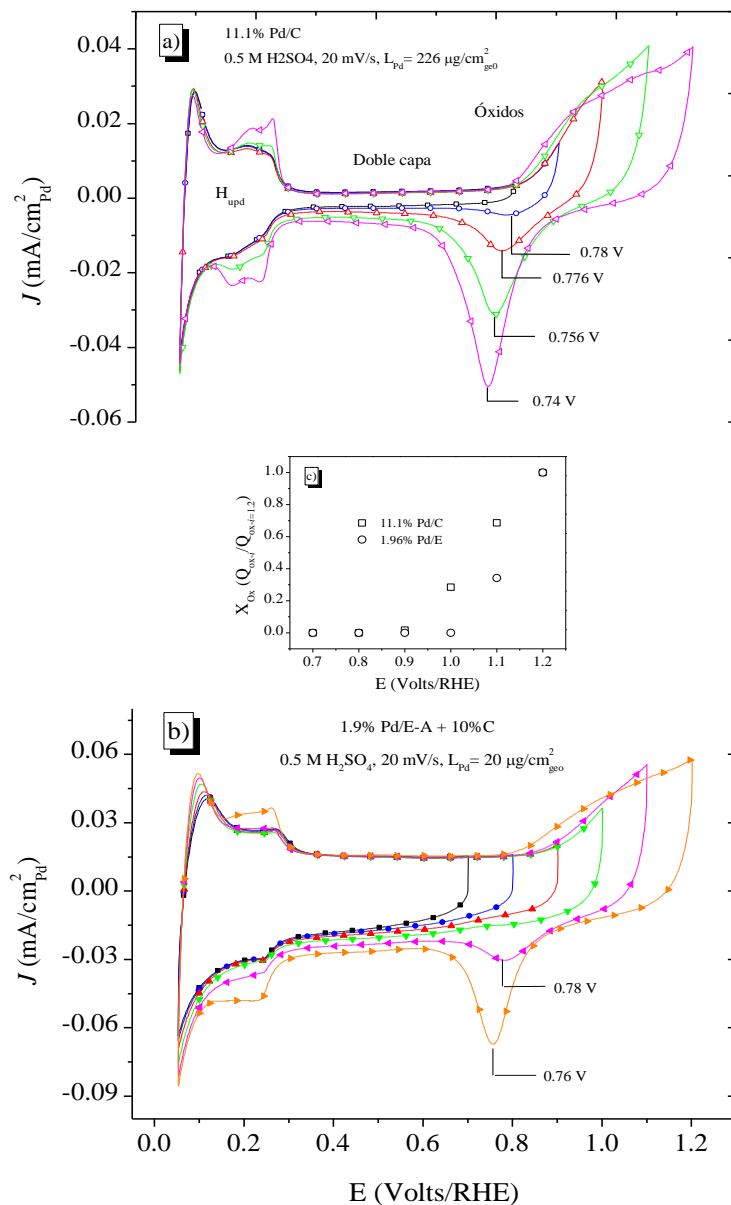
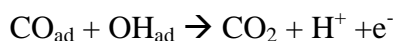


Figura 6.8. Voltamogramas a diferentes potenciales de inversión (0.7-1.2 V/RHE) para los catalizadores 11.1% Pd/C sintetizado con el método coloidal (a), y 1.9% Pd/E-A sintetizado con el método de adsorción (b). Factor relativo de cobertura de óxidos (c).

6.2.5 Electrooxidación de monóxido de carbono

La reacción de electrooxidación de CO se llevó a cabo sobre las nanopartículas de Pd soportadas sobre carbón (Figura 6.9a) y Ebonex® (Figura 6.9b). El electrodo de trabajo se sumergió en una solución electrolito de H₂SO₄ 0.5 M, por un periodo de 10 min, manteniendo

un potencial constante de 0.1 V/RHE. El flujo de CO fue suspendido y cambiado por N₂ durante 30 min. para eliminar completamente el CO de la solución. Los voltamogramas se llevaron a cabo a 20 mV/s. La ausencia de picos en la región de sorción de hidrógeno en el primer barrido, sugiere que la superficie de Pd estuvo completamente cubierta con especies CO. El catalizador 11.1% Pd/C, muestra un pico asimétrico ensanchado hacia potenciales más positivos, aunque este proceso se ha asociado con diferentes procesos, por ejemplo: *i*) velocidad de reacción lenta entre CO_{ad} y OH_{ad}, *ii*) formación de islas de CO, lo cual bloquea la reacción de CO en las partículas pequeñas, *iii*) difusión lenta de las especies CO_{ad} hacia los sitios activos ocupados por OH_{ad} [133], en nuestro caso, esta característica se asoció a la presencia de nanopartículas de diferentes tamaños [126,128], lo cual está apoyado por la polidispersión de partículas encontrada por MET. Por el contrario para el catalizador 1.95% Pd/E-A, se obtuvo un pico mucho más fino, indicio posiblemente de una distribución de partícula más homogénea. El desplazamiento positivo del pico de oxidación CO para el catalizador 1.96% Pd/E, pudiera estar relacionado con la generación de especies OH_{ad} a potenciales más elevados en comparación al catalizador 11.1% Pd/C. Si asumimos que la oxidación de CO sobre Pd obedece el mecanismo de reacción Langmuir-Hinshelwood:



el cual se ha propuesto previamente para superficies planas [136], el retraso en la producción de especies OH, retrasaría la reacción de producción de CO₂.

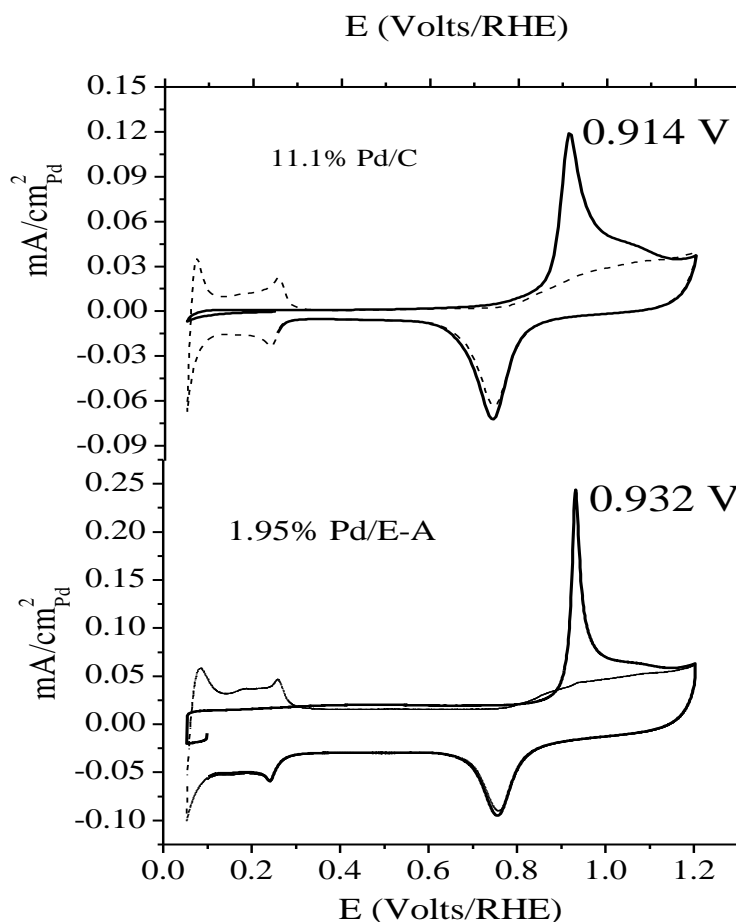


Figura 6.9. Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO, para los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A, en H_2SO_4 0.5 M, velocidad de barrido 20 mV/s y temperatura ambiente.

6.2.6 Efecto del ion espectador durante la oxidación de monóxido de carbono

La evaluación de la reacción de oxidación de CO también se llevó a cabo utilizando una solución HClO_4 0.1 M con el objetivo de evaluar el efecto del ion espectador en los procesos superficiales del Pd. La Figura 6.10, muestra la evaluación de la frecuencia de renovación superficial (TOF), la cual se refiere al número de moléculas de CO que reaccionan en un sitio activo por unidad de tiempo. De acuerdo a la ecuación 10, donde: i_k es la corriente experimental, n el número de electrones transferidos, e la carga elemental del electrón, S_{Pd} la superficie activa de Pd y D_s el coeficiente de difusión del CO, la TOF fue calculada considerando la transferencia de un solo electrón. Debido a que no fue posible encontrar los

datos de la densidad superficial promedio del Pd en la bibliografía, y tomando en cuenta la similitud entre la estructura cristalina y los parámetros de red entre Pd y Pt (FCC, 3.8908 Å y 3.9240 Å respectivamente) [137], fue supuesta una densidad superficial igual al Pt (1.2×10^{15} átomos/cm²) [138].

$$TOF = \frac{i_k}{n e S_{Pd} D_s} \dots \dots \dots (6.3)$$

De acuerdo a la gráfica de TOF, aunque la oxidación de CO comienza a potenciales más bajos en el catalizador 11.1% Pd/C, el ancho de banda, así como la intensidad, hace pensar en una cinética de reacción más lenta con respecto a las nanopartículas de Pd soportadas sobre Ebonex®. Para el catalizador 1.95% Pd/E-A, tanto en HClO₄ como H₂SO₄, una vez que la oxidación de CO comienza, el proceso se vuelve extremadamente rápido, simulando a lo que en catálisis heterogénea se conoce como *explosión superficial* [39]. Sin embargo, si se considera únicamente el catalizador 1.96% Pd/E tanto en H₂SO₄ 0.5 M y HClO₄ 0.1 M, como solución electrolito, la presencia del ion bisulfato, desplaza el pico de oxidación a potenciales más altos. Este comportamiento se debe a que los iones bisulfato bloquean los sitios de adsorción de las especies HO_{ad} [114], haciendo la oxidación de CO más lenta.

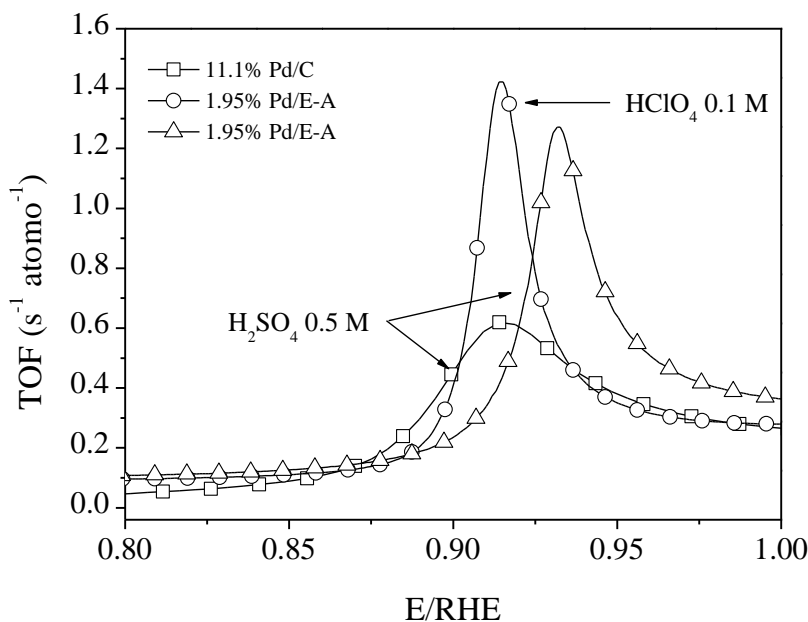


Figura 6.10. Frecuencia de renovación superficial en H₂SO₄ y HClO₄ para los catalizadores de Pd soportados en carbón y Ebonex® calculado a partir de los CV de oxidación de CO.

6.2.7 Efecto de la oxidación de CO sobre la estructura superficial de las nanopartículas

La Figura 6.11a-b, muestra la comparación de los voltamogramas de ambos catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A respectivamente, antes y después de la oxidación de CO. La oxidación de CO provocó una modificación sistemática en las características de los voltamogramas para ambos casos tanto en la región de sorción de hidrógeno (I-III), como en la formación/reducción de óxidos (IV). El pico I (0.065-0.085V) correspondiente a la desorción del hidrógeno absorbido por las partículas, no se ve afectado por el CO. Sin embargo, los picos II y III pertenecientes a la oxidación de hidrógeno adsorbido y disuelto en la fase Pd- α (0.17 y 0.26 V/RHE) [139], se observan más pronunciados y ligeramente desplazados a potenciales más negativos, como es el caso del pico III (relacionado con los planos (100)). Este desplazamiento puede deberse a un arreglo estructural de la superficie debido a un proceso de relajación y reconstrucción inducido por la adsorción de CO [140], lo cual posiblemente promueva la reconstrucción de los planos (100) [141]. El potencial de inicio de formación de óxidos también se vio afectado por la adsorción y oxidación de CO. El desplazamiento a valores más negativos, sugiere la formación de sitios en los cuales la oxidación se lleva a cabo más fácilmente. Esto demuestra que la estructura superficial de las partículas de Pd depende fuertemente del historial electroquímico del catalizador. Por lo tanto, las diferentes reacciones (ej. CV, oxidación de CO, RRO etc.) se llevaron a cabo utilizando el mismo protocolo de evaluación.

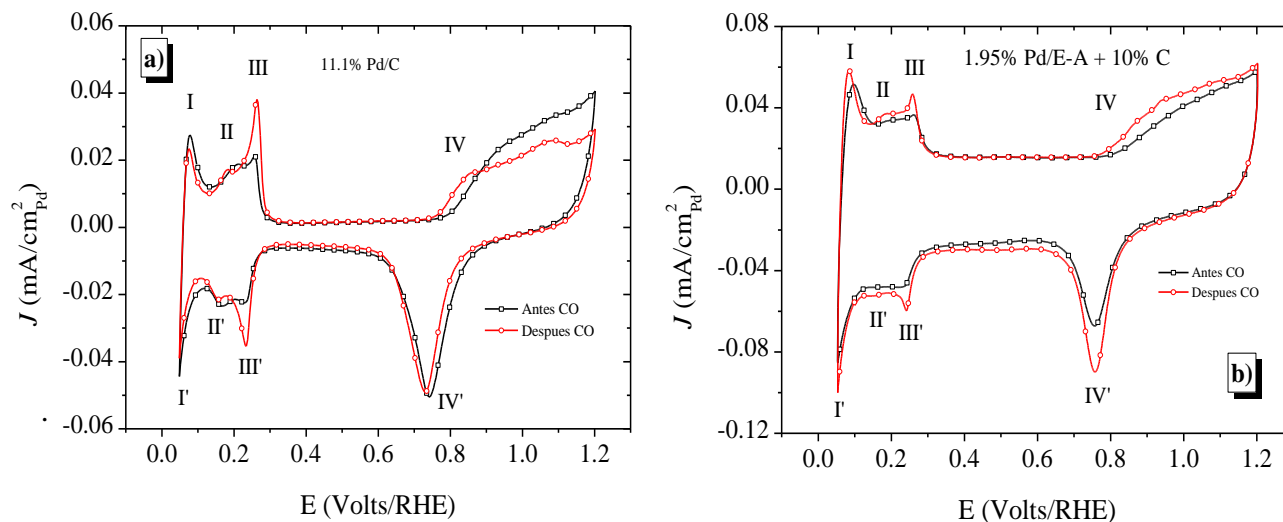


Figura 6.11. Evolución de los voltamogramas antes y después de la oxidación de CO para los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A. $E_{ad} = 0.1$ V/RHE, velocidad de barrido 20 mV/s, H_2SO_4 0.5 M a temperatura ambiente. Carga de Pd/C: $226 \mu g/cm^2$, Pd/E-A = $20 \mu g/cm^2$.

6.2.8 Reacción de reducción de oxígeno y determinación de los parámetros

Las Figuras 6.12 y 6.13 muestran las curvas de polarización en sentido anódico de la reacción de reducción de O_2 , así como los diagramas de Koutecky Levich a 0.5 V, para los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A, respectivamente. La evaluación se llevó a cabo en una solución de H_2SO_4 0.5 M saturada mediante el burbujeo de O_2 . Fue utilizado un electrodo de trabajo con una configuración de TF-RDE. En la Figura 6.12, la línea negra punteada representa la corriente límite de difusión teórica con un intervalo de desviación de $\sim 10\%$ ($4.36 \pm 0.43 \text{ mA/cm}^2_{geo}$), calculada mediante la ecuación 1.7, utilizando los datos reportados por Kucernak et al. [142]. Aquí se demuestra el efecto de diferentes cargas específicas del catalizador. Como se comprobó, cargas del catalizador muy grandes no son deseables debido a la posible formación de aglomerados o películas espesas, lo cual impide una distribución adecuada y la completa utilización del catalizador [143]. La formación de películas suficientemente espesas puede interferir con la distancia teórica de difusión del electrodo rotatorio, modificando de esta manera los resultados reales obtenidos. Esta suposición se confirma con los resultados de actividad específica y actividad de masa obtenidos para las cargas de 113 y $226 \mu g/cm^2_{geo}$. Por ejemplo a $226 \mu g/cm^2_{geo}$ la actividad específica es dos

veces menor que a una carga de $72 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$, encontrada como óptima, mientras que la actividad de masa llega a ser ~ 5 veces menor. Por otro lado, a medida que la cantidad del catalizador disminuye, ésta llega a ser demasiado pequeña ($56 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$) y no puede ser dispersada completamente sobre la superficie geométrica del electrodo, por lo que áreas inactivas no cubiertas por el catalizador son encontradas [26]. El recuadro de la figura 6.13, muestra el diagrama de Koutecky-Levich a 0.5 V/RHE , la linealidad de las gráficas indica una cinética de primer orden. El valor promedio de la pendiente experimental ($12.0 \text{ mA}/\text{cm}^2 \text{ rpm}^{1/2}$) concuerda con la calculada teóricamente tomando en cuenta una transferencia de 4 electrones, utilizando parámetros reportados en la literatura ($12.6 \text{ mA}/\text{cm}^2 \text{ rpm}^{1/2}$) [142]. Esto sugiere que el mecanismo global de RRO procede por la vía de los cuatro electrones: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. La densidad de corriente límite de difusión, salvo para una carga de Pd de $56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, donde el área geométrica no pudo ser cubierta completamente, son similares al valor teórico determinado. Las pequeñas desviaciones, menores al 10 % se deben a la alta pseudocapacitancia del soporte en la región de la doble capa. Los datos cinéticos se encuentran resumidos en la tabla 6.1.

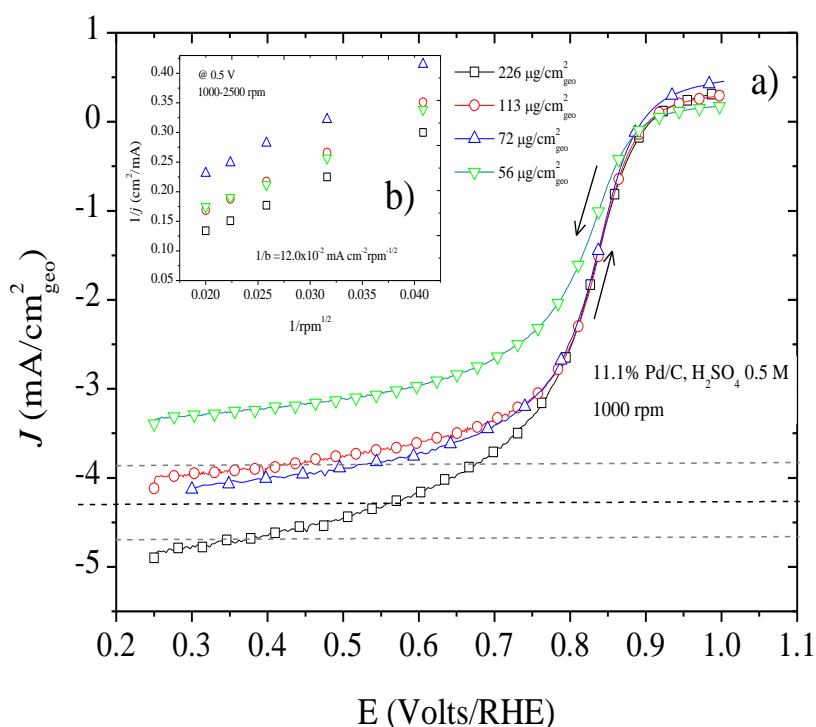


Figura 6.12. Curvas de polarización para el catalizador 11.1% Pd/C con diferentes cargas específicas del catalizador, en una solución H_2SO_4 0.5 M , velocidad de barrido de 20 mV/s a 1000 rpm de rotación (a). El recuadro muestra los diagramas de Koutecky-Levich obtenidos a 0.5 V/RHE para las diferentes cargas específicas del catalizador (b).

Este mismo procedimiento de optimización se llevó a cabo con el catalizador 1.95% Pd/E-A-10%C. La Figura 6.13 muestra las curvas de polarización de RRO a diferentes velocidades de rotación, utilizando una carga optimizada de $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. En este caso el valor absoluto de corriente geométrica fue menor debido a la carga de catalizador. Aplicando la corrección de difusión (Formula 2.7), esta tendencia engañosa fue corregida para la obtención de la actividad mediante las pendientes de Tafel (Figura 6.14). El recuadro de la Figura 6.13, muestra la gráfica de Koutecky-Levich a 0.5 V. Al igual que el catalizador Pd/C, se encontró un proceso de primer orden con una transferencia absoluta de cuatro electrones. De todo esto podemos suponer que el mecanismo de reducción de O_2 sobre las partículas de Pd soportadas en Ebonex, no se modifica por un efecto del soporte.

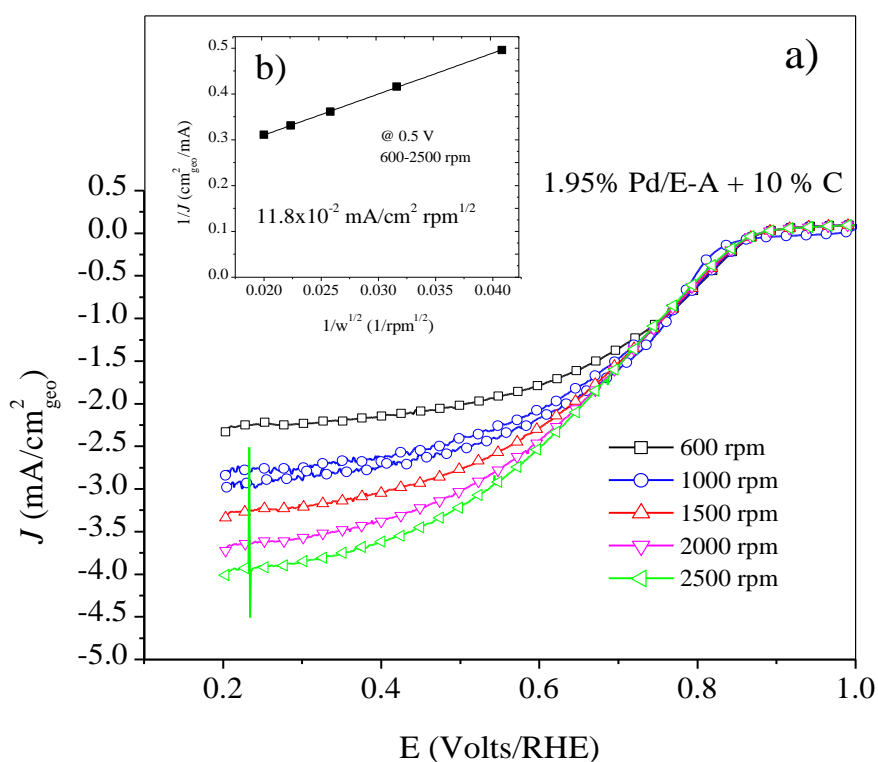


Figura 6.13. Curvas de polarización para el catalizador 1.95% Pd/E-A optimizado a $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$, a diferentes velocidades de rotación (600-2500 rpm), en una solución H_2SO_4 0.5 M, velocidad de barrido de 20 mV/s (a). Diagramas de Koutecky-Levich obtenido a 0.5 V/RHE (b).

La Figura 6.15 muestra la comparación de los datos cinéticos para ambos catalizadores (11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A-10%C) resumidos en la tabla 6.2.

Como lo muestra la gráfica de Tafel después de la corrección de la transferencia de masa, de acuerdo a la ecuación 2.9 ($j_k = \frac{i_k}{A_{real}} = \frac{i_{d,i}}{i_{d-i}} \times \frac{1}{r_f \cdot A_{geo}}$), se obtuvieron actividades idénticas, independientes de la carga del catalizador. Esto significa que el soporte no presentó ninguna influencia, al menos en la cinética de reacción de reducción de oxígeno, sin embargo es necesario decir que no se tiene una idea clara del tamaño de partícula. El efecto del tamaño de partícula se ha descrito en trabajos anteriores [26, 144]. Se ha demostrado que el cambio de las propiedades electrónicas de la superficie, debido a la disminución del número de coordinación conforme el tamaño de partícula disminuye, así como el aumento de la adsorción de especies OH, son factores que promueven una disminución de la actividad específica.

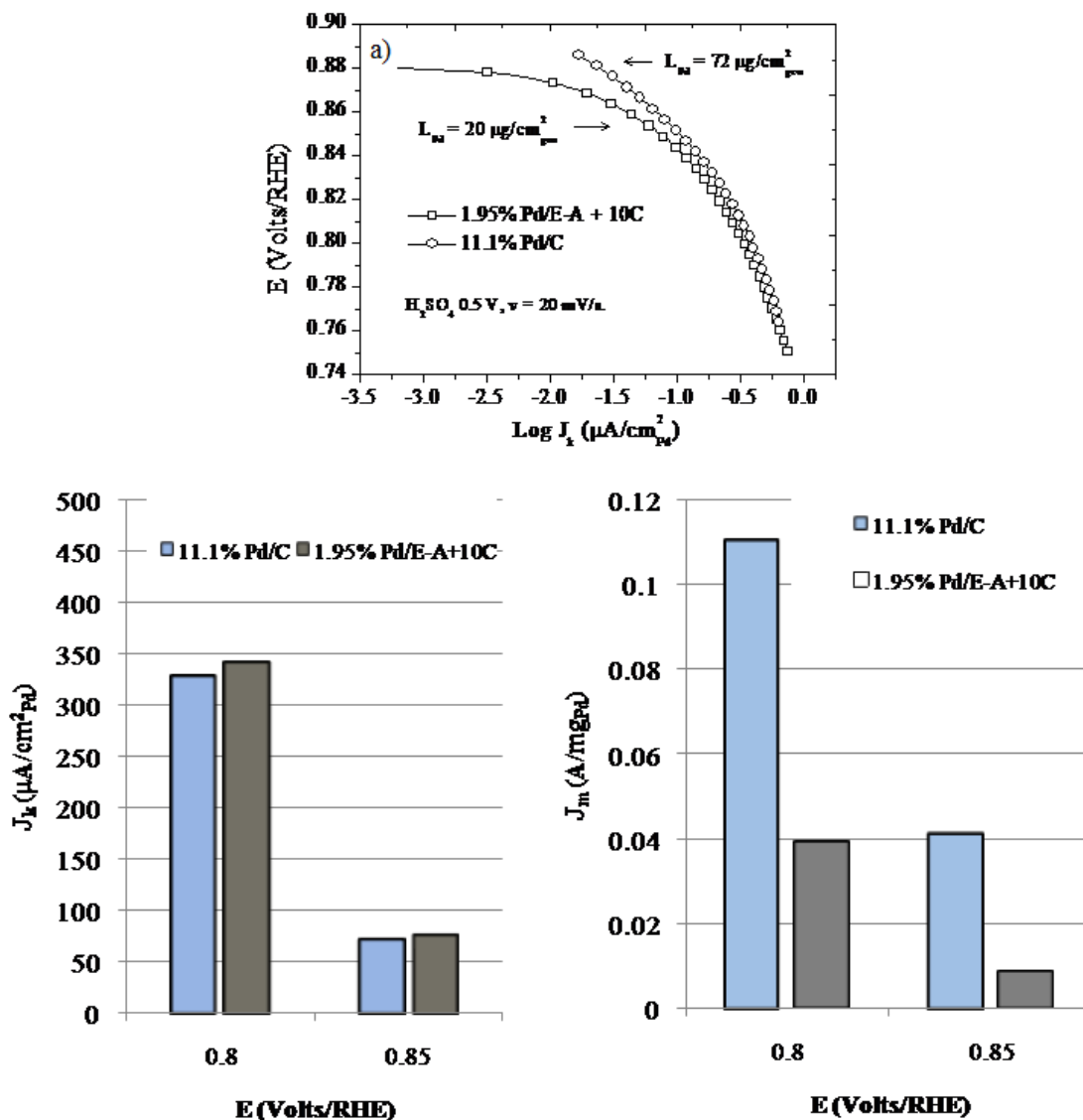


Figura 6.14. Graficas de Tafel para 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A-10%C y comparación de la actividad específica y actividad específica de masa.

La comparación de los parámetros cinéticos, así como, algunos reportes en la literatura están resumidos en la tabla 6.1 Los resultados mostraron una actividad superior a trabajos reportados, utilizando condiciones similares a las nuestras. Adzic et al. [8] reportó una actividad específica a 0.85 V/RHE de $131 \mu\text{A}/\text{cm}^2_{Pd}$, sin embargo es necesario mencionar que en dicho trabajo fue utilizado un catalizador con un tamaño de partícula posiblemente mayor (~10 nm), además que el electrolito fue una solución de $HClO_4$ 0.1 M, la cual no presenta el problema de co-adsorción de iones espectador como en el caso de H_2SO_4 [7]. Estos resultados

validan los datos obtenidos en este trabajo, así como la metodología de determinación de los parámetros cinéticos empleada.

Tabla 6.1. Comparación de los parámetros cinéticos: actividad específica (J_k) y actividad específica de masa (J_m), de los catalizadores de Pd utilizados en este trabajo y reportados en la literatura.

Catalizador	Electrolito	T (°K)	D (nm)	$J_{k(0.85)}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pd}}$)	$J_{k(0.80)}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pd}}$)	Ref.
11.1% Pd/C	0.5 M H ₂ SO ₄	298	7.5	70	326	Este trabajo
1.9% Pd/E-A-10%C	0.5 M H ₂ SO ₄	298	-	72	340	Este trabajo
Pd _{Película}	0.1 M H ₂ SO ₄	303	1 000	-	290	107
Pd/C	0.5 M H ₂ SO ₄	303	4	-	~10	103
Pd/C (E-Tek)	0.1 M HClO ₄	298	10.2	131	-	108
Pd/C	0.1 M HClO ₄	298	5-10	100	~300	109

La actividad específica de masa (J_m) de un catalizador es otro de los parámetros importantes de la actividad catalítica. La actividad específica y actividad específica de masa, están directamente relacionadas, esta última puede ser fácilmente calculada mediante la ecuación 2.10. Este parámetro refleja el factor costo/beneficio de los catalizadores y es por lo tanto el más importante en el desarrollo y aplicación de los catalizadores. La Figura 6.14 muestra la comparación entre ambos catalizadores. Mientras que las actividades específicas son prácticamente iguales para ambos catalizadores, la actividad específica de masa de 1.95% Pd/E-A-10%C resulto ser aproximadamente tres veces menor con respecto al soportado en carbón. Esta diferencia puede estar ligada a diferencias en el tamaño de partícula y una menor utilización de del catalizador por parte de las partículas soportadas en Ebonex®.

6.2.9 Efecto del soporte en la estabilización de las nanopartículas

La velocidad de degradación de los catalizadores es otra de las características importantes durante la aplicación. La corrosión que se presenta en las condiciones de operación,

disminuye el rendimiento, lo que se traduce en la reducción del tiempo de vida útil de los dispositivos de energía. La Figura 6.15 muestra los voltamogramas de ambos catalizadores antes y después de llevar a cabo las diferentes pruebas electroquímicas, utilizando diferentes ambientes (ej. CV's, oxidación de CO y RRO). La medición de la carga correspondiente a la reducción de óxidos, reveló una pérdida del ~50 % para el catalizador 11.1% Pd/C, mientras que el catalizador 1.9% Pd/E-A-10%C permaneció prácticamente invariable. La estabilización de las nanopartículas puede estar ligada a una interacción metal-soporte, lo cual provoca el desplazamiento del potencial de ignición para la formación de óxidos, a potenciales más elevados, disminuyendo de esta manera la pérdida de Pd dentro de la ventana de potenciales evaluados. Adzic [12] reportó un comportamiento similar en las nanopartículas de Pt cuando estuvieron presentes partículas de Au. Para llevar a cabo la oxidación de las partículas de Pt modificadas con Au, se requiere de un potencial mayor en comparación a las partículas no modificadas. Este mismo efecto es observado para el Pd en nuestros experimentos.

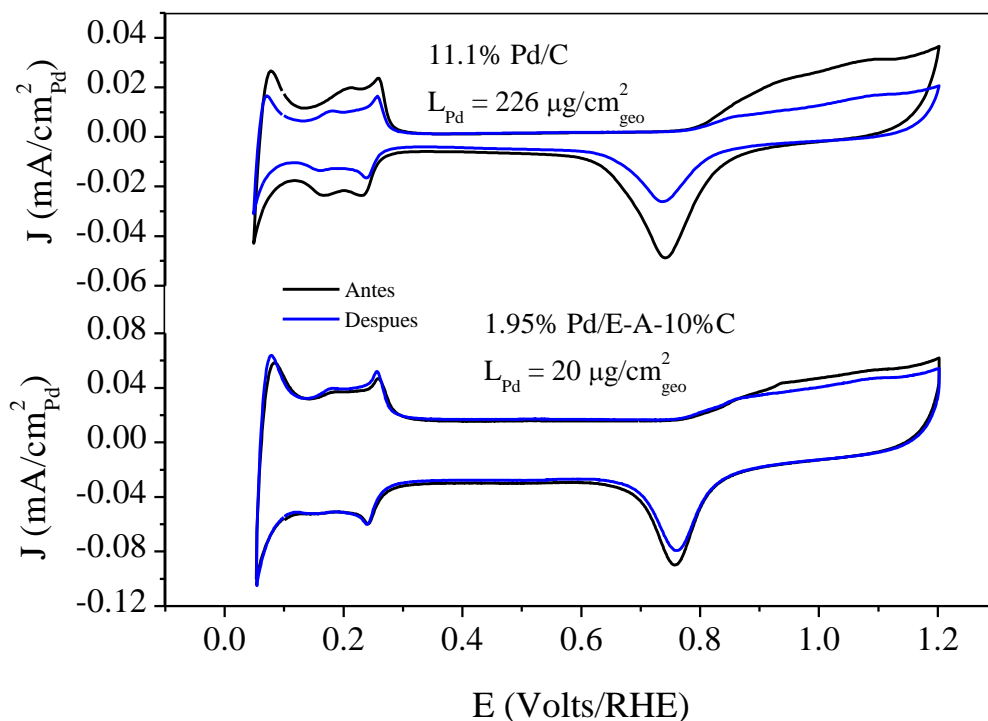


Figura 6.15. Voltamogramas de los catalizadores 11.1% Pd/C y 1.95% Pd/E-A-10%C en H₂SO₄ 0.5 M, antes y después de las pruebas electroquímicas de CV, oxidación de CO y reducción de O₂.

Caracterización y Evaluación Electroquímica de Pt sobre Carbón, Ebonex® y TiONT-x (x = O, S, N, C)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se discutirán los resultados de la morfología, tamaño de partícula y características cristalinas de las nanopartículas de Pt soportadas en diversos materiales: carbón, Ebonex® y nanotubos de TiO₂ dopados y no-dopados con diversos heteroátomos (N, O, S y C). Serán utilizadas diferentes técnicas de síntesis comunes para la síntesis de Pt/C y se evaluará las posibles diferencias, provocadas por la ruta de preparación y las condiciones específicas utilizadas en cada caso. Se pretende evaluar si la metodología para la determinación de las características fisicoquímicas, utilizando técnicas electroquímicas comúnmente utilizadas para catalizadores Pt/C, son aplicables en sistemas de Pt/cerámicos, específicamente en soportes provenientes del TiO₂. Se determinará si existe algún cambio en las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas de Pt soportadas en materiales cerámicos, provocado por una fuerte interacción metal-soporte (SMSI).

7.1. Caracterización Fisicoquímica

Esta etapa del trabajo, consiste en la caracterización física de los catalizadores, tamaños de partícula, forma, estado estructural, así como, fases cristalinas y estados electrónicos, lo cual determina las propiedades electrocatalíticas.

7.1.1. Determinación de la carga específica de Pt

La composición global de los catalizadores Pt/C, Pt/E y Pt/TiONT-x, se determinó utilizando espectroscopia de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés). La tabla 7.1 muestra un resumen de las diferentes cargas específicas de Pt encontradas para cada catalizador.

Tabla 7.1. Resumen de las cargas específicas de Pt para cada catalizador.

Catalizador	Método de síntesis	Metal loading (wt. %)
Pt/TiONT-A	Adsorción	19
Pt/E-A	Adsorción	0.32
Pt/TiONT-N-A	Adsorción	3.2
Pt/TiONT-C-A	Adsorción	11.1
Pt/TiONT-S-A	Adsorción	13.1
Pt/TiONT-I	Impregnación	3.2
Pt/E-I	Impregnación	2.3
Pt/TiONT-col	Coloidal	8
Pt/C-col	Coloidal	9.3

7.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

En esta parte se describe la caracterización de los coloides de Pt y los diferentes catalizadores de Pt soportados en carbón, Ebonex y nanotubos de TiO_2 (TiONT- x , $x = \text{N, C, S, O}$). La preparación de las muestras para el análisis microscópico se realizó haciendo una suspensión de cada catalizador en acetona y se aseguró su completa dispersión mediante el uso de un baño ultrasónico. Una gota de esta suspensión se adicionó sobre una rejilla de cobre cubierta de una fina capa de carbón, se dejó evaporar y posteriormente se colocó en el porta-muestra del equipo para su evaluación.

Como ya se mencionó, la síntesis de los catalizadores se realizó utilizando tres técnicas diferentes: *i*) el método *coloidal* (*nombre-col*), *ii*) el método de *impregnación* (*nombre-I*) y *iii*) el método de *adsorción* (*nombre-A*). Algunos trabajos muestran que la síntesis mediante el método coloidal provee la facilidad de controlar no solamente el tamaño si no también la forma de partícula [143]. En electroquímica como en muchas otras disciplinas, las nanopartículas metálicas presentan propiedades que dependen del tamaño y forma, por lo tanto, una técnica que permita el control de dichos parámetros es de suma importancia [42]. Sin embargo, aunque el método coloidal ofrece excelentes resultados en catalizadores soportados en carbón, el uso de nuevos soportes como los aquí presentados, pueden acarrear problemas dependiendo del proceso de preparación, principalmente si en el proceso de síntesis existe un tratamiento térmico. Esto se pudo confirmar durante la síntesis y evaluación de los catalizadores presentados en este trabajo, como se verá más adelante. Por tal motivo, los métodos de impregnación y adsorción también fueron propuestos.

La Figura 7.1, muestra las micrográficas e histogramas de los diferentes coloides de Pt, utilizando baja y alta resolución. El análisis estadístico del tamaño promedio de partícula (ds) representado en el histograma, fue calculado utilizando la ecuación 6.1 mostrada

anteriormente. Los coloides permitieron la obtención de nanopartículas de Pt de tamaño promedio de 2.0 ± 0.4 nm con una distribución muy homogénea como puede observarse en su histograma. El recuadro en la Figura 7.1 muestra la imagen a alta resolución de una partícula tomada al azar, caras regulares, vértices y esquinas bien definidos pueden ser observados, así como, planos cristalinos cuya distancia interplanar 0.193 nm, concuerda con el plano (200). En general las partículas mostraron forma cubo-octaédrica, comúnmente reportada para Pt y cuyo modelo está representada en uno de los recuadros de la figura [4].

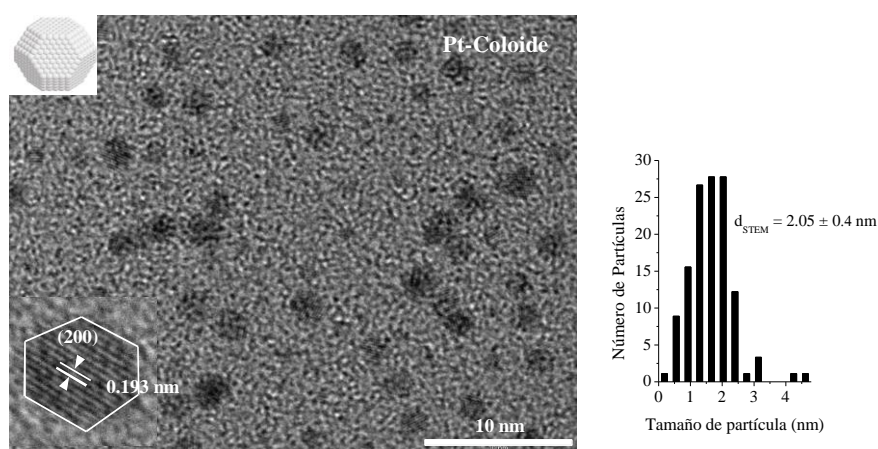


Figura 7.1. Micrografía del coloide de Pt y distribución del tamaño promedio de partícula. Los recuadros, muestran el modelo de una partícula de forma cubooctahédrica y una imagen en alta resolución de una partícula de Pt donde se aprecian los diferentes vértices y planos cristalinos cuya distancia interplanar (~ 1.93 Å) correspondió al plano cristalino (200).

En la Figura 7.2a-b, se muestran las imágenes y los correspondientes histogramas para los catalizadores sintetizados mediante la técnica coloidal, 9.3 % Pt/C-col y 8% Pt/TiONT-col respectivamente. El catalizador 9.3% Pt/C-col mostró alta polidispersión de partículas, el histograma de distribución mostró un porcentaje significativo de partículas con tamaño promedio de 4.0 nm, sin embargo partículas mucho más grandes pudieron ser observados también. El tamaño principal de partícula considerando todas las partículas (no distinguiendo entre las partículas grandes y pequeñas) fue de 12.7 ± 9.0 nm. Sin embargo si

se consideran al menos dos poblaciones, se tiene la siguiente distribución: partículas pequeñas 4.0 ± 1.2 nm y partículas grandes 19.0 ± 11 nm, de las cuales la fracción superficial de las partículas pequeñas represento alrededor de 71 % del total de la superficie. Después de analizar diferentes regiones de la rejilla de análisis, no fue posible detectar la presencia de aglomerados, esto último es una característica importante debido a la influencia que esto tiene en las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores [130]. Para el catalizador 8% Pt/TiONT-col, fueron detectados nanotubos de sub-óxidos de titanio con los extremos abiertos y diámetro interno entre 3-5 nm, la determinación de la longitud no fue posible debido a la propiedad de los nanotubos de permanecer unidos entre ellos. Durante la evaluación de diferentes zonas de la muestra, fue detectada la presencia de material cristalino no tubular, resultado de una transformación incompleta durante el proceso hidrotérmico. En contraste con el catalizador sobre carbón, el tamaño y la distribución de partícula fue muy homogénea 4.4 ± 1.4 nm, esto se debió a que el área superficial del soporte fue mucho mayor ($250 \text{ m}^2/\text{g}$, BET).

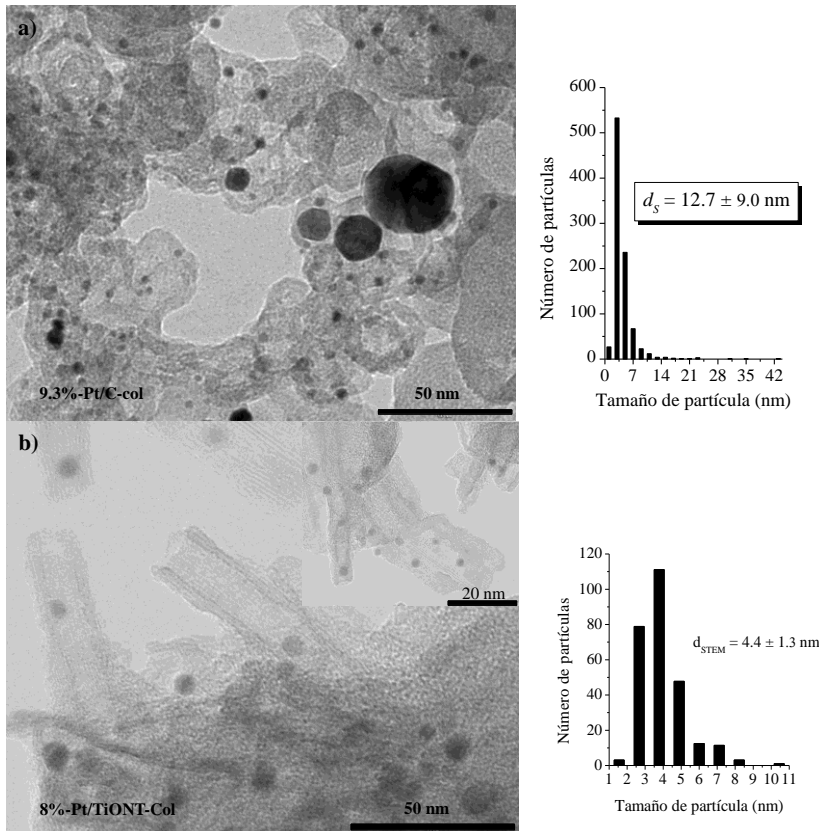


Figura 7.2. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución y distribución del tamaño promedio de las partículas de los catalizadores 9.3% Pt/C (a) y 8% Pt/TiONT-Col (b), sintetizados mediante la técnica coloidal.

La segunda síntesis se llevo a cabo utilizando el método de *impregnación*. La figura 7.3a-b, corresponde respectivamente a los catalizadores 2.3% Pt/E-I y 3.6% Pt/TiONT-I antes del tratamiento térmico. Se obtuvieron tamaños promedio de partícula de 4.6 ± 2.3 y 2.3 ± 0.7 nm respectivamente y se observaron partículas de forma semi-esférica distorsionada con una superficie rugosa en ambos casos. Las figuras 7.3c-d, muestran las micrografías en alta resolución de los mismos catalizadores 2.3% Pt/E-I y 3.6% Pt/TiONT-I, después del sinterizado durante 4 h en una atmósfera de hidrógeno a 350 °C, por lo cual fueron etiquetados como 2.3% Pt/E-I 350 y 3.6% Pt/TiONT-I 350. Un análisis detallado mostró que después del tratamiento térmico, el tamaño de partícula promedio no presentó grandes cambios. Se obtuvieron tamaños promedio de 3.9 ± 1.4 nm y 2.9 ± 1.0 respectivamente. Aunque normalmente un proceso térmico es seguido del crecimiento de las partículas [144], en éste caso el tamaño permanece invariable. Un comportamiento similar fue reportado por Baker et al. [145] para catalizadores Pt/TiO₂ después de ser calentados en ambientes reductores a diferentes temperaturas (425-1075 K). Esta estabilidad de las partículas puede estar relacionada con una fuerte interacción metal-soporte, el cual evita que las partículas crezcan. Las imágenes en alta resolución para el catalizador Pt/E-I 350 muestran en algunos casos tanto la estructura cristalina del metal como la del soporte, y más aun, una fina película de material amorfo sobre las partículas de Pt también pudo ser detectado. El análisis de la figura 7.3c, sugiere que el crecimiento de la película sobre las partículas de Pt ocurre mediante un mecanismo de encapsulación aleatorio, y no por un proceso de decorado preferencial en algunos planos específicos, como se reportó anteriormente, en donde se sugirió que el proceso de decoración toma lugar preferencialmente en las caras planas [146]. La encapsulación se ha documentado ampliamente en catálisis [147] y aunque el proceso mecanístico no está bien establecido, se ha propuesto que la encapsulación ocurre a través de la migración de especies del soporte, lo cual es promovido por el tratamiento térmico [148]. De esta manera, la presencia de la película amorfa sobre las partículas de Pt (marcada por flechas en la Figura 7.3c), puede ser explicada. Las especies de TiO₂ en la interface migran hacia la superficie del Pt, resultando en una cobertura parcial o total, bloqueando el área superficial activa o inhibiendo el crecimiento de partículas [88, 147]. Aunque mediante el análisis MET no fue posible observar la película de las especies provenientes del soporte sobre las partículas de Pt del

catalizador 3.6% Pt/TiONT-I, el análisis electroquímico muestra un comportamiento similar a las partículas soportadas en Ebonex®, por lo tanto se infiere que un fenómeno similar se presenta en ambos catalizadores.

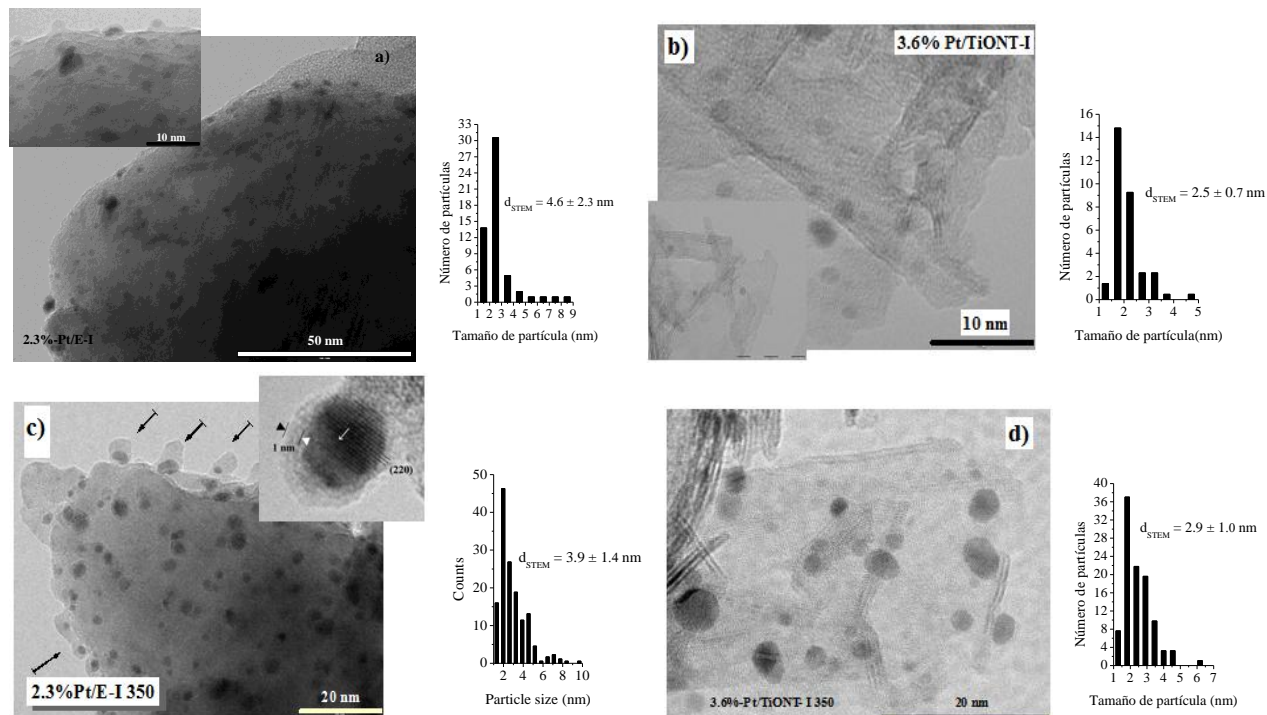
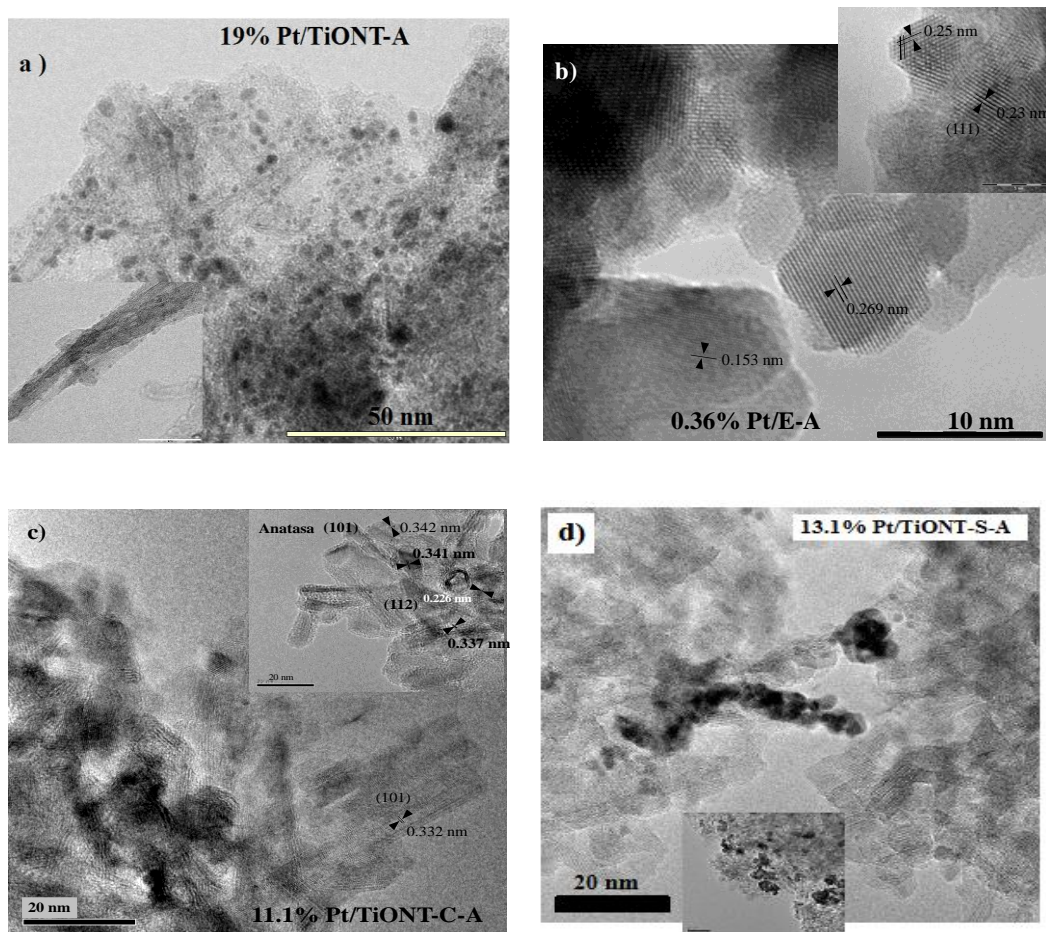


Figura 7.3. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución y distribución del tamaño promedio de las partículas de los catalizadores 2.3% Pt/E-I y 3.6% Pt/TiONT-I, antes (a y b) y después del sinterizado en H_2 a 350 °C durante 4 h (c y d). La síntesis se realizó mediante la técnica de impregnación.

El tercer método de síntesis fue mediante el proceso de adsorción, la Figura 7.4a, muestra las imágenes para el catalizador 19% Pt/TiONT-A sintetizado de ésta manera. Se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 2.8 ± 0.9 nm con una distribución muy homogénea, sin embargo algunos aglomerados fueron también detectados los cuales por su morfología no fueron tomados en cuenta para la determinación del tamaño promedio, aunque su presencia será considerada durante la evaluación electroquímica. Los nanotubos presentaron características poco cristalinas, lo cual fue confirmado por la difracción de rayos-x, además una gran cantidad de material no tubular estuvo presente. Desgraciadamente, para los

catalizadores 0.36% Pt/E-A, 11.1% Pt/TiONT-C-A, 13.1% Pt/TiONT-S-A, 3.2% Pt/TiONT-N-A (Figura 7.4b-e respectivamente), no fue posible obtener imágenes adecuadas para la determinación estadística del tamaño promedio de partícula, sin embargo para los tres últimos, fue posible visualizar algunas partículas aisladas las cuales fueron medidas, y aunque este tamaño no puede ser tomado como un valor absoluto, sirven como referencia considerando los resultados de rayos-x. Para el catalizador 11.1% Pt/TiONT-C-A, se observaron algunas partículas con un tamaño alrededor de 7 nm. La estructura cristalina del soporte mostró planos cuya distancia interplanar fue de 0.338 ± 0.005 nm el cual concuerda con la distancia reportada para el plano (101) de la fase anatasa (0.351 nm). Los catalizadores 13.1% Pt/TiONT-S-A (1.7 nm), y 3.2% Pt/TiONT-N-A (1.8 nm), mostraron una distribución de partículas aglomeradas en zonas específicas del soporte. Un resumen con la determinación del tamaño de partícula, así como el área electroquímica de los catalizadores se encuentra en la tabla 7.5.



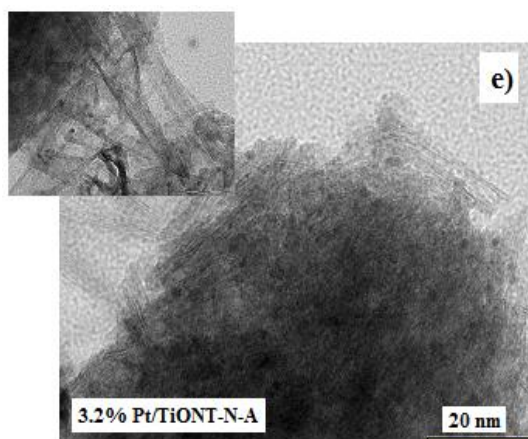


Figura 7.4. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución de los catalizadores de Pt soportados en Ebonex® y nanotubos de TiO₂ dopados y no-dopados, sintetizados con la técnica de adsorción, reducidos químicamente con NaB(Et)₃H. 19% Pt/TiONT-A (a), 0.36% Pt/E-A (b), 11.1% Pt/TiONT-C-A (c), 13.1 Pt/TiONT-S-A (d), 3.2% Pt/TiONT-N-A (e).

7.1.3. Difracción de rayos-X

La caracterización de la estructura, tamaños de partícula y fases cristalinas de los soportes y catalizadores, fueron realizados mediante la difracción de rayos-X. La determinación del tamaño de partícula de Pt, se llevó a cabo empleando el promedio obtenido con los principales planos, usando la fórmula de Debye-Scherrer (Ecuación 6.2).

Coloide de Pt y 9.3% Pt/C-col

La Figura 7.5 pertenece a los patrones de difracción del coloide de Pt y el catalizador 9.3% Pt/C. Los picos de difracción a 39.79, 46.28, 67.53, 81.34 y 85.79 ° corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, los cuales representan un patrón típico de Pt policristalino cubico centrado en las caras (FCC, PDF 01-087-0646). Los picos que aparecen en el patrón del coloide de Pt, pertenecen posiblemente a las sales de PtCl₂ sin reaccionar que no fueron eliminadas durante el proceso de lavado. Al igual que el catalizador de paladio, el ancho a la mitad de la curva disminuyó en el catalizador después del proceso de sinterizado. Tamaños promedio de partícula 2.0 nm y 15.9 nm se obtuvieron para el coloide y el catalizador 9.3% Pt/C-col respectivamente. La diferencia del tamaño de partícula del catalizador 9.3% Pt/C con respecto a la técnica de MET, se debe posiblemente

a la polidispersidad del tamaño de partícula. El análisis de las intensidades para el catalizador 9.3% Pt/C-col, reveló una orientación preferencial en el plano (111) al ser comparados con los valores reportados en la base de datos [149]

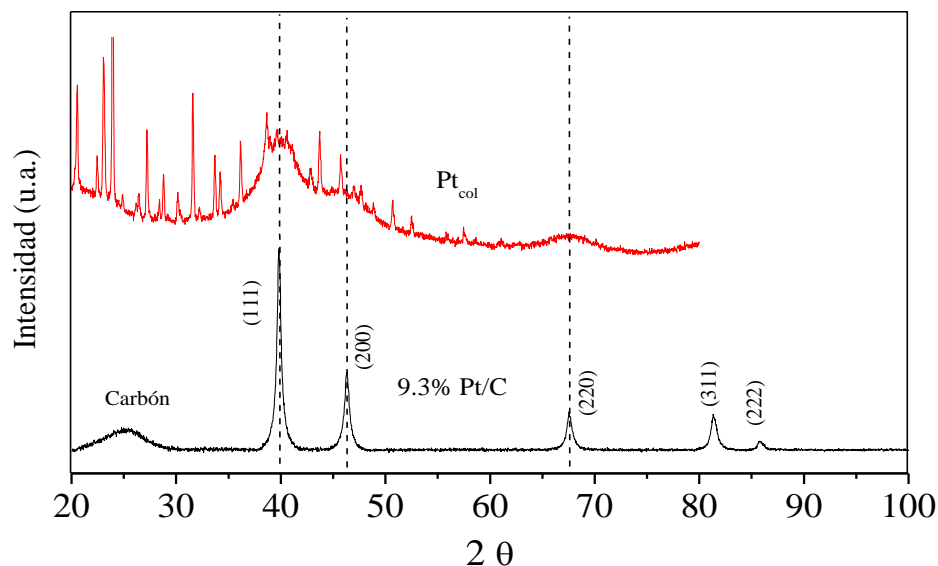


Figura 7.5. Patrones de difracción de rayos-X para los coloides de Pt precursores y el catalizador 9.3% Pt/C después del tratamiento térmico para la remoción de la capa orgánica de los coloides. Los picos de difracción encontrados en el coloide de Pt se deben posiblemente a la presencia de sales de PtCl_2 , sin embargo esto no fue comprobado.

Soportes: Ebonex® y TiONT-x

La Figura 7.6a-c pertenece a los distintos patrones de difracción de los diferentes sub-óxidos utilizados como soporte, Ebonex® (Atraverda Co.) y nanotubos derivados del óxido de titanio (TiONT-x). De igual forma se muestra el patrón del TiO_2 en las fases anatasa y rutilo, como referencia. Aunque los patrones de difracción de Ebonex son muy complejos, dado que corresponden a una mezcla de fases y la mayoría de los picos se traslapan entre sí, durante la comparación con la base de datos, los picos a 20.94 y 22.11 fueron característicos de las fases Ti_4O_7 y Ti_5O_9 , de acuerdo con lo reportado en la literatura [15, 150]. La estructura de los nanotubos no dopados (TiONT) mostró baja cristalinidad, sin embargo, después de llevar a cabo una deconvolución de los picos de difracción para ayudar en la identificación, los ángulos a: 9.5, 24.45, 27.69 y 48.2°, fueron congruentes con los planos (020), (110), (130) y 200) respectivamente de la fase de lepidocrocita [151]. Esta

misma estructura fue encontrada para los nanotubos dopados con nitrógeno (TiONT-N), sin embargo para este caso los nanotubos presentaron una mejor cristalinidad, la cual se reflejó en la intensidad de los picos (Figura 7.6b). Los nanotubos dopados con carbón y azufre (TiONT-C y TiONT-S respectivamente), mostraron estructuras de tipo anatasa, lo cual indica que para estos casos el dopaje no tuvo ninguna influencia en la fase cristalina.

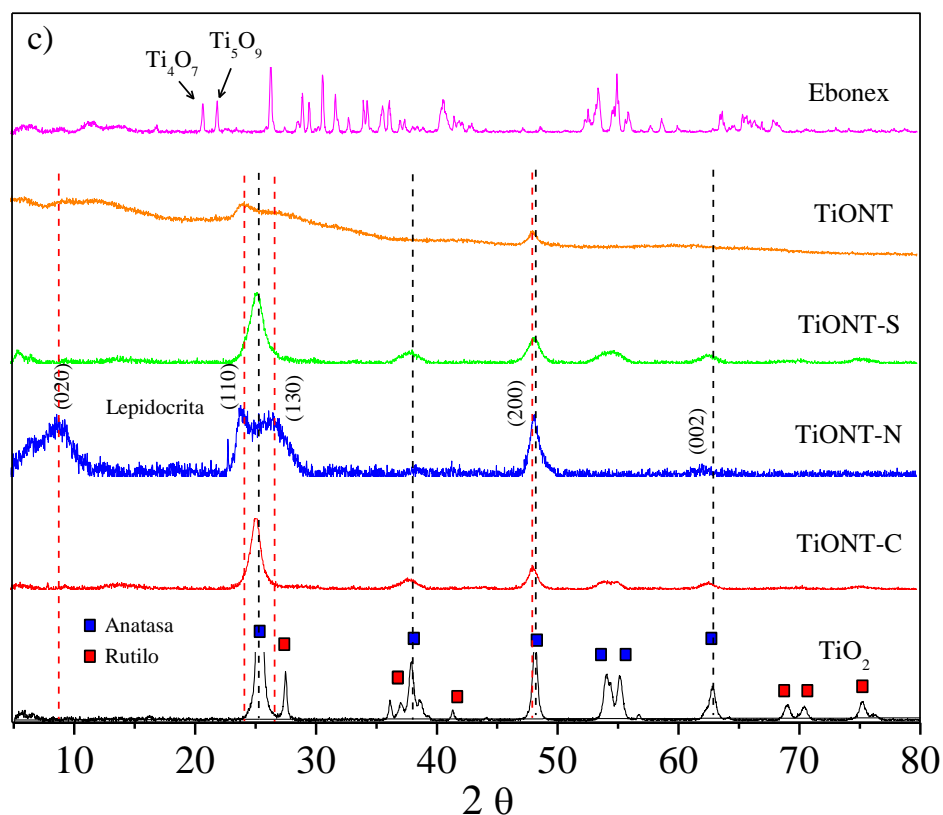


Figura 7.6. Patrones de difracción de los diferentes soportes cerámicos derivados del TiO_2 utilizados en la preparación de los catalizadores utilizados en este estudio.

Catalizadores de Pt sobre TiONT-x

La Figura 7.7 corresponde a los patrones de difracción de las partículas de platino soportadas sobre nanotubos de óxido de titanio mediante la técnica de adsorción. Desafortunadamente los catalizadores con una concentración $\leq 3\%$ no presentaron picos de difracción debido a las limitaciones de detección del equipo, por lo que su caracterización no fue posible. En general el proceso de preparación de los catalizadores no tuvo ninguna influencia en las características cristalinas de los soportes, los cuales mantuvieron la misma

fase que antes de la adsorción de Pt. Los catalizadores 19% Pt/TiONT-A y 3.2% Pt/TiONT-N-A matuvieron su estructura cristalina de lepidocrocita, mientras que los catalizadores 13.1% Pt/TiONT-S-A y 11.1% Pt/TiONT-C-A, conservaron la estructura de tipo anatasa. Cuando fue posible, la determinación del ancho a la mitad de la curva, necesaria para el cálculo del tamaño de partícula se llevó a cabo mediante la deconvolución del pico correspondiente al plano (111) de Pt y utilizando la ecuación 6.2. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla 7.2.

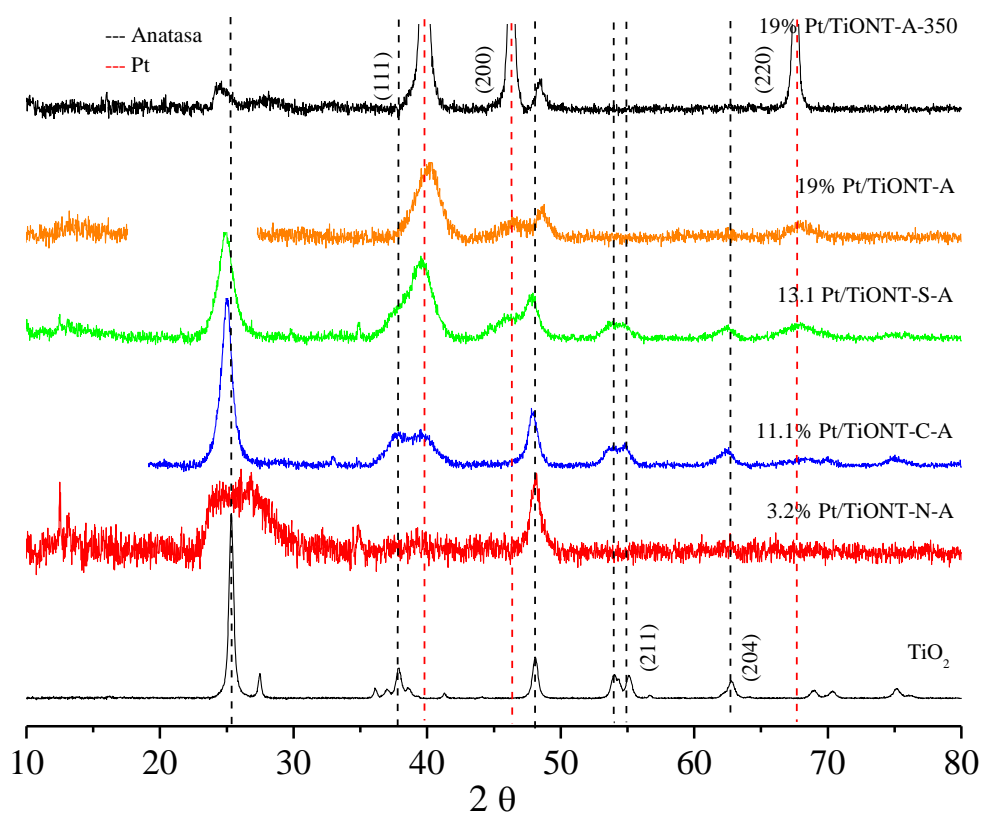


Figura 7.7. Patrones de difracción de rayos-x de los diferentes catalizadores de Pt soportados en Ebonex® y nanotubos de TiO₂ dopados y no dopados.

La tabla 7.2 muestra el resumen de los tamaños de partícula para todos los catalizadores, utilizando microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-x.

Tabla 7.2. Resumen del tamaño de partícula determinados mediante MET, DRX.

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)	
	MET	DRX
9.3% Pt/C-col	12.7 ± 9.0	15.9
11.1% Pd/C-col	7.5 ± 2.5	15.3
2.3% Pt/E-I	4.6 ± 2.3	-
3.6% Pt/TiONT-I	2.5 ± 0.7	-
20% Pt/TiONT-N-I	-	3.9
0.36% Pt/E-A	-	-
19% Pt/TiONT-A	2.8 ± 0.9	4.3
13.1% Pt/TiNT-S-A	1.7	4.7
11.1% Pt/TiONT-C-A	6.9	4.2
3.2% Pt/TiONT-N-A	1.8	-
1.95% Pd/E-A	-	-
Pt col	2.0 ± 0.4	2.0
Pd col	3.6	5.2

7.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-x (XPS)

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS) se obtuvo información muy importante acerca de la estructura electrónica de los catalizadores, así como la composición química de los materiales. La asignación de las especies involucradas, en la mayoría de los casos se llevo a cabo comparando los desplazamientos de las energías de enlace con datos bibliográficos reportados en diferentes bases de datos [152].

La Figura 7.8 muestra el espectro de XPS de los diferentes elementos para el catalizador 9.3% Pt/C. El desplazamiento de la señal asignada para carbono C-1s se observó a 284.4 eV y fue corregido a un valor de 284.6 eV el cual fue tomado como referencia para todos los casos. Dos picos más a 286.88 eV y 291.3 eV correspondieron a las especies C-N y C=O respectivamente, el primero está relacionado posiblemente a la presencia de pequeñas cantidades del surfactante proveniente del coloide, el cual no alcanzó a ser retirado completamente durante el tratamiento térmico [153], mientras que el segundo pico proviene

de la contaminación propia del equipo de evaluación [154]. El pico correspondiente a la energía de enlace del orbital $Pt-4f_{7/2}$, mostró una forma asimétrica la cual fue deconvolucionada en dos picos a 71.2 y 72.55 eV. El primero correspondió a la especie de Pt metálico [148, 155], mientras que el segundo pico a 72.55 eV concordó con el Pt enlazado al surfactante precursor para la formación del coloide [84] y se confirma por el pico correspondiente a N1s a 402.4 eV, típico de las sales de amonio con radicales alquilo enlazado a Pt [156]. Las señales a 534.4 y 532.3 eV corresponden al orbital O1s de las especies oxigenadas provenientes de la contaminación por el funcionamiento propio del equipo [151].

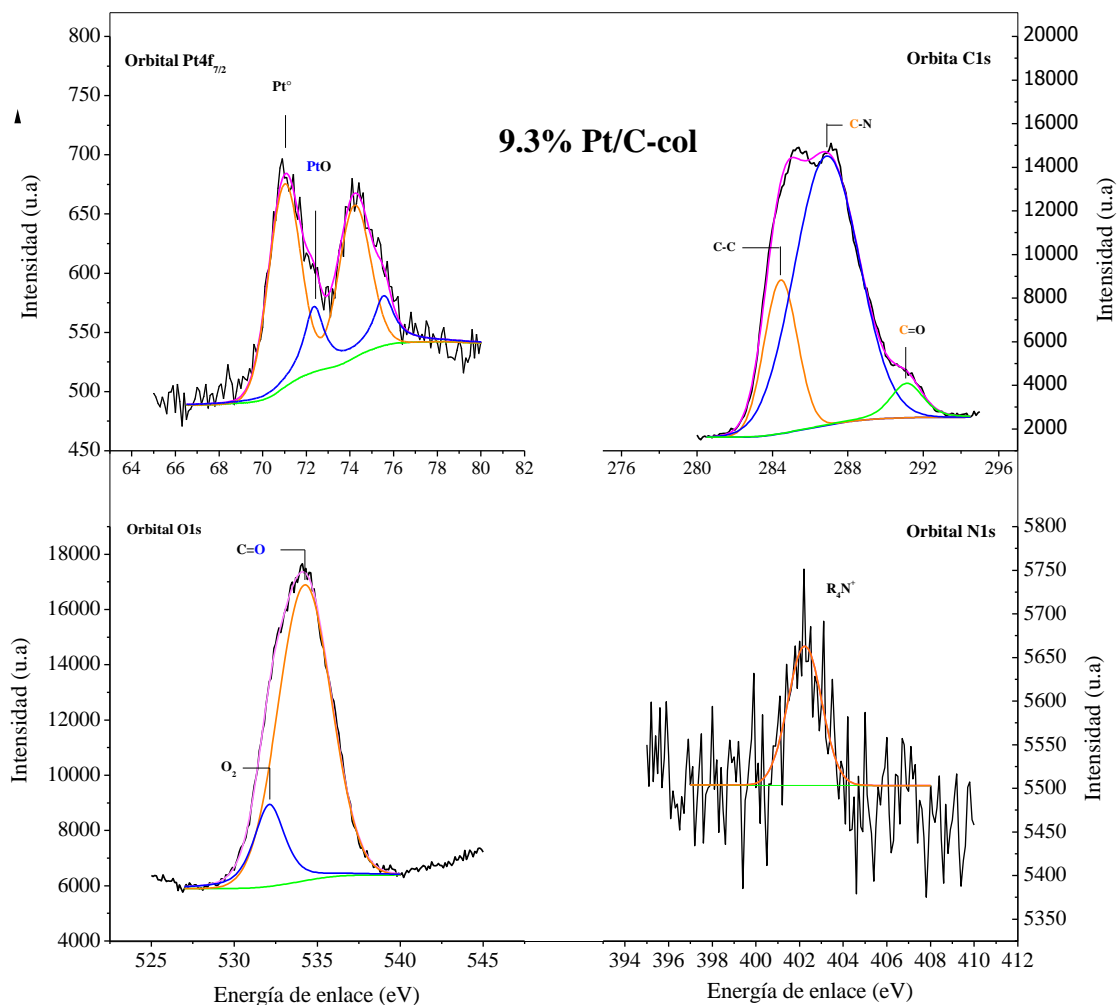


Figura 7.8. Espectros de XPS del catalizador 9.3% Pt/C sintetizado usando el método coloidal.

La Figura 7.9 corresponde a los espectros de XPS del catalizador 0.36% Pt/E-A y 0.36% Pt/E-A-350 sintetizados mediante el método de adsorción, antes y después del tratamiento térmico respectivamente. Para este caso, el porta-muestras fue recubierto con una capa de Au metálico mediante la técnica de plasma, y la señal de Au $4f_{7/2}$ a 83.75 eV fue considerada como referencia. En la región correspondiente a Ti, la señal del orbital Ti- $2p_{3/2}$ a 458.53 eV fue identificada como la fase TiO_2 [157]. La presencia de fases de TiO_x [148] como las identificadas por rayos-x (Ti_4O_7 y Ti_5O_9), no fue posible debido a la ausencia de picos a energía de enlaces más bajos, esto hace suponer que el soporte se encuentra recubierto en su superficie por una fina capa de TiO_2 . Desafortunadamente la carga de Pt en el catalizador se encuentra por debajo del límite mínimo de detección, lo que hace imposible obtener información del estado electrónico del Pt y la influencia de la temperatura sobre el mismo. Por otro lado, Las señales a 530.04 corresponden a las especies Ti-O-532 eV debido a la fase TiO_2 [158]

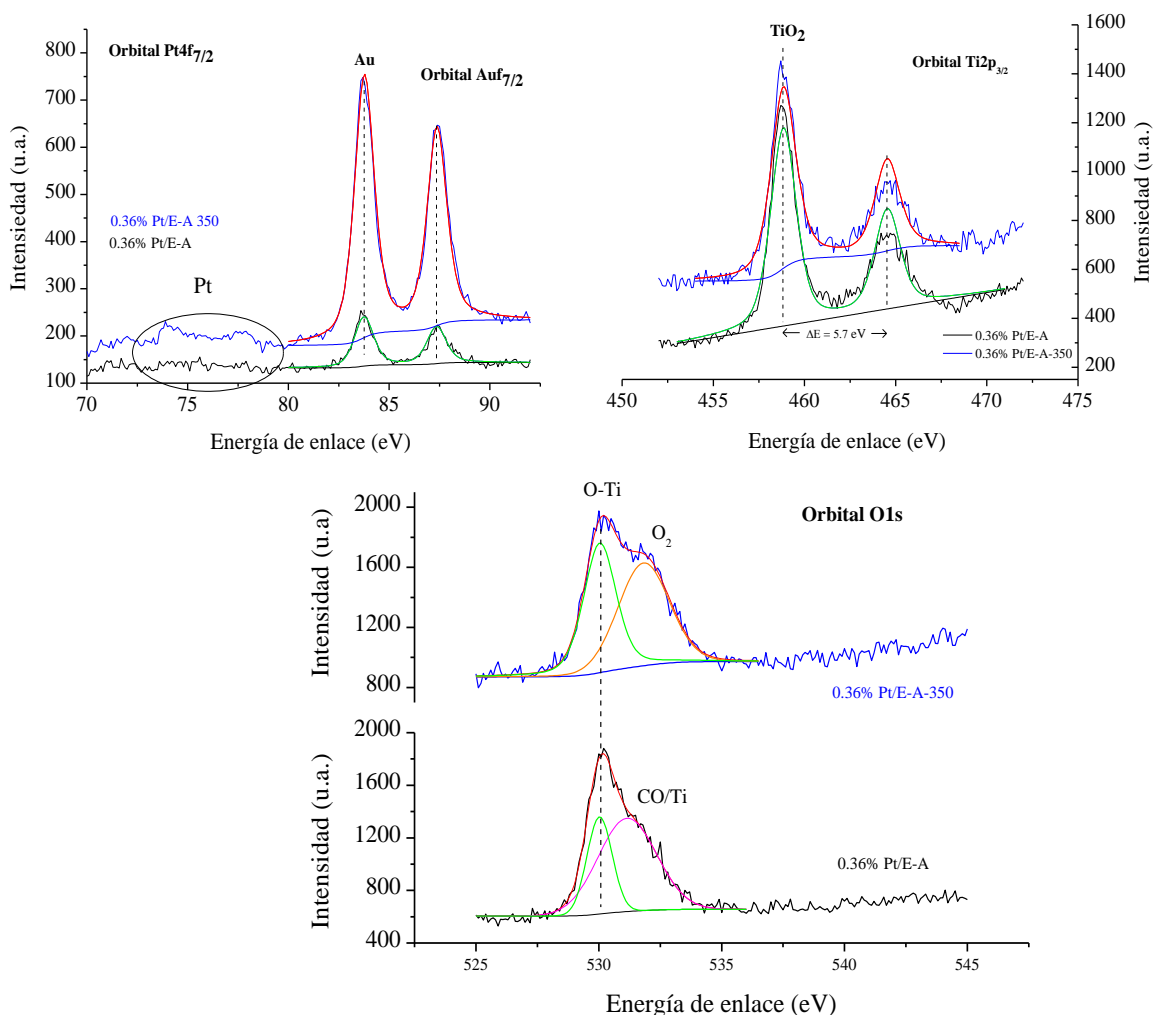


Figura 7.9. Espectros de XPS del catalizador 0.36% Pt/E-A sintetizado utilizando el método de adsorción.

La Figura 7.10, corresponde al análisis de XPS de las nanopartículas de Pt soportados sobre TiONT- x ($x = \text{O, N, S y C}$) mediante el método de adsorción. Un caso especial es el catalizador 19% Pt/TiONT-A, del cual se muestran los espectros del catalizador antes y después del tratamiento térmico (19% Pt/TiONT-A 350). Los espectros estuvieron compuestos principalmente por C, O, K, N, S, Ti y Pt. Las señales con energías de enlace entre 280-290 eV (Figura 7.10a), fueron asignadas a los elementos de carbón provenientes del equipo XPS. La señal a 284.6 eV correspondiente al grafito fue tomada como referencia [151, 159]. Las señales a ~ 285.6 y ~ 288.5 eV pertenecen a las especies C-1s de tipo carbonato [160]. Un caso especial es el catalizador 11.1% Pt/TiONT-C-A, la señal del orbital C-1s debido al dopaje es difícil de distinguir debido al traslape con las especies

provenientes de la contaminación del equipo [161]. Dentro de la misma Figura 7.10a, los dos picos con energías de enlace ~ 292.9 y ~ 295.7 eV, fueron asignados a los orbitales K- $2p_{3/2}$ y K- $2p_{1/2}$ respectivamente. La presencia de estas señales se debió al compuesto KOH, el cual es un sub-producto de reacción durante la síntesis de los catalizadores, y que no pudo ser removido completamente en el proceso de lavado. El espectro del orbital O-1s mostró un pico asimétrico (no mostrado), donde la señal principal alrededor de 530.18 eV fue asociada a la especie Ti^{+4} -O [162]. Los picos en la región del Ti (Figura 7.10b), fueron congruentes con la presencia de la fase TiO_2 , lo cual se confirmó con la determinación de la relación atómica $TiO_{2.04}$. Este resultado fue un tanto sorprendente ya que la superficie del material TiO_2 fue reducida, como puede observarse por XRD, principalmente para Ebonex®. Sin embargo algunos estudios han confirmado que las vacancias de oxígeno creadas durante la reducción no permanecen en la superficie y migran hacia el bulto del material, haciendo que las especies TiO_2 regresen a la superficie [163]. Para los catalizadores 19% Pt/TiONT-A y 19% Pt/TiONT-A 350, las señales del Ti mostraron algunas diferencias cualitativas interesantes, la energía de enlace del orbital Ti^{+3} -3p mostró un desplazamiento a energías más bajas ($\Delta E = 0.4$ eV) después del tratamiento en hidrógeno a 350 °C, esto fue considerado como un aumento en el número de vacancias por efecto del calentamiento [16, 148]. Las características asimétricas de las señales del orbital principal Pt-4f, sugiere la presencia de especies con diferentes estados de oxidación. Después de la deconvolución, los picos del orbital $4f_{7/2}$ en el rango de 71.7-73.4 eV fueron asignados a las diferentes especies de óxidos de Pt superficiales [164]; La presencia de la fase Pt_3Ti cuya energía de enlace Pt- $4f_{7/2}$ se ha reportado alrededor de ~ 71.7 [165], fue descartada debido a que las condiciones utilizadas por nuestro grupo durante la reducción de $PtCl_2$ no fueron suficientemente fuertes [157]. Los espectros del Pt- $4f_{7/2}$ y Pt- $4f_{7/2}$, se encuentran en la Figura 7.10c. La señal a ~ 70.2 eV fue asignada para las nanopartículas en estado metálico. Las nanopartículas soportadas sobre los nanotubos de TiO_2 mostraron un desplazamiento $\Delta E \approx 1.0$ eV hacia energías más bajas con relación a una superficie de Pt limpia (71.2 eV), como las observadas con el catalizador 9.3% Pt/C-Col. Este fenómeno estuvo asociado a un incremento de la densidad electrónica de los átomos de Pt por inducción del soporte, debido a la interacción de los orbitales d , como resultado de una

fuerte interacción metal soporte (SMSI), en concordancia con la teoría de enlace interiónico de Brewer [166].

Nuevamente el efecto de la temperatura en los catalizadores 19% Pt/TiONT-A y 19% Pt/TiONT-A 350, mostró diferencias sistemáticas en las características de los catalizadores. Aunque la energía de enlace para ambos casos permaneció invariable ($Pt-4f_{7/2} = 70.2$), lo cual significa que las condiciones electrónicas permanecieron invariables por efecto del calentamiento, el análisis cuantitativo de la relación Pt/Ti mostró una disminución de ~ 0.17 a ~ 0.07 antes y después del tratamiento térmico respectivamente, lo cual significó una disminución de alrededor del $\sim 59\%$ del Pt superficial. Esta disminución de la intensidad de Pt en comparación con la muestra no-tratada térmicamente, puede ser interpretada como que una sobrecapa de un material diferente de Pt, enmascara la emisión de los fotoelectrones de los átomos de Pt. Una explicación física sugiere que las especies provenientes del soporte migran sobre las nanopartículas de Pt, provocando el fenómeno de encapsulación, lo cual refuerza los resultados obtenidos por MET.

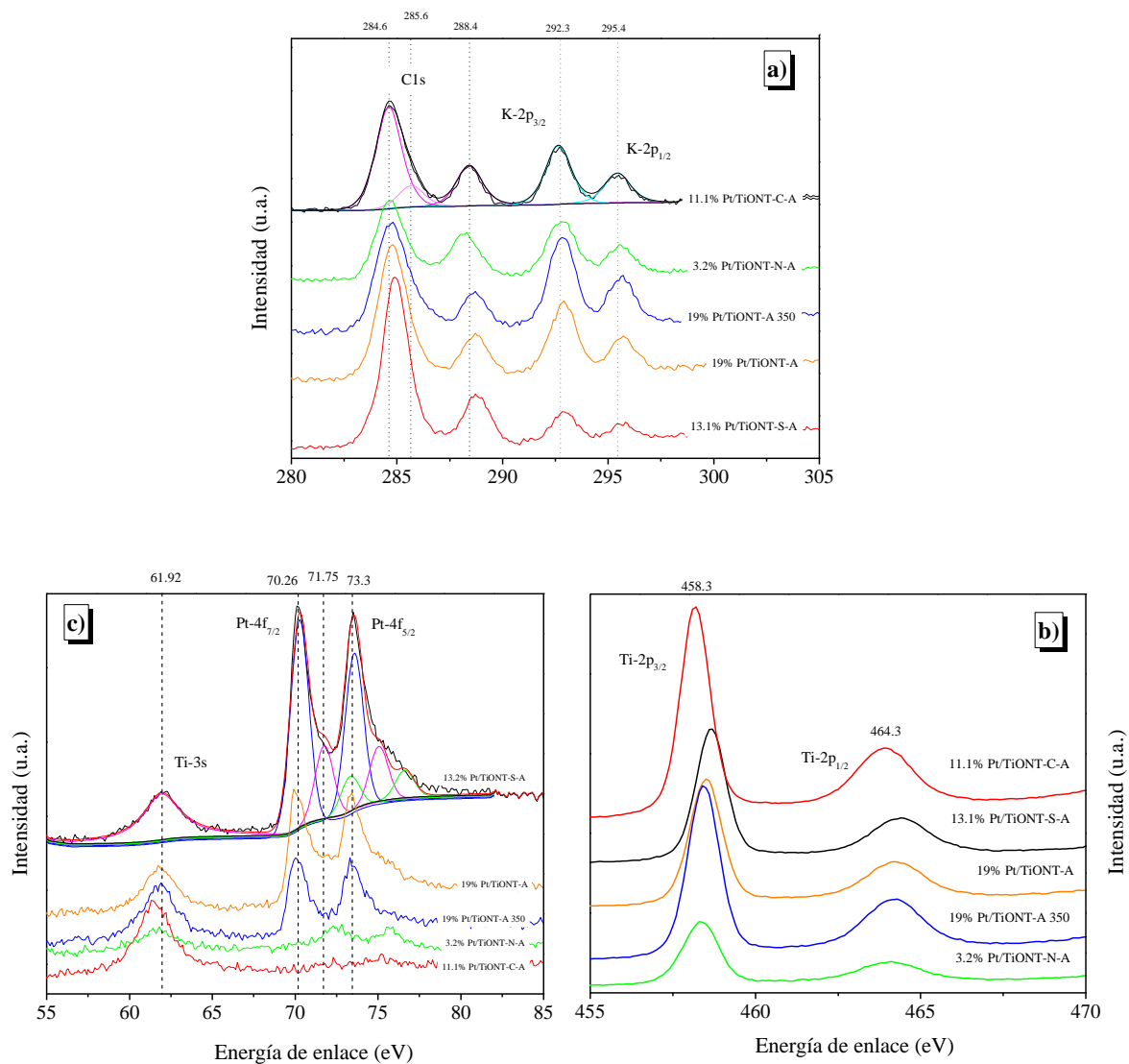


Figura 7.10. Espectros de XPS de los orbitales C-1s, Ti-2p y Pt-4f de las nanopartículas de Pt soportadas sobre TiONT-*x* mediante el método de adsorción.

La tabla 7.3 resume los datos de las energías de enlace resueltas para todas las especies encontradas en los catalizadores de Pt/C y Pt/TiONT-*x*. Para el catalizador 13.1% Pt/TiONT-S-A, a pesar de haber analizado diferentes zonas de la muestra, no fue posible encontrar la señal del elemento S, aunque la razón es desconocida. Para el catalizador 3.2% Pt/TiONT-N-A se encontraron los picos característicos para los nanotubos de TiO₂ sin dopar, sin embargo pudo observarse un nuevo pico alrededor de 398.7 eV, el cual fue asignado al orbital N-1s debido al dopaje. La relación atómica superficial mostró alrededor del 14% de nitrógeno. Este pico estuvo asociado al nitrógeno en la red cristalina del óxido

de titanio debido al enlace N-O [167] o N-H [168]. El pico asociado al enlace Ti-N (~ 400 eV) no fue observado por lo que se cree que los átomos de nitrógeno se encuentran localizados en los sitios intersticiales, más que como substitutos de átomos de O²⁻ en la red cristalina [151]. Una de las señales obtenidas del Ti, después de comparar con una gran cantidad de artículos y base de datos, no correspondió con alguna fase conocida, aunque se cree que pertenece de igual forma a la especie Ti-O en alguna configuración específica, sin embargo desconocida.

Tabla 7.3. Resumen de las energías de enlace para las especies encontradas en los catalizadores de Pt sobre carbón y TiONT-x.

Orbitales	Especies	Pt _{9,3} /C	Pt ₁₉ /TiONT	Pt ₁₉ /TiONT 350	Pt _{3,2} /TiONT-N	Pt ₁₁ /TiONT-C	Pt ₁₃ /TiONT-S
C-1s	C-C	284.6	284.6	284.6	284.6	284.6	284.58
	C=O		288.6	285.8	286.35	285.67	285.12
	RO-C=O	291.3	285.3	288.6	288.2	288.41	288.67
	C-N	287.0	-	-	-	-	-
	O-O	532.2	-	-	-	-	-
O-1s	O-Ti	-	530.18	530.1	530.11	529.65	530.1
	O-K	-	531.7	531.6	531.84	531.7	531.7
	O=C	534.4	532.8	532.8	533.09	531.9	532.63
N-1s	N ⁺ -R ₄	402.4	-	-	-	-	-
	N-O	-	-	-	398.7	-	-
K-2s		-	377.51	377.5	377.36	377.35	377.55
K-3s	K-O	-	35.06	35.06	35.06	35.06	35.06
K-2p _{3/2}		-	-	-	292.76	292.63	292.58
Pt-4f _{7/2}	Pt-Pt	71.2	70.2	70.2	69.74		70.26
	Pt-O _{ad}	-	71.7	71.7	-	74.88*	71.75
	Pt-O	72.1	73.2	73.4	72.48		73.3
Pt-4d _{5/2}	Pt-Pt	-	313.6	312.8	315.18		313.32
	Pt-O	-	316.8	315.3	319.76		315.67
Ti-2s	Ti ⁺³	-	556.84	557.01	555.22	556.6	556.82
	?	-	-	-	562.7	562.6	561.98
	Ti-O	-	564.66	564.6	565.08	564.79	564.91
Ti-3p	Ti ⁺³		33.09	32.69	32.59	32.40	32.25
	Ti-O		36.8	36.78	36.70	36.48	36.67
	?		38.78	40.05	42.04		37.39
Ti-3s	Ti-O	-	61.86	-	61.74	61.59	61.92
Ti-2p _{3/2}	Ti-O	-	458.53	458.47	458.36	458.22	458.62
	Ti-sat	-	471.74	471.61	471.47	471.43	471.91

7.2. Evaluación Electroquímica

7.2.1. Optimización de parámetros experimentales

Para la determinación de los parámetros electrocinéticos de los catalizadores Pt/C, mediante el uso de la técnica del electrodo disco rotatorio de película delgada (TF-RDE), es

necesario llevar a cabo la optimización de ciertos parámetros experimentales tales como: espesor de película, carga del catalizador y cantidad de Nafion® [26], los cuales pueden ser una fuente considerable de errores durante la evaluación. Sin embargo, para catalizadores Pt/TiO_x como los evaluados por nuestro equipo de trabajo, es necesario considerar parámetros adicionales que no aplican para el caso del carbón. Tales parámetros fueron: conductividad y/o interacciones metal-soporte, los cuales muchas veces pueden cambiar las propiedades electroquímicas [21]. En un estudio realizado por Markovic et al. [26] se consideró que los catalizadores M/Carbón debían cumplir ciertos requisitos: *i*) la actividad electrocatalítica debe ser determinada por normalización con el área superficial efectiva (actividad específica) o con la carga del catalizador (actividad de masa), más que por una simple comparación de las curvas de polarización, *ii*) para la determinación real de la actividad de masa, es necesario el uso del 100% del catalizador; *iii*) la actividad específica de la reacción de reducción de O₂ debe ser considerada utilizando potenciales relevantes, normalmente 0.8-0.9 V/RHE; *iv*) la corriente límite de difusión durante ORR debe estar en un rango $\pm 10\%$ con respecto al valor teórico calculado; *v*) el espesor de la película de Nafion® no debe exceder $\sim 0.1\ \mu\text{m}$, para evitar problemas de transferencia de materia[6]. Estos mismos parámetros, también serán considerados para los catalizadores Pt/TiO_x aquí evaluados.

7.2.2 Efecto del carbón

Dentro de los catalizadores de Pt depositados sobre material cerámico, dos de los parámetros más importantes a considerar, a parte de los ya mencionados para catalizadores Metal/carbón, fueron tanto la conductividad eléctrica, como la interacción metal-soporte, la cual puede modificar los procesos de adsorción de las especies H_{upd} y CO, comúnmente utilizadas para la determinación del área superficial efectiva [21]. Aunque los materiales cerámicos derivados de TiO₂, tratados térmicamente en ambientes reductores han mostrado alta estabilidad y conductividad eléctrica, como es el caso para Ebonex®, el cual posee una conductividad comparable a la del grafito [14, 16], el tamaño de éste después de la molienda permaneció relativamente grande $\geq 300\ \text{nm}$, lo que hizo necesario la utilización de ciertas cantidades de carbón (expresado en peso porcentual). Se planteó que el rol del carbón sería el de aumentar la conectividad eléctrica entre las partículas, sin interferir en el mecanismo de reacción.

La Figura 7.11, corresponde a las curvas potenciodinámicas para los catalizadores de Pt soportados por impregnación y adsorción sobre Ebonex® y TiONT-x, con diferentes cantidades de carbón en una solución electrolito de H₂SO₄ 0.5 M. Los voltamogramas fueron normalizados con respecto al área específica del Pt, determinada por la oxidación de una CO_{ad}. Las curvas muestran características normalmente asociadas al platino policristalino. En presencia de carbón estas características se vuelven más evidentes, incluso en la región H_{upd} es posible distinguir los picos de adsorción/desorción asociados a los planos (110) y (100), mientras que la región de los óxidos está mejor definida. Para los catalizadores preparados por impregnación (Figura 7.11a y b), la presencia de carbón modificó ligeramente la cinética de la reacción Pt/PtO. Este comportamiento fue asociado con la estructura de la película, la cual puede variar debido a que un porcentaje de partículas de estos catalizadores presentan una movilidad que les permite migrar de un soporte a otro, modificando los tipos de contacto y con esto las interacciones con el soporte; sin embargo esto será discutido un poco más adelante, en la sección de oxidación de CO.

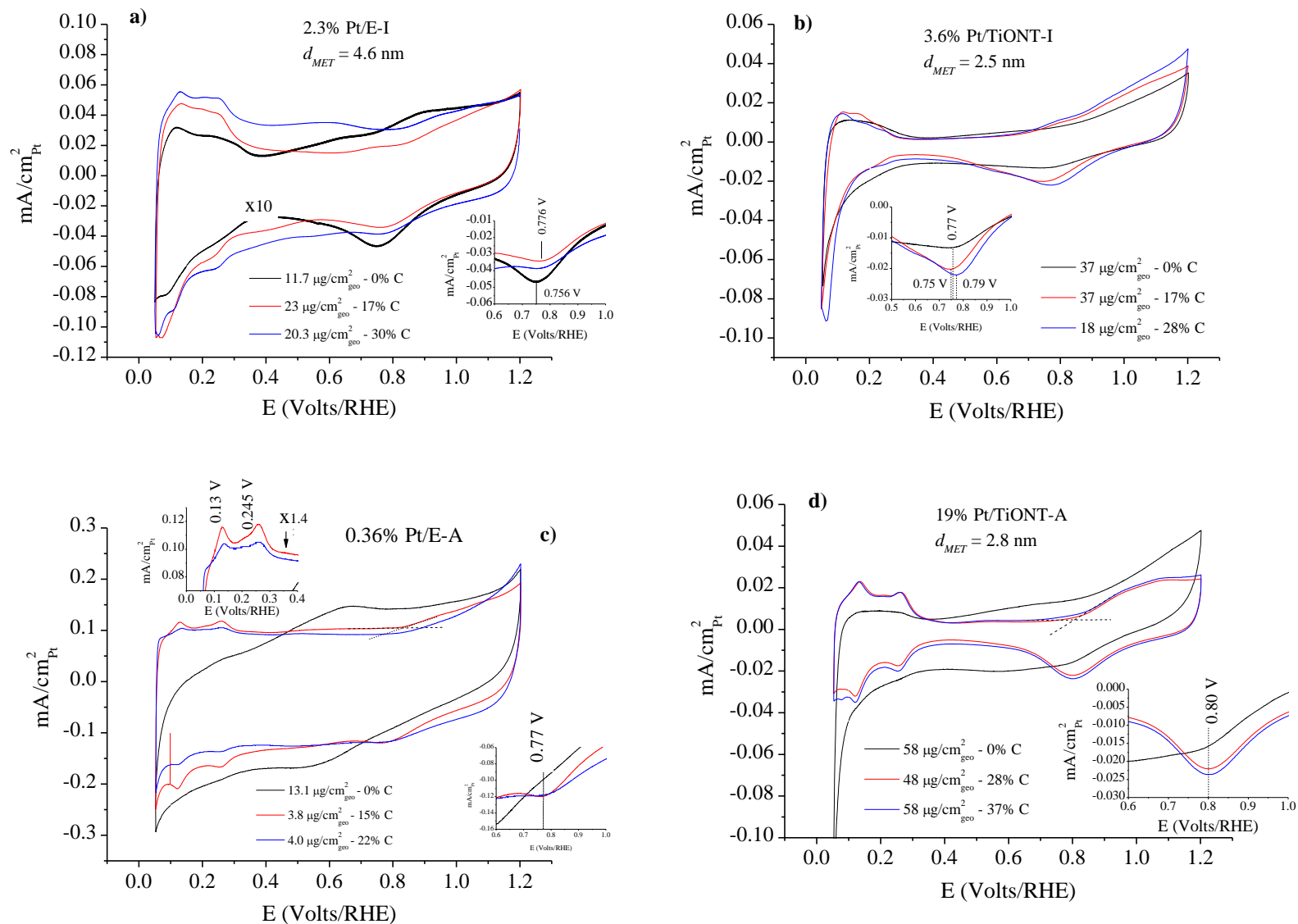


Figura 7.11. Curvas potenciodinámicas de los catalizadores de Pt soportados en Ebonex® (a y c), así como TiONT (b y d), con diferentes cargas de carbón en una solución electrolito de H_2SO_4 0.5 M a 20 mV/s.

La relación de cargas de la reducción de óxidos y H_{upd} en función del porcentaje de carbón en la tinta de los catalizadores se muestra en la Figura 7.12. Los resultados demuestran que en ausencia y presencia de carbón las propiedades electrocatalíticas se conservan, y no existe ningún cambio en la capacidad de adsorción/desorción de hidrógeno y la reducción de óxidos superficiales. La Figura 7.12 muestra la relación entre la carga de la reducción de los óxidos y la oxidación del H_{upd} .

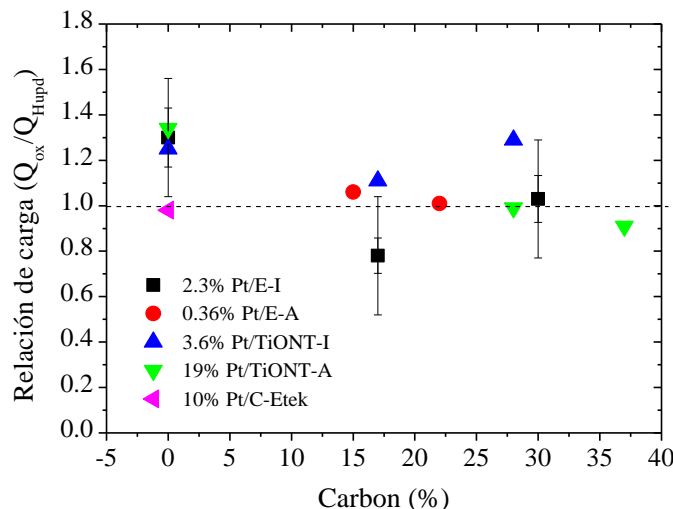


Figura 7.12. Relación de las cargas de reducción de óxidos y H_{upd} en función del porcentaje de carbón en la tinta de los catalizadores.

Los voltamogramas se llevaron a cabo en una solución de H_2SO_4 0.5 M purgada previamente con N_2 a temperatura ambiente y 20 mV/s.

Como se vio en los voltamogramas anteriores, en ausencia de carbón solo una pequeña porción de los catalizadores estuvo disponible y a medida que este aumenta, también lo hace la cantidad de catalizador electroquímicamente útil, incrementándose así considerablemente el área superficial específica. Sin embargo, esta cantidad de carbón también fue optimizada, para alcanzar el área superficial máxima con el mínimo porcentaje de carbón. Como se mencionó anteriormente, el área superficial utilizada fue obtenida mediante la oxidación de CO_{ad} . Algunos de estos resultados se encuentran resumidos en la Figura 7.13.

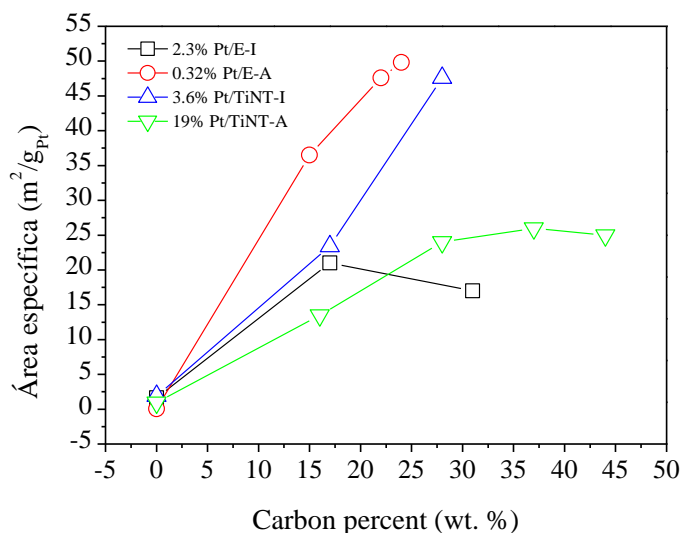


Figura 7.13. Área superficial específica determinada por la carga de oxidación de CO_{ad} vs porcentaje de carbono (w/w).

La figura 7.14a-b muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB), en modo topográfico y composicional respectivamente, para una muestra de catalizador 2.3% Pt/E-I + 17% C. Esta es una composición típica de los catalizadores utilizados, y representa la estructura del catalizador sobre la superficie de carbón vítreo durante la evaluación electroquímica. Las partículas más grandes (~300 nm) marcadas por (E) corresponden al soporte Ebonex®. En la figura 7.14a, se puede observar que el carbón llena el espacio vacío entre las partículas del catalizador conectándolas eléctricamente, asegurándose así la percolación electrónica. La Figura 7.14b, representa la misma imagen en modo de electrones retrodispersados (BSE). La baja densidad del carbón impide su visualización, haciendo evidentes los espacios vacíos y la pobre conexión entre las partículas de Ebonex® cuando el carbón no está presente. El análisis composicional, permite de igual forma la observación de pequeños aglomerados de Pt, difíciles de localizar por MET debido a la característica puntual de observación de esta técnica. En resumen, las partículas de carbón fueron necesarias para conectar a las partículas del catalizador e incrementar la cantidad de superficie electroquímicamente útil.

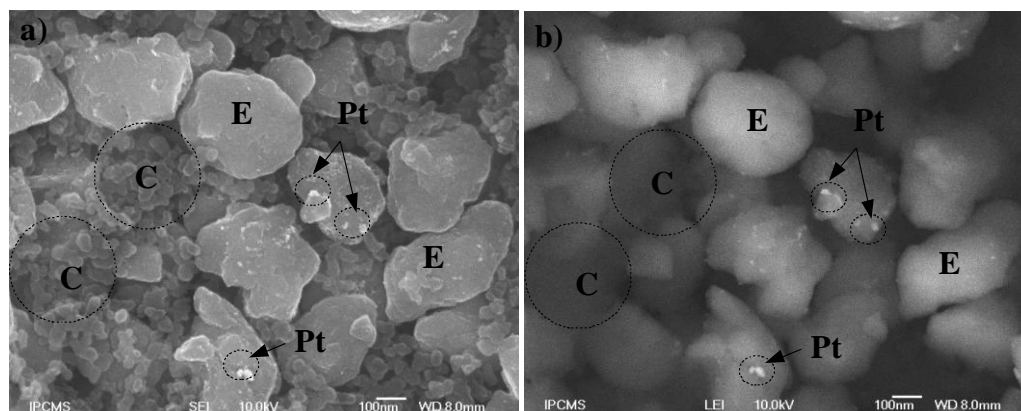


Figura 7.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b), para el catalizador 2.3% Pt/E-I + 17% C (w/w), representando la estructura del catalizador depositado sobre el electrodo de carbón vítreo en presencia y ausencia de partículas de carbón.

7.2.3 Efecto de la carga del catalizador

El método del electrodo disco rotatorio de película delgada ha probado ser una técnica muy útil y sencilla en la determinación de los parámetros cinéticos de catalizadores con elevada área superficial [94]. Aunque, como se mencionó anteriormente esta técnica no puede ser aplicada directamente, y algunos parámetros deben ser vigilados a fin de evitar errores durante la interpretación de los resultados. Una vez optimizada la cantidad necesaria de carbón para cada uno de los catalizadores, se optimizó la carga de catalizador durante la formación de la película sobre el electrodo de carbón vítreo.

Para tal efecto, el electrodo de trabajo fue preparado de acuerdo a la técnica descrita por Schmidt et al. [93]. En resumen, las tintas de los catalizadores se prepararon dispersando cierta cantidad de estos en una solución de agua:isopropanol 1:1, con la ayuda de un baño ultrasónico. El carbón vítreo con área geométrica de 0.196 cm^2 , que sirvió como sustrato para los catalizadores, fue pulido con acabado espejo ($0.05 \text{ }\mu\text{m}$, Alumina). Con ayuda de una micropipeta, alícuotas de cada tinta no mayores a $10 \text{ }\mu\text{L}$ fueron depositadas sobre el electrodo de trabajo hasta alcanzar la carga de catalizador necesaria, en general se utilizaron cargas entre $1.7\text{-}59 \text{ }\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Después de secado el electrodo de trabajo, $10 \text{ }\mu\text{L}$ de una solución de Nafion® al 5%, diluida 1/100 en una solución isopropanol:agua (1:1), fue añadida sobre la película para mantener las partículas adheridas al sustrato. Este volumen de Nafion® aseguró la formación

de una película no mayor a $0.2 \mu\text{m}$, lo cual evita problemas de transferencia de materia a través de ésta [43]. El efecto de la carga del catalizador en el electrodo de trabajo, se evaluó monitoreando tanto la variación de área superficial específica, determinada mediante la oxidación de CO_{ad} , como la evolución de las curvas potenciodinámicas durante la reacción de reducción de O_2 .

La Figura 7.15 refleja la relación lineal entre el factor de rugosidad con la carga de Pt para diferentes catalizadores. Varios de los catalizadores fueron excluidos para mayor claridad. La relación lineal demuestra que el rango de carga evaluada no presenta ningún problema difusional o de transferencia de materia que evite la completa utilización del catalizador, tal como se presenta cuando cargas demasiado grandes son utilizadas [42].

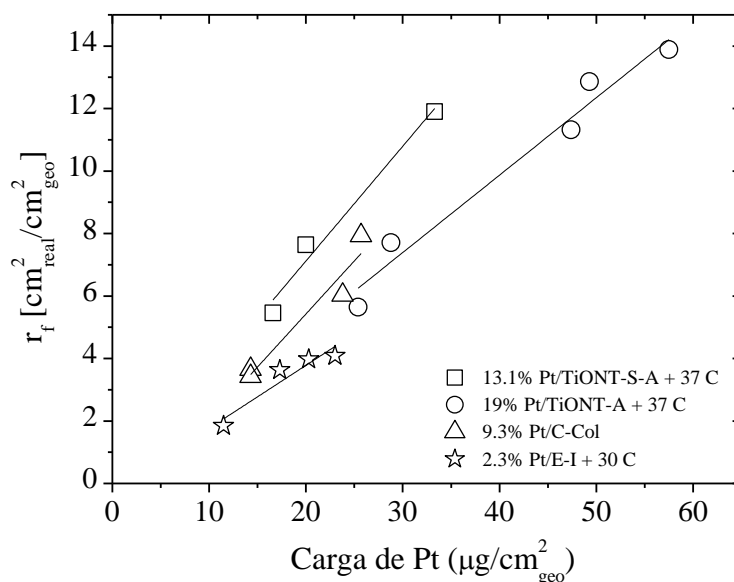


Figura 7.15. Factor de rugosidad (r_f) calculado a partir de la carga de oxidación de CO y su dependencia con la carga de Pt sobre el electrodo.

Las condiciones optimizadas de la cantidad de carbón, así como, de la carga de catalizador utilizada para todos los catalizadores, considerando el máximo valor de actividad cinética encontrada y la cual será discutida más adelante, están resumidas en la tabla 7.4.

Tabla 7.4. Resumen de las condiciones optimizada de los catalizadores utilizados. Sintetizados con el método de: a) impregnación, b) adsorción, c) coloidal y d) tratados térmicamente en H₂ a 350 °C.

Catalizador	Carga de Pt ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	% C
2.3% Pt/E-I ^a	20	31
3.6% Pt/TiONT-I ^a	18.3	28
11% Pt/TiONT-N-I ^a	14.0	20
0.36% Pt/E-A ^b	4	22
19% Pt/TiONT-A ^b	49	37
13.1% Pt/TiONT-S-A ^b	20	37
11.1% Pt/TiONT-C-A ^b	15	37
3.2% Pt/TiONT-N-A ^b	8.1	37
8% Pt/TiONT-Col ^c	58	37
2.3% Pt/E-I 350 ^d	13	20
3.6% Pt/TiONT-I 350 ^d	18	37
0.36% Pt/E-A 350 ^d	4	22
19% Pt/TiONT-A 350 ^d	24	37

7.2.4 Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M

El carbón es comúnmente el material soporte más utilizado en los catalizadores de celdas de combustible [44], sin embargo, un problema recurrente en estos dispositivos es la corrosión del material soporte en las condiciones de operación, lo cual disminuye la estabilidad de los catalizadores y por tanto el tiempo de vida útil. Una de las estrategias para intentar resolver este problema, es el empleo de nuevos materiales que conserven algunas de las propiedades del carbón tales como elevada área superficial, alta conductividad eléctrica y estructura porosa [58], pero que además muestren una estabilidad química mayor. Algunos óxidos metálicos, principalmente los denominados óxidos reducibles (ej. TiO₂, CeO₂, IrO₂, MoO₃ etc.), han llamado poderosamente la atención como soportes alternativos en celdas de combustible, debido a que mediante tratamientos térmicos pueden obtenerse características conductoras, y además a su elevada resistencia a la corrosión, [63]. Además de estas características, algunos de estos materiales, a diferencia del carbón el cual solo sirve como un soporte mecánico, pueden actuar como co-catalizadores, por ejemplo: RuO₂, SnO₂ y WO₃, incrementan la

actividad catalítica del platino en la oxidación del metanol y etanol [64, 66, 169], lo cual es una cualidad extra que pudiera ofrecer propiedades electrocatalíticas superiores.

A continuación se discutirán los resultados de la caracterización y evaluación electroquímica de los diferentes catalizadores de Pt soportados en materiales, tales como: carbón, Ebonex® y TiONT-*x*. Para tal motivo, se utilizarán reacciones que se han propuesto como modelo debido a su implicación en las celdas de combustible (oxidación de CO y reducción de O₂).

La caracterización voltamperométrica, se realizó en una solución de H₂SO₄ 0.5 M, burbujeada previamente con N₂ durante al menos 20 min. para eliminar el O₂ disuelto y evitar cualquier reacción promovida por éste. Debido a las diferentes cargas específicas de los catalizadores y la contribución de carga capacitiva por la presencia de carbón en los catalizadores soportados sobre los materiales cerámicos, los CV's fueron "normalizados" con respecto al área superficial específica determinada mediante la oxidación de CO [26].

Las Figuras 7.16-7.19, muestran los voltamogramas típicos para las nanopartículas de Pt soportadas sobre carbón, Ebonex® y TiONT-*x* (*x* = O, N, S, C), así como Pt policristalino (Pt_{pc}), el cual fue tomado como referencia. Las curvas potenciodinámicas, además de ser usadas para determinar el área específica de los catalizadores, proveen de información muy importante de la condición superficial. Los CV's mostraron características similares, congruentes con una estructura del Pt policristalino (Pt_{pc}): *i*) la región de adsorción de hidrógeno (H_{upd}) entre 0.05 y 0.4 V/RHE, *ii*) potencial de la región de la doble capa entre 0.4 V y 0.7 V/RHE, en donde no se lleva a cabo ninguna reacción y *iii*) la formación de óxidos superficiales (HO_{ad}) a potenciales mayores de 0.7 V/RHE. Para el Pt_{pc} (Figura 7.16a), en la región H_{upd}, es posible distinguir dos picos, los cuales fueron relacionados con la adsorción/desorción de hidrógeno sobre los planos cristalográficos (110) y (100) a 0.12 V y 0.26 V/RHE respectivamente [109]. El pequeño pico alrededor de 0.19 V es característico de la presencia de sitios (110) los cuales aparecen después de llevar a cabo barridos a potenciales donde la oxidación de la superficie se lleva a cabo [170], mientras que el pequeño hombro entre 0.3 V a 0.4 V pertenece a las superficies planas de sitios (100). Los CV's de los diferentes catalizadores soportados, mostraron características similares al Pt_{pc}, aunque con ligeras variantes. Para el catalizador 9.3% Pt/C (Figura 7.16b), es posible observar los picos a 0.12 V y 0.24 V, asociados a los planos (110) y (100). Un pico considerablemente ancho entre

0.5-0.9 V/RHE se debe a la reacción de equilibrio de los grupos quinona-hidroquinona del carbón [130].

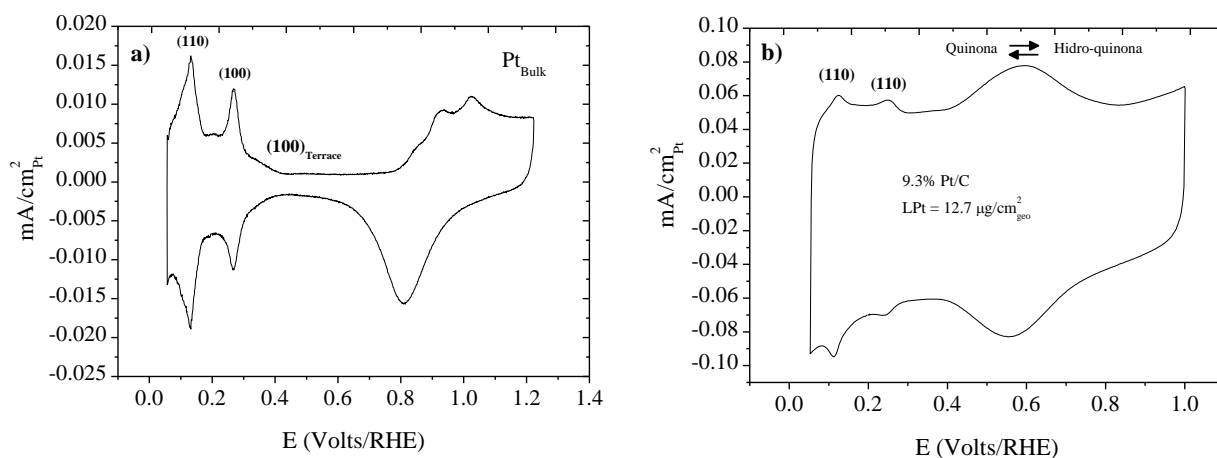


Figura 7.16. Curvas potenciodinámicas en estado estacionario del Ptpc (a) y el catalizador 9.3% Pt/C (b), en una solución de H₂SO₄ 0.5 M purgado con N₂. Velocidad de barrido de 20 mV/s.

La figura 7.17a-c, muestra los CV's para los catalizadores 2.3% Pt/E-I + 30% C, 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C y 11% Pt/TiONT-N-I + 20% C respectivamente, sintetizados mediante la técnica de *impregnación*. Aparentemente la presencia del soporte cerámico no modificó las características del Pt, ya que presentaron grandes similitudes con el Pt_{pc}. Para el catalizador 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C no fue posible observar claramente la adsorción/desorción de hidrógeno, aunque ésta característica es muy común en las nanopartículas [42], y se excluye que sea el soporte quien modifique las propiedades de adsorción/desorción, al menos en la región de hidrógeno. Las nanopartículas del catalizador 11% Pt/TiONT-I mostraron una alta inestabilidad, la cual fue comprobada en la segunda prueba de la estimación del área específica mediante la oxidación de CO y la cual será mostrada más adelante.

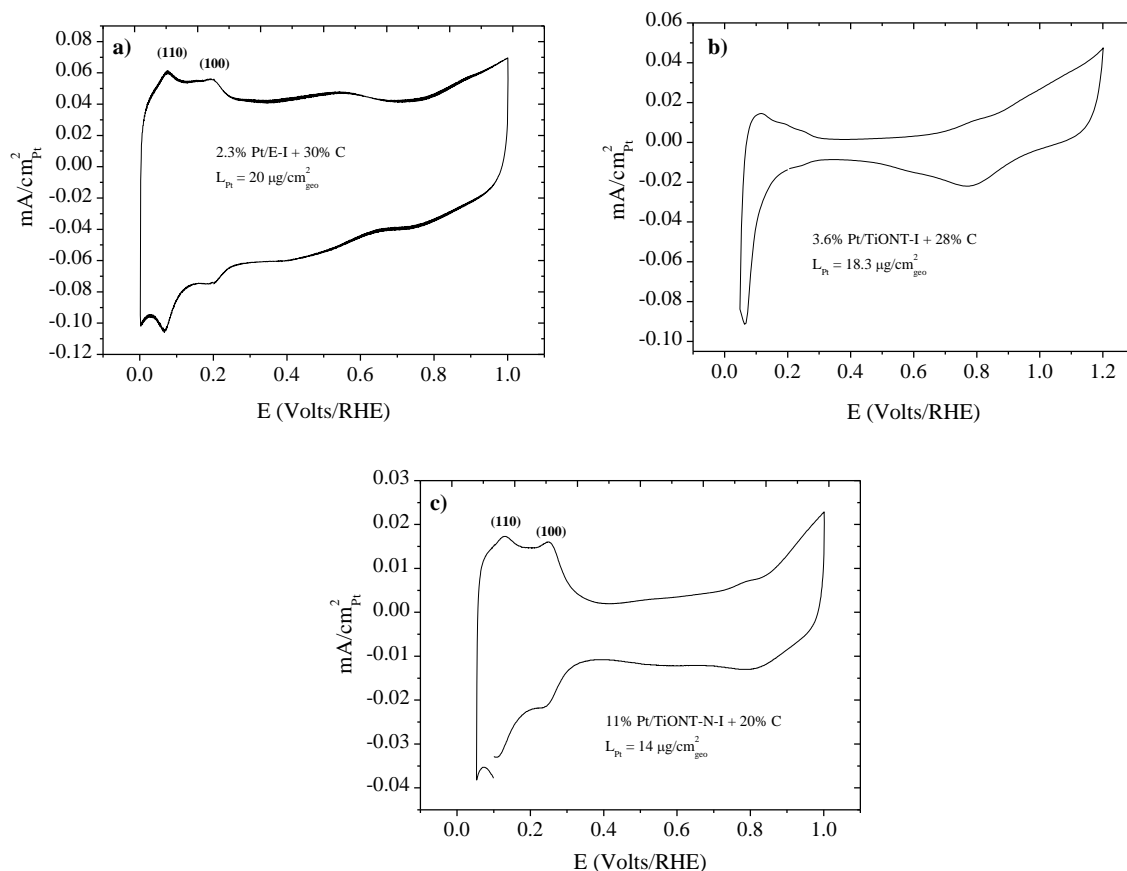


Figura 7.17. Curvas potenciodinámicas en estado estacionario de las nanopartículas de Pt de los catalizadores: 2.3% Pt/E-I + 30% C (a), TiONT, 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C (b) y 20% Pt/TiONT-N-I + 20% C (c), sintetizados por el método de *impregnación*, en una solución de H_2SO_4 0.5 M purgado con N_2 . Velocidad de barrido de 20 mV/s.

La figura 7.18a-e, muestra las curvas potenciodinámicas para los catalizadores sintetizados por el método de *adsorción*: 0.36% Pt/E-A + 22% C (a), 19% Pt/TiONT-A + 37% C (b), Pt/TiONT-N-A + 37% C (c), 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C (d) y 13.1% Pt/TiONT-S-A + 37% C (e). El catalizador 10% Pt/C-Etek (f) se utilizó como referencia. Este catalizador había sido evaluado anteriormente en nuestro equipo de trabajo mediante la técnica de electrodo disco rotatorio [94], en una solución electrolito de H_2SO_4 0.1 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s. El motivo de utilizar este catalizador como referencia, se debe a la similitud del tamaño de partícula con nuestros catalizadores. Esto nos ayuda a una comparación más directa del efecto del soporte sobre las nanopartículas de Pt considerando tamaños de partícula similares. De manera general, todos los catalizadores mostraron características de Pt_{pc} , sin

embargo, un caso especial para el catalizador 3.2% Pt/TiONT-N-A + 37% C, mostró una reducción aparente de los óxidos a potenciales muy bajos (~ 0.6 V/RHE). Esta condición será discutida más adelante.

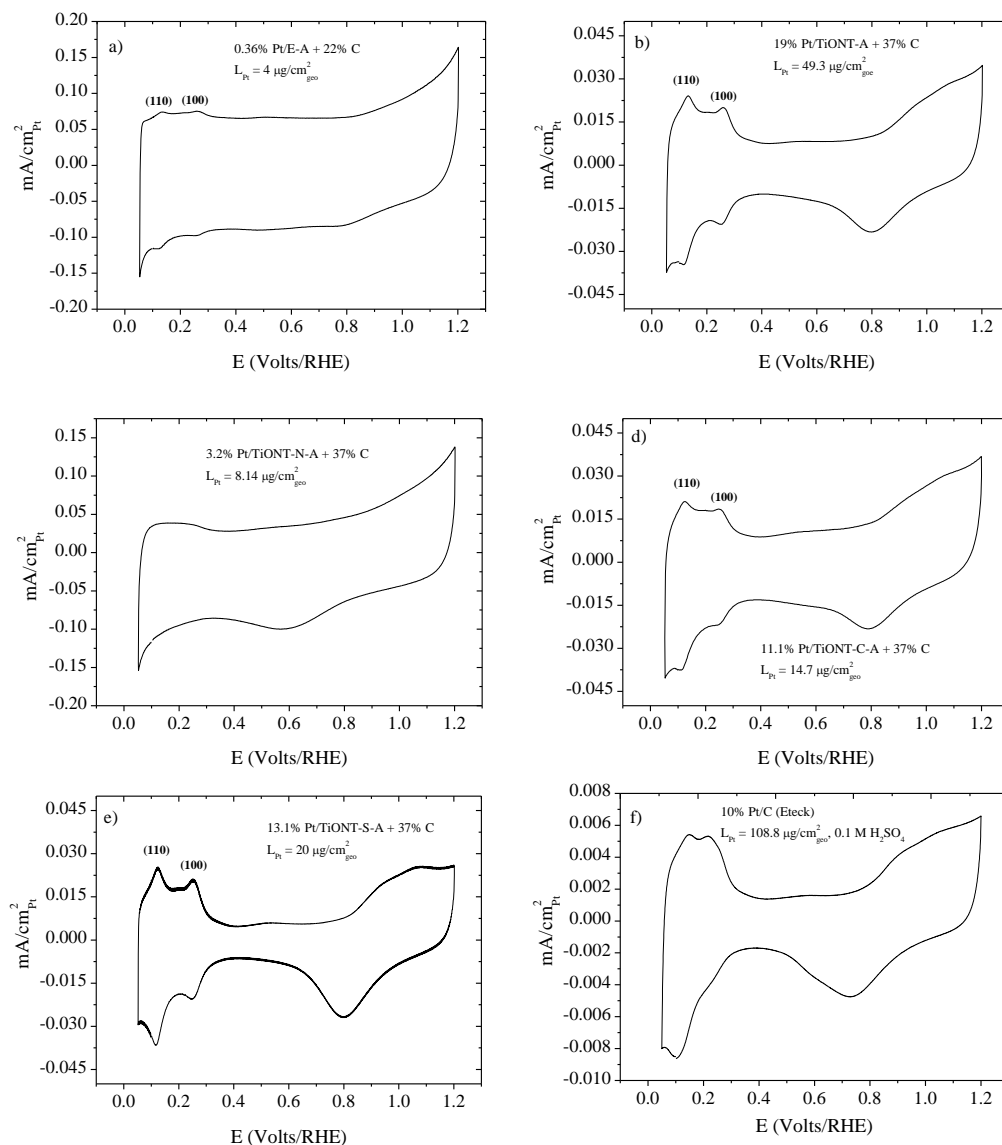


Figura 7.18. Curvas potenciodinámicas en estado estacionario de los catalizadores 0.36% Pt/E-A + 22% C (a), 19% Pt/TiONT-A + 37% C (b), 3.2% Pt/TiONT-N-A + 37% C (c), 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C (d) y 13.1% Pt/TiONT-S-A + 37% C (e), sintetizados con el método de *adsorción*, en una solución de H_2SO_4 0.5 M purgado con N_2 . Velocidad de barrido de 20 mV/s. El catalizador 10% Pt/C-Eteck (f) fue utilizado como referencia.

Un comportamiento interesante en la región H_{upd} , fue la diferencia de los potenciales de los picos relacionados con la adsorción/desorción sobre los planos cristalográficos (110) y (100) en las nanopartículas y el Pt_{pc} (ΔE). Para el Pt_{pc} se encontró un $\Delta E = 134$ mV, mientras que sobre las nanopartículas, se encontró en promedio un $\Delta E = 122$ mV. Por claridad, la Figura 7.19 muestra solo algunos ejemplos de este comportamiento. Esta diferencia de potencial relacionada con la energía de adsorción/desorción de hidrógeno, fue asignada a la diferencia estructural de las nanopartículas con respecto al Pt_{pc} , y no a una propiedad producida por una interacción metal-soporte. Comparada con la superficie plana del Pt_{pc} , el factor estructural en las nanopartículas concierne cambios en el número de coordinación de los átomos, y población relativa de los planos cristalográficos tales como (111), (110) y (100), lo cual puede modificar las propiedades de adsorción [4]. En las nanopartículas, especialmente para el plano cristalino (110), el potencial de desorción estuvo desplazado positivamente en comparación al mismo plano para el Pt_{pc} , lo cual indica una energía de adsorción ligeramente mayor en las nanopartículas.

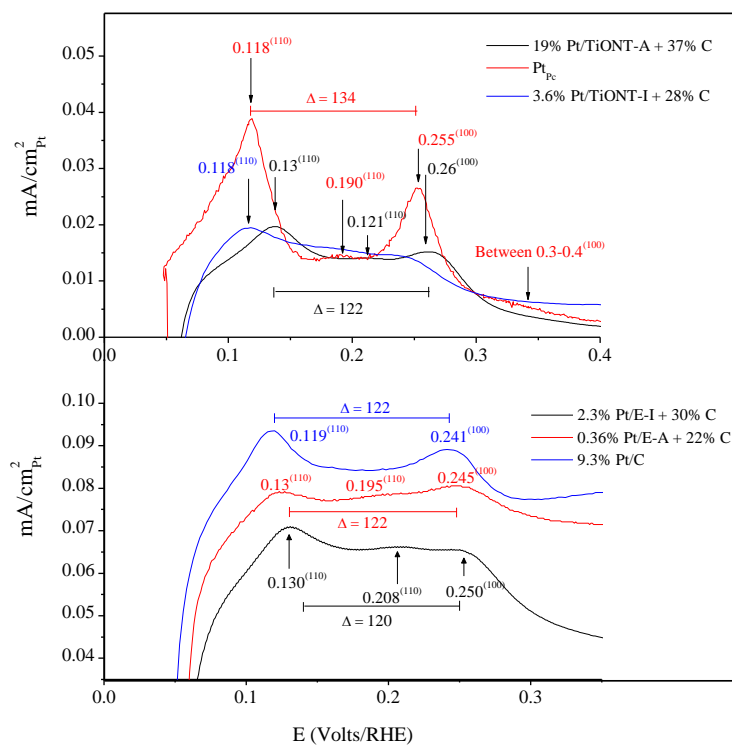


Figura 7.19. Diferencia de los potenciales de oxidación de hidrógeno sobre los planos cristalográficos (110) y (100) para las nanopartículas soportadas y Pt_{pc} .

Para el potencial de formación de especies HO_{ad} de los diferentes catalizadores fue difícil de establecer un valor preciso, aunque podemos generalizar un valor de ignición $E \geq 0.8$ V/RHE. Sin embargo, el potencial de reducción de estos óxidos durante el barrido catódico es mucho más fácil de establecer, como puede apreciarse en los diferentes voltamogramas. La Figura 7.20 muestra la comparación de los diferentes potenciales en función del tamaño de partícula para algunos de los catalizadores aquí empleados, así como, potenciales de reducción reportados en la literatura utilizando condiciones iguales o similares a las nuestras [129, 136, 171]. La comparación de los potenciales de reducción de óxidos de nuestros catalizadores Pt/MO_x con catalizadores de Pt/C reportados en la literatura, no mostraron ninguna diferencia aparente que pudiera suponer un efecto del soporte. Este resultado es contrario a lo reportado por Hayden et al. [132], quien observó que la cinética de reducción de óxidos es menor para los catalizadores de Pt/TiO_x en comparación con los catalizadores Pt/C, considerando tamaños de partícula similares. Hayden interpretó que este comportamiento del platino sobre TiO_x se debió a un incremento de la energía de enlace Pt-O, lo cual disminuye la cinética de reducción. En nuestros resultados, ningún catalizador soportado mostró un potencial de reducción mayor al Pt_{Pc} (0.819 V), lo cual nos habla de una mayor irreversibilidad de los óxidos sobre las nanopartículas, sin embargo, tomando en cuenta la dispersión de los datos, es prácticamente imposible establecer un efecto del soporte en las propiedades electrocatalíticas en comparación con las nanopartículas de los catalizadores Pt/C. Solo los catalizadores 19% Pt/TiONT-A + 37% C y 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C, mostraron un potencial de reducción ligeramente arriba de la media, con respecto a los catalizadores de Pt/C con tamaños de partícula similares, aunque ningún resultado concluyente puede ser obtenido de esto.

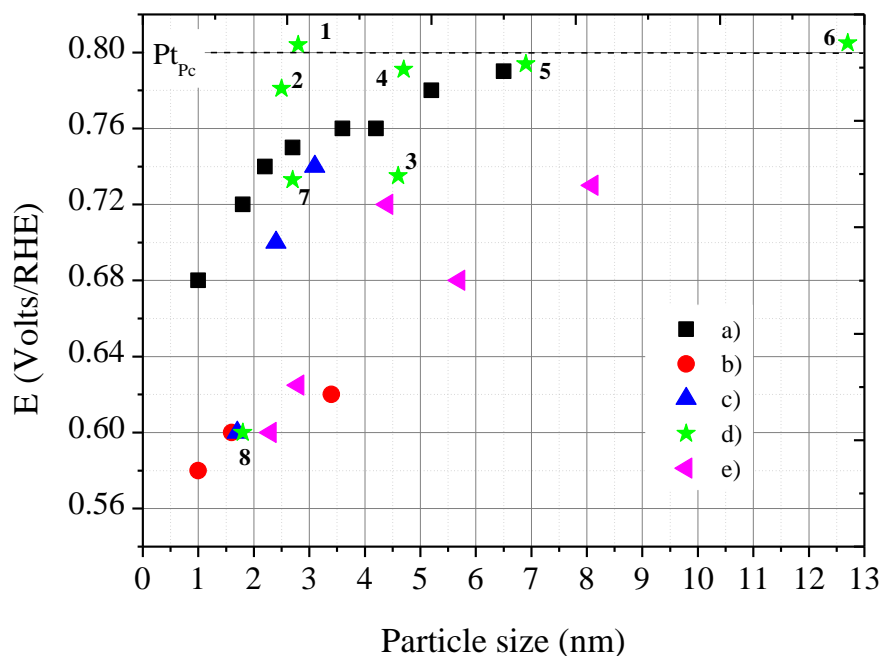


Figura 7.20. Comparación de los potenciales de reducción de los óxidos superficiales durante el barrido catódico, para los catalizadores utilizados en este trabajo y trabajos reportados anteriormente en la literatura, utilizando las mismas condiciones de trabajo o similares. Solución H_2SO_4 0.5 M, velocidad de barrido 20 mV/s, ventana de potencial 0.05-1.2 V/RHE a temperatura ambiente. a) Hayden [172], b) Boudart [136], c) Frederic-I [171], e) Frederic-II [130]. D) 19% Pt/TiONT-A + 37% C (1), 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C (2), 2.3% Pt/E-I + 30% C (3), 13.1% Pt/TiONT-S-A + 37% C (4), 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C (5), 9.3% Pt/C (6), 10% Pt/C-Etek (7), 3.2% Pt/TiONT-N-A + 37% C (8).

7.2.5. Electrooxidación de CO

La oxidación de CO es una reacción muy importante, la cual se ha establecido como una reacción electrocatalítica modelo, debido a su implicación en los diferentes procesos de las celdas de combustible [173]. El CO, además de estar presente en pequeñas cantidades en el hidrógeno obtenido por reformado, el cual es empleado como combustible en las PEMFC's, también es un intermediario común en la electrooxidación de diferentes moléculas orgánicas utilizadas de igual forma como combustible para este tipo de dispositivos [174]. La posición del potencial de oxidación sirve como indicativo de la tolerancia que presentan los catalizadores en contra del bloqueo superficial por adsorción de CO [175]. Por tal motivo

existe un gran interés en el desarrollo de nuevos catalizadores con una mayor tolerancia a la presencia de CO, que ayuden a incrementar el desempeño de los mismos.

Oxidación de CO sobre Catalizadores Pt/C

La figura 7.21, muestra los voltamogramas de oxidación de CO sobre el catalizador 9.3% Pt/C-Col (a), sintetizado en nuestro grupo de trabajo y el catalizador 10% Pt/C-Etek (b), que representa un catalizador disponible en el mercado, y los cuales se utilizaron para comparar las propiedades electrocatalíticas del Pt soportado sobre Ebonex® y TiONT-*x*. Para el catalizador 9.3% Pt/C-Col (Figura 7.21a), se observó la presencia de un pequeño hombro a potenciales bajos $E_1 \approx 0.73$ V y un pico principal $E_2 = 0.8$ V/RHE. Trabajos anteriores han relacionado estas características tanto a la oxidación de CO_{ad} sobre planos cristalinos diferentes, como a las condiciones estructurales del catalizador. Bönemman et al. [176] sugirió que la aparición de dos picos durante la oxidación de CO sobre nanopartículas de Pt soportadas en carbón, se debía a la adsorción específica en planos cristalinos con diferente energía, por ejemplo: (111) y (100). Sin embargo, algunos otros estudios han demostrado que la división de picos debida a la oxidación selectiva de CO_{ad} en planos cristalinos diferentes, es poco probable dado que el coeficiente de difusión superficial del CO es muy rápido, haciendo prácticamente imposible esta distinción dentro del dominio de tiempo utilizado para la electrooxidación. [123] Por otra parte, Maillard et al. [130] sugirió que la aparición de varios picos de oxidación se debe a la presencia de lo que llamaron *heterogeneidad interpartícula*, por ejemplo partículas con diferentes tamaños y estructura. La coalición de las partículas para formar aglomerados, incrementa enormemente la densidad de defectos (ej. escalones, fronteras de grano etc.) creando sitios activos muy energéticos que incrementan la actividad electrocatalítica [133]. Como se discutió anteriormente, después de un análisis exhaustivo mediante MET y MEB, no fue posible la detección de aglomerados en el catalizador 9.3% Pt/C-Col. Sin embargo, fueron detectadas al menos dos poblaciones diferentes partículas, las cuales fueron etiquetadas como pequeñas: $d_{\text{TEM}} = 4.0 \pm 1.2$ nm, y grandes: $d_{\text{TEM}} = 19 \pm 11$ nm. De acuerdo con observaciones previas [42, 130], un incremento del tamaño promedio de partícula resulta en un desplazamiento negativo del potencial de oxidación de CO. Tomando en cuenta tal efecto, el pico $E_1 = 0.73$ V/RHE fue asignado para la oxidación de CO_{ad} en las partículas más grandes ($d_{\text{TEM}} = 19 \pm 11$ nm), mientras que el pico a $E_2 = 0.80$ V/RHE, pertenece al CO_{ad} oxidado sobre las partículas más pequeñas ($d_{\text{TEM}} = 4.0 \pm 1.2$ nm). La Figura 7.21b, corresponde al

catalizador 10% Pt/C-Etek, en una solución de H_2SO_4 0.1 M en una configuración de electrodo disco rotatorio “común” [92]. Se observó un solo pico de oxidación $E = 0.81$ V/RHE, el cual corresponde a un tamaño de partícula promedio de $d = 2.7$ nm. El ensanchamiento del pico hacia potenciales positivos, puede deberse a la presencia de partículas muy pequeñas, las cuales poseen una capacidad de oxidación menor [42]. Estos potenciales, concuerdan con reportes anteriores [129, 133].

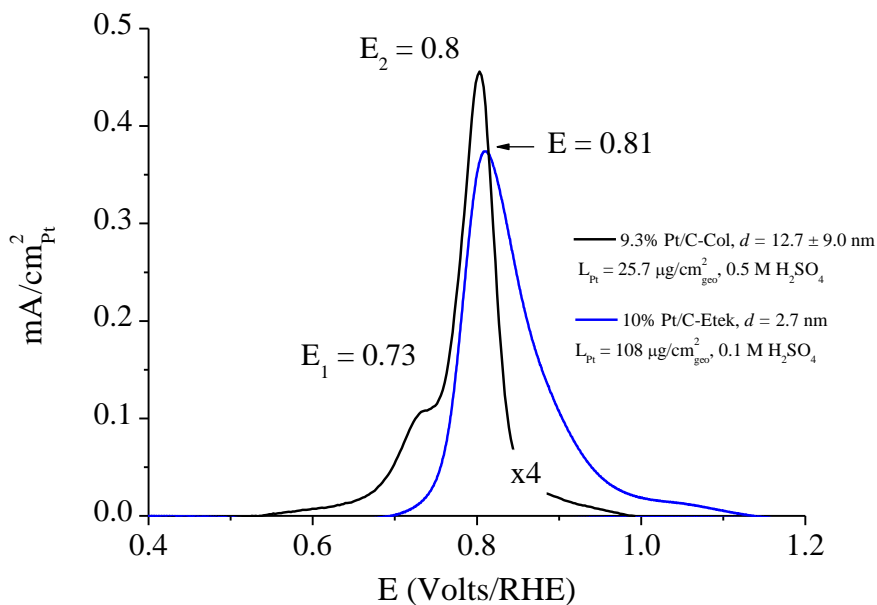


Figura 7.21. Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO para el catalizador 9.3% Pt/C sintetizado por el método coloidal, en una solución H_2SO_4 0.5 M y el catalizador 10% Pt/C-Etek, en una solución H_2SO_4 0.1 M. La adsorción de CO se llevo a cabo por 10 min y se purgó con N_2 durante 30 min más a $E = 0.01$ V/RHE; temperatura ambiente, velocidad de barrido 20 mV/s.

Oxidación de CO sobre Catalizadores TiOx, sintetizados por el método de impregnación.

Durante la preparación de los catalizadores de los catalizadores Pt/TiOx, un caso especial se presentó para el método de *impregnación*. Aunque la evaluación de las curvas potenciodinámicas en la solución electrolito H_2SO_4 0.5 M, reveló características congruentes con el Pt policristalino, la reacción de oxidación de CO presentó un comportamiento peculiar, el cual tuvo una dependencia con la cantidad de carbón añadido a la tinta de los catalizadores.

Como ya se mencionó anteriormente, la evaluación de las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores Pt/Ebonex y Pt/TiONT-*x*, se llevo a cabo utilizando una cierta cantidad de carbón para optimizar la conectividad eléctrica entre las partículas del soporte y las partículas metálicas. Se consideró que el carbón no tendría ninguna influencia sobre el mecanismo de reacción, y aunque aparentemente esto es verdad, la adición de éste modificó considerablemente las características de las curvas de oxidación de CO.

La Figura 7.22a-c muestra las curvas potenciodinámicas de oxidación de CO después de la substracción del segundo barrido, y con diferentes porcentajes de carbón. La presencia de carbón aumentó considerablemente la carga de oxidación de CO.

Sin embargo, para los catalizadores 2.3% Pt/E-I y 3.6% Pt/TiONT-I, se pudo observar una segunda característica especial. En ausencia de carbón, el catalizador 2.3% Pt/E-I (Figura 6.22a), mostró un solo pico de oxidación a un potencial $E_1 = 0.71$ V/RHE, así como un pequeño hombro a potenciales más positivos. En presencia de carbón, el desarrollo de un segundo pico de oxidación tuvo lugar a potenciales más positivos. El potencial de este segundo pico, mostró una dependencia directa con el porcentaje de carbón añadido: $E_2 = 0.82$ V y 0.8 V para 17 % y 30 % w/w respectivamente. El catalizador 3.6% Pt/TiONT-I mostró un comportamiento parecido, aunque con una ligera diferencia. Para este caso, aun en ausencia de carbón, pudo detectarse la presencia de dos picos. Un primer pico muy pequeño con un potencial de oxidación $E_1 = 0.71$ V, y un segundo pico principal $E_2 = 0.85$ V/RHE. Cuando el carbón es añadido, la densidad de corriente de ambos picos aumenta, sin embargo el potencial del primer pico permanece constante $E_1 = 0.71$ V/RHE, mientras que el potencial del segundo pico volvió a mostrar una dependencia con la cantidad de carbón: $E_2 = 0.81$ y 0.85 V/RHE para 17% y 28% w/w respectivamente.

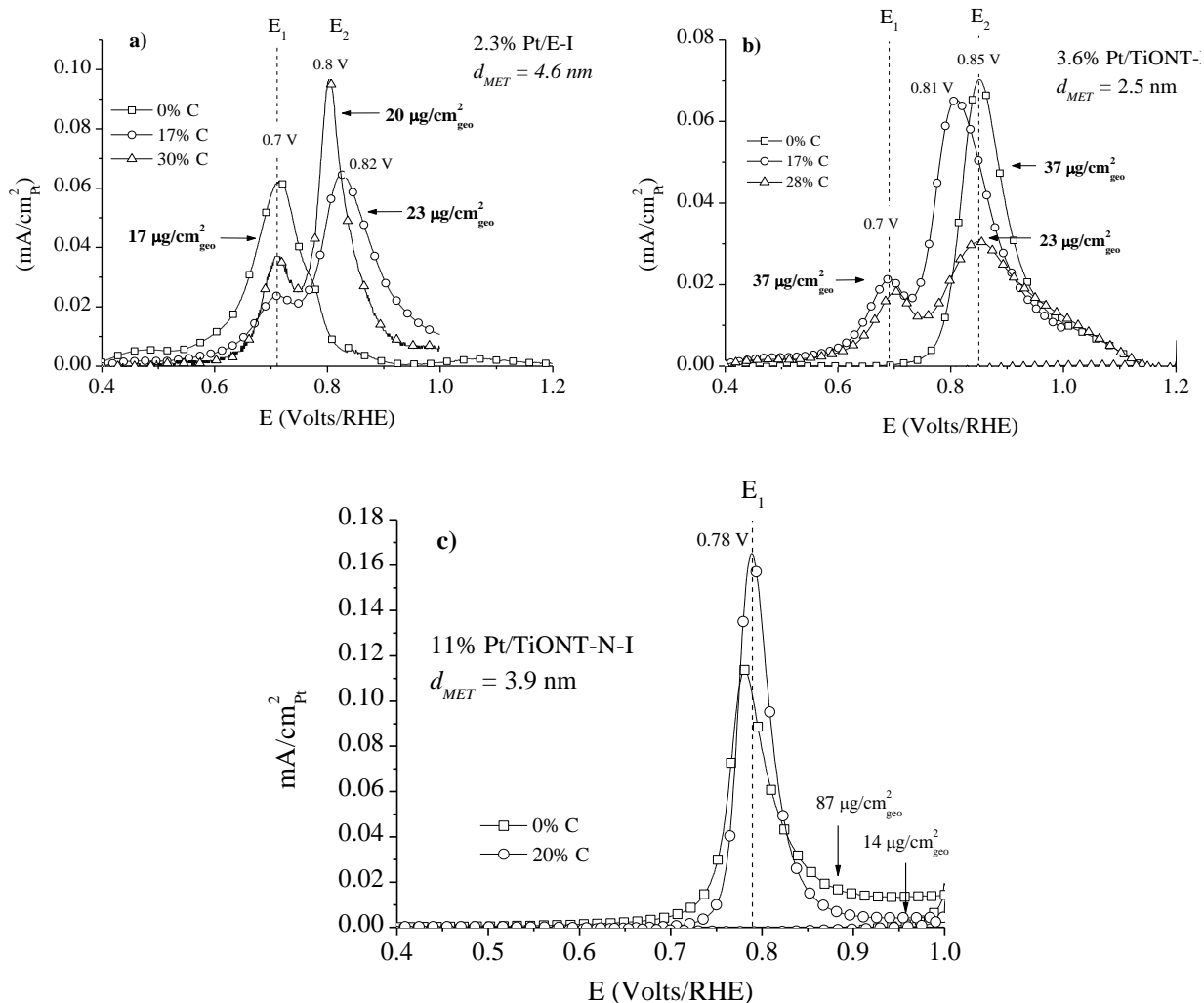


Figura 7.22. Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO de los catalizadores 2.3% Pt/E-I (a), 3.6% Pt/TiONT-I (b) y 11% Pt/TiONT-N-I (c), sintetizados por impregnación. Solución electrolito de H_2SO_4 0.5 M, después de la adsorción de CO por 10 min y purgada con N_2 durante 30 min a un potencial constante $E = 0.01$ V/RHE; temperatura ambiente, velocidad de barrido 20 mV/s.

Es importante notar que el pico E_1 es independiente de la presencia de carbón, lo que sugiere que proviene de sitios de Pt activos con características electroquímicas similares y que además es independiente del tamaño de partícula, ya que los tamaños promedio para 2.3% Pt/E-I y 3.6% Pt/TiONT-I son 4.6 nm y 2.5 nm respectivamente. La aparición del segundo pico de oxidación E_2 , sugiere la presencia de sitios activos con un ambiente diferente, por lo que mostraron una actividad electrocatalítica remarcablemente más baja en comparación a los

sitios E_1 . El potencial de oxidación del pico E_1 , en comparación con catalizadores de Pt/C, fue mucho menor si consideramos partículas de tamaño similar [129], aunque concuerda perfectamente con la actividad presentada por los aglomerados [130]. Sin embargo, aunque las pruebas de MEB y MET muestran la presencia de aglomerados, su densidad es relativamente baja en comparación a la cantidad de partículas dispersas, por lo que se espera que su contribución no sea tan significativa. Por otro lado, el desplazamiento del potencial de oxidación E_2 , con respecto a la cantidad de carbón en la tinta, nos hace pensar que el carbón al intercalarse entre las partículas del catalizador, puede ayudar en la creación de diversos sitios activos que modifican la actividad electrocatalítica de las nanopartículas, por ejemplo, que especies CO_{ad} sobre sitios del tipo Pt/C, puedan reaccionar con especies Pt-OH sobre partículas de tipo Pt/ MO_x o inclusive Ti-OH. Todo esto, nos hizo pensar en la posibilidad de que se encuentren presentes dos tipos de partículas diferentes, una de las cuales mantiene una fuerte interacción con el soporte TiO_x , mientras que la segunda presenta cierta movilidad, por lo que puede readsorberse sobre el carbón, cuando éste es añadido a la tinta del catalizador. De esta manera, las interacciones que promuevan una mayor o menor actividad de este tipo de partículas (E_2), dependerían del arreglo “aleatorio” durante la deposición del catalizador sobre el electrodo de trabajo. La formación de estos dos tipos de partículas se cree que se lleva a cabo durante el proceso de preparación de los catalizadores. Durante el paso de impregnación del Pt, una fracción del $PtCl_2$ no fue adsorbida en la superficie del soporte debido a la baja afinidad, por lo que una cierta cantidad permaneció disuelta en la solución de THF, una vez que la solución de $KB(Et)_3H$ se añadió para llevar a cabo la reducción, se formaron partículas de Pt^0 directamente adsorbidas al soporte y partículas que se redujeron en el seno de la solución, las cuales no fueron soportadas directamente. Estas partículas fueron identificadas como partículas “fuertemente adsorbidas” y “débilmente adsorbidas” respectivamente, como serán nombradas de aquí en adelante. Considerando esta hipótesis, el potencial E_1 para cada caso, fue asignado para las *partículas fuertemente adsorbidas*, mientras que el potencial E_2 se asignó a las *partículas débilmente adsorbidas*. Para el catalizador 11% Pt/TiONT-I, en presencia y ausencia de carbón solo se observó un pico de oxidación $E_1 = 0.78$ V/RHE. A diferencia de los catalizadores Ebonex® y TiONT, la presencia de átomos de Nitrógeno en la superficie, se cree que incrementa considerablemente las propiedades de adsorción, por lo que las partículas débilmente adsorbidas no estuvieron presentes. Al comparar el potencial de

oxidación con los potenciales de los catalizadores Pt/C, se observó una buena correlación con los potenciales E_2 , considerando que los tamaños de partícula para los tres catalizadores son muy parecidos.

Catalizadores soportados en Ebonex® y TiONT-x, sintetizados por el método de adsorción.

Con la finalidad de confirmar la hipótesis sobre la posible presencia de las partículas “fuerte y débilmente adsorbidas”, se modificó el proceso de preparación de los catalizadores. Para tal caso, después de un tiempo considerable en donde el $PtCl_2$ se dejó adsorber sobre el material soporte, la suspensión fue centrifugada y el soporte impregnado separado, de esta manera la sal de Pt no adsorbida y disuelta en el THF fue retirada y reemplazada con disolvente limpio. Con esto se pretendió evitar la formación de partículas en el seno de la solución y obtener únicamente aquellas fuertemente adsorbidas al material soporte. El método fue denominado “método de adsorción” y los catalizadores así sintetizados fueron etiquetados como: 0.32% Pt/E-A, 19% Pt/TiONT-A, 3.2% Pt/TiONT-N-A, 11.1% Pt/TiONT-C-A y 13.1% Pt/TiONT-S-A.

La oxidación de CO_{ad} se llevo a cabo al sumergir el electrodo de trabajo en una solución electrolito de H_2SO_4 0.5 M saturada con CO por un periodo de 10 min. Entonces el electrolito fue purgado por al menos 30 min., y el barrido llevado a cabo a 20 mV/s.

La figura 7.23a-b, muestra las curvas potenciodinámicas para la oxidación de CO, después de la substracción del segundo barrido y con diferentes porcentajes de carbón en la tinta para los catalizadores 0.36% Pt/E-A y 19% Pt/TiONT-A, respectivamente. En ambos casos, el aumento del porcentaje de carbón únicamente incrementó la cantidad de catalizador electroquímicamente útil y a diferencia de los catalizadores sintetizados con el método de impregnación, el segundo pico de oxidación E_2 estuvo ausente. La coincidencia del potencial E_1 para los catalizadores sintetizados por *impregnación* y *adsorción*, fue remarcable, ya que en ambos casos, apareció prácticamente en el mismo rango de potencial $E_1 \approx 0.70-0.72$ V/RHE. Esta coincidencia entre los catalizadores sin importar el método de preparación, sugiere la presencia de estructuras activas de Pt con propiedades electroquímicas similares. Por otro lado, parece confirmarse la presencia de dos tipos de partículas diferentes sobre los catalizadores sintetizados por *impregnación*, donde una de éstas posee una mayor movilidad, por lo que puede ser adsorbida en el carbón añadido.

El catalizador 0.32% Pt/E-A (Figura 7.23a), mostró un potencial de ignición de oxidación muy bajo, incluso dentro de la zona H_{upd} , seguido por un pico principal $E_1 = 0.71$ V así como un pequeño hombro y diversos picos de oxidación a potenciales más elevados. Aun a potenciales tan altos como $E = 1.2$ V, es posible observar una corriente de oxidación residual, debido a que no todas las especies CO fueron oxidadas. Este resultado concuerda con los obtenidos mediante FTIR, en donde fue posible detectar la producción de una pequeña cantidad de CO_2 , incluso a potenciales mayores que $E = 1.2$ V/RHE. Este mismo fenómeno fue detectado por Hayden et al. [129] utilizando catalizadores de tipo Pt/TiO_x, y sugiere la presencia de especies CO adsorbidas sobre sitios activos de Pt con ambientes químicos diferentes.

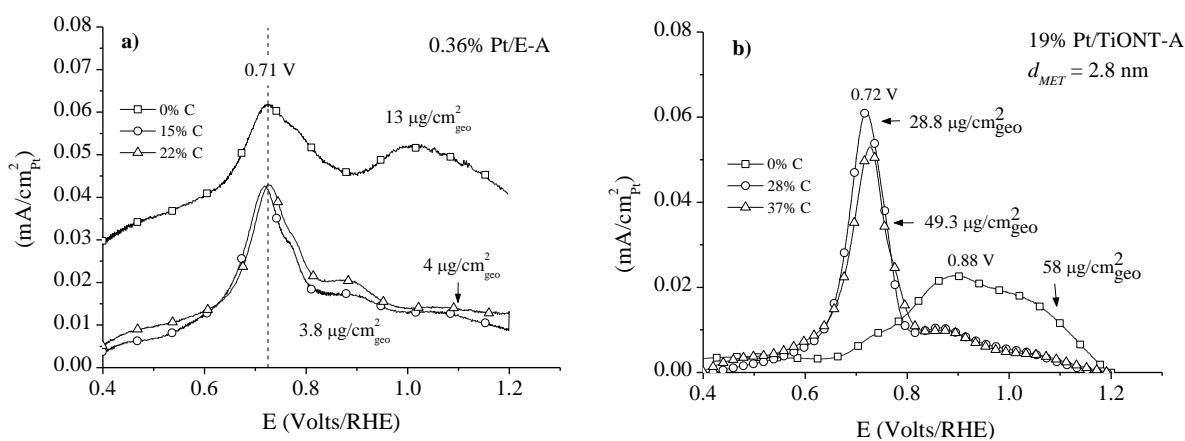


Figura 7.23. Curvas potenciodinámicas de oxidación de CO para los catalizadores 0.36% Pt/E-A (a) y 19% Pt/TiONT-A (b) sintetizados por adsorción. Solución electrolito de H_2SO_4 0.5 M después de la adsorción de CO por 10 min y purgada con N_2 durante 30 min a un potencial constante $E = 0.01$ V/RHE; temperatura ambiente, velocidad de barrido 20 mV/s.

La Figura 7.24a-c, corresponde a las curvas de oxidación de CO para los catalizadores de Pt/TiONT- x ($x = \text{N}, \text{C}$ y S) con diferentes cargas de carbón (28-37%). El Catalizador 3.2% Pt/TiONT-N-A + 28% C, mostró un pico asimétrico con un potencial $E = 0.85$ V y una densidad residual a potenciales más elevados. El pico de oxidación estuvo considerablemente desplazado a potenciales más positivos (~ 70 mV), en comparación con el catalizador homólogo sintetizado por el método de impregnación (Pt/TiONT-N-I). Este comportamiento se debe a la diferencia de actividades por la diferencia del tamaño de partícula. Estudios realizados sobre catalizadores Pt/C han observado que a medida que el tamaño de partícula

disminuye, también lo hace la capacidad de oxidación de CO [171]. Los catalizadores 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C y 13.1% Pt/TiONT-S-A + 37% C, mostraron un pico común a un potencial $E = 0.73$ V/RHE, el cual es muy similar al pico de oxidación E_1 observado para 0.36% Pt/E-A y 19% Pt/TiONT-A. Esto indica una cinética de oxidación muy similar entre los catalizador, posiblemente por la presencia de los mismos centros activos. Sin embargo, el catalizador 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C, también presentó un segundo pico a un potencial $E = 0.88$ V/RHE. Aunque la existencia de partículas débilmente adsorbidas fue descartada para todos los catalizadores sintetizados por *adsorción*, esto no puede ser excluido para el catalizador 11.1% Pt/TiONT-C-A.

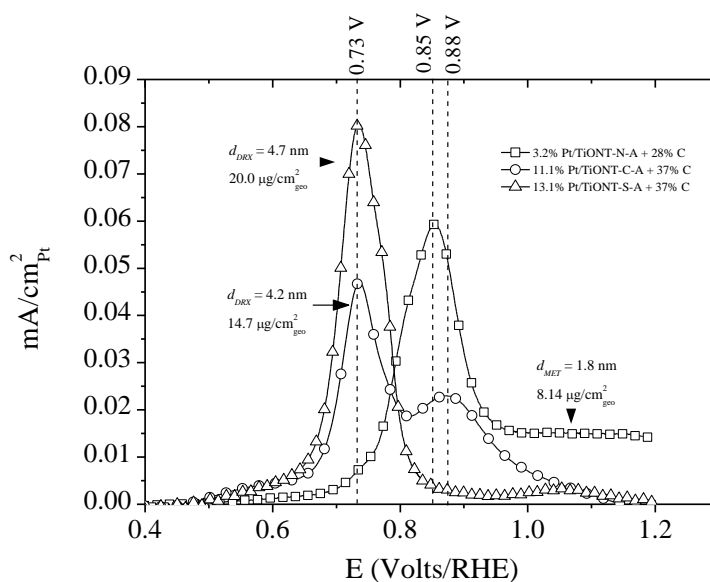


Figura 7.24. Resumen de las curvas potenciodinámicas de oxidación de CO sobre nanopartículas de Pt soportadas en TiONT-X-A ($x = N, C$ y S), en una solución H_2SO_4 0.5 M después de la adsorción de CO por 10 min y purgados con N_2 durante 30 min mas a 0.01 V/RHE; temperatura ambiente, velocidad de barrido 20 mV/s.

La tabla 4.1 muestra el resumen de la determinación de la superficie electroquímica tanto por oxidación de CO como H_{upd} . La determinación del porcentaje de catalizador electroquímicamente utilizado (u_{Cat}), se llevó a cabo mediante el cociente de la superficie determinada mediante MET y el área superficial específica determinada con la oxidación de una monocapa de CO. Para el caso de los catalizadores de tipo Pt/TiO_x, fue necesario el uso de diferentes porcentajes de carbón para aumentar la conductividad del sistema, así como la cantidad de catalizador electroquímicamente útil.

Tabla 7.5. Propiedades físicas del Pt soportado sobre Ebonex® y TiONT-x preparado por diferentes métodos. S_{TEM} fue corregido asumiendo una forma cubooctahédrica, S_{CO} y S_{HUPD} fueron calculados asumiendo densidades de carga de 420 y 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una solución electrolito de H_2SO_4 0.5 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Catalyst	Área superficial			$U_{cat}(\%)$
	electroquímicamente activa (m^2/g)			
	S_{TEM}	S_{CO}	S_{HUPD}	
9.3% Pt/C-col	22.5	24	26	106
11.1% Pd/C-col	66.5	23	-	35
2.3% Pt/E-I	61.7	17.8 ^b	24 ^b	29
3.6% Pt/TiONT-I	113	61.0 ^d	37 ^d	54
20% Pt/TiONT-N-I	-	13.6 ⁿ	12.2 ⁿ	19
0.36% Pt/E-A	-	49.8 ^f	29.7 ^f	-
19% Pt/TiONT-A	100.1	26 ^h	24.5 ^h	26
13.1% Pt/TiNT-S-A	163	38 ⁱ	41 ^j	23
11.1% Pt/TiONT-C-A	41	18.8 ^k	15.3 ^k	45
3.2% Pt/TiONT-N-A	159	33 ^l	11.5 ^l	15
1.95% Pd/E-A	-	11.3 ^m	-	-
Pt col	143	-	-	-
Pd col	139	-	-	-

^a 58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37 % C. ^b 23 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 20 % C. ^c 13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 20 % C. ^d 24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 30 % C. ^e 18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37 % C. ^f 3.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 25 % C. ^g 4.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 22 % C. ^h 49.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37 % C. ⁱ 24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37 % C. ^j 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37 % C. ^k 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37 % C. ^l 8.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 28 % C. ^m 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 10 % C. ⁿ 4.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 20 % C.

7.2.6 Efecto de la velocidad de barrido sobre las curvas de oxidación de CO

La figura 7.25a, representa el efecto de la velocidad de barrido sobre las curvas de oxidación de CO para el catalizador 0.36% Pt/E-A + 15% C. A una velocidad de 5 mV/s el pico de oxidación es relativamente simétrico. A medida que la velocidad de barrido se incrementó, el pico de oxidación cambió su forma, y el potencial de oxidación, así como el potencial de ignición se desplazaron a potenciales más positivos. Estos resultados concuerdan con resultados anteriores reportados para Pt (111) y Pt policristalino [177, 178]. La deconvolución hizo evidente la presencia de al menos dos sitios activos diferentes [133], los cuales fueron

etiquetados como CO-1 y CO-2, de acuerdo al orden de aparición. A medida que la velocidad de barrido aumenta, la carga registrada para la especie CO-1 disminuye, mientras que la de la especie CO-2 aumenta, como se muestra en la Figura 7.25b. Las pendientes de Tafel $\frac{dE}{d(\text{Log } v)}$ para estas dos especies (Figura 7.25c), mostraron valores alrededor de (~ 80 mV/dec), lo cual concuerda con los datos reportados para Pt/C [133]. El análisis de estas pendientes sugiere que aunque la cinética de reacción es diferente, siendo más rápida en los sitios activos CO-1, el proceso electroquímico en ambos casos se encuentra limitado por la transferencia de un solo electron, donde la reacción de recombinación se presenta como la más probable $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{HO}_{\text{ad}}$.

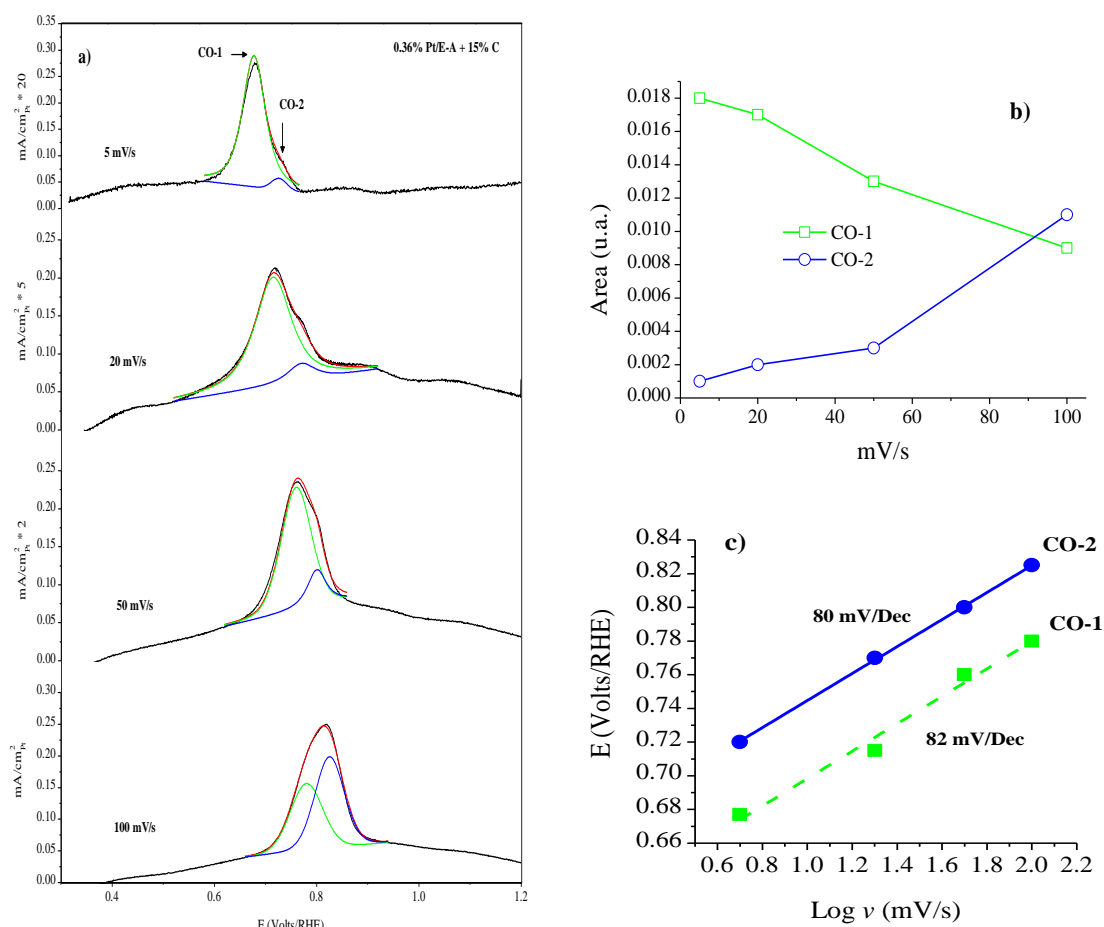


Figura 7.25. a) Curvas de oxidación de CO para 0.36% Pt/E-A a diferentes velocidades de reacción (5-100 mV/s). $E_{\text{ads}} = 0.1$ V/RHE; H_2SO_4 0.5 M, temperatura ambiente. b) modificación del área bajo la curva para cada especie CO-1 y CO-2 con respecto a la velocidad de barrido. c) pendientes de la variación del potencial con el logaritmo de la velocidad de barrido para los picos deconvolucionados CO-1 y CO-2.

7.2.7 Comparación de los potencial de oxidación de CO sobre Pt/TiO_x y Pt/C

Con el objetivo de identificar si las diferencias en la cinética de oxidación de CO_{ad} entre los catalizadores Pt/TiO_x y Pt/C, son solo un producto de la dispersión estadística o bien por una posible interacción metal-soporte, la Figura 7.26 compara los potenciales de oxidación de CO sobre los catalizadores de Pt/TiO_x evaluados en este trabajo, con catalizadores de Pt/C también valorados por nosotros y que fueron tomados como referencia, así como, datos encontrados en la literatura utilizando condiciones similares a las nuestras. A fin de comparar nuestros resultados con la literatura [93, 109, 129-130, 133, 171, 179-180], es necesario tomar en cuenta aquellas pruebas en donde la velocidad de barrido fue diferente de 20 mV/s. La corrección se llevo a cabo considerando una variación de 80 mV/dec, con base a lo reportado por Maillard et al [133], así como, en nuestros propios resultados (Figura 7.25c). Las barras de error mostradas en la Figura 7.26, corresponden a un valor absoluto de $\pm 5\%$ con base a los datos reportados por Hayden [129]. Las áreas sombreadas pretenden mostrar las diferentes zonas correspondientes a la oxidación de CO sobre un electrodo plano de Pt, en la región correspondiente al denominado *pre-pico* (~ 0.45 V/RHE), así como, a los datos correspondientes a la oxidación sobre aglomerados de partículas de Pt (~ 0.71 V/RHE). El ancho de estas zonas es subjetivo y no representan un valor estadístico de dispersión, ya que solo pretenden hacer más comprensible los datos mostrados. La línea entrecortada corresponde al valor de oxidación de CO obtenido para el catalizador 0.36% Pt/E-A. En general, la dispersión de los datos encontrados en la literatura aun con partículas de igual tamaño, puede deberse a la diferencia en condiciones superficiales, las cuales pueden modificar las propiedades de oxidación de CO [42].

Los valores de oxidación de CO para los catalizadores 9.3 Pt/C-Col y 10% Pt/C-Etek, coincidieron perfectamente con aquellos reportados en la literatura considerando tamaños de partícula iguales. Este resultado valida la comparación de los datos cuando se utilizó una concentración ligeramente diferente o cuando se realizó la corrección de la velocidad de barrido.

Los catalizadores sintetizados por impregnación como 2.3% Pt/E-I + 30% C y 3.6% Pt/TiONT-I + 28% C, con tamaños de partícula: 4.6 nm y 2.5 nm respectivamente, presentaron dos picos de oxidación a potenciales $E_1 \approx 0.71$ V/RHE y E_2 a valores más elevados. El pico de oxidación de CO_{ad} proveniente del potencial E_1 , concordó con los

potenciales de oxidación sobre los aglomerados de Pt/C, por otro lado, el segundo pico E_2 presentó valores característicos al tamaño de partícula correspondiente en cada caso. Para 11% Pt/TiONT-N-I + 20% C, el potencial de oxidación corresponde con el presentado por un catalizador Pt/C con un tamaño de partícula similar.

Para los catalizadores sintetizados por adsorción, por ejemplo 19% Pt/TiONT-A + 37% C y 11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C fue posible incluso observar la oxidación de CO_{ad} en la región conocida como *pre-pico* (~ 0.45 V/RHE). El origen de éste no es muy claro y se ha asigando a diferentes procesos de reacción como oxidaciones preferenciales de CO [181], oxidación de CO débilmente adsorbido [134] o especies CO_{ad} en un estado cinéticamente inestable [182]. Por otro lado, todos los casos mostraron el potencial de oxidación E_1 como se observó en los sintetizados por impregnación, además para el caso de 19% Pt/TiONT-A + 37% C fue posible visualizar un potencial de oxidación tan alto como $E \approx 1.1$ V/RHE, lo cual demuestra la presencia de especies de CO adsorbidas con muy alta energía de enlace sobre las nanopartículas de Pt.

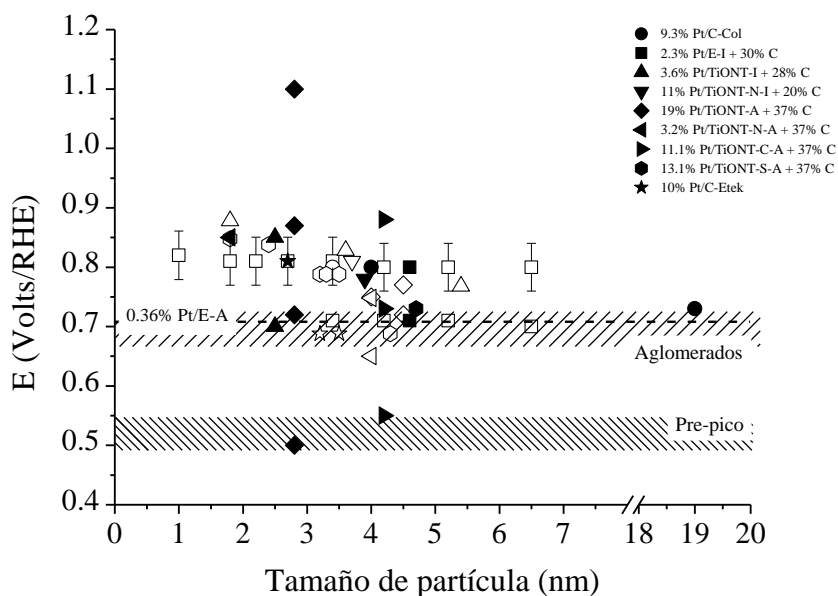


Figura 7.26. Comparación de los potenciales de oxidación de CO de los catalizadores utilizados en este trabajo, sintetizados por impregnación y adsorción, y catalizadores de Pt/C reportados en la literatura utilizando condiciones similares. La corrección del desplazamiento del potencial de oxidación con respecto a la velocidad de barrido, se realizó considerando 80 mV/s y tomando 20 mV/s como velocidad estándar.

El pico de oxidación de CO alrededor del potencial $E \approx 0.71$ V/RHE sobre los catalizadores Pt/TiO_x, presenta una actividad tan alta como los aglomerados de Pt sobre carbón. Si asumimos con base en el análisis microscópico (MET), que la gran mayoría de las partículas sobre los diferentes catalizadores Pt/E y Pt/TiONT-*x* estuvieron aisladas, y que la presencia de aglomerados es tan baja que no representan una influencia significativa en la cinética de oxidación, este incremento en la cinética sobre las nanopartículas depositadas sobre TiO_x, en comparación con las nanopartículas con el mismo tamaño pero soportado sobre carbon, puede estar directamente relacionada con la transferencia de carga del soporte hacia el Pt, lo cual produjo una disminución de la energía de enlace del orbital Pt-4f observada por XPS. Algunos estudios han reportado que este tipo de materiales pueden modificar sus características electroquímicas debido a una fuerte interacción metal-soporte causada por la interacción de los orbitales-*d* (hypo-hyper) [125, 183].

7.3. Estudio de la oxidación de CO_{ad} por espectroscopía infrarroja

La adquisición de los espectros infrarrojos, se llevo a cabo mediante incrementos de 50 mV, en una ventana de potencial de 0.1-1.4 V/RHE. Para la obtención de las bandas absolutas, fue utilizado el espectro posterior a la oxidación completa de CO_{ad} como referencia. Los espectros de absorción se calcularon como un cambio en la reflectividad, utilizando la formula:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_i - R_{ref}}{R_{ref}}$$

Donde: R_i corresponde al espectro colectado a un potencial E_i y R_{ref} corresponde al espectro de referencia el cual se colectó al final de cada experimento imponiendo un potencial, de 1.4 V/RHE durante 60 s, de manera que todas las moléculas de CO adsorbidas fueran completamente oxidadas. Para investigar la oxidación de CO sobre los diferentes catalizadores utilizados en este trabajo, el potencial del electrodo fue incrementado de manera gradual cada 50 mV desde 0.1-1.4 V/RHE. Un ejemplo de la evolución de los espectros de IR en las regiones de vibración de CO y CO₂, es mostrado en la figura 7.27a-d, para los catalizadores 19% Pt/TiONT-A + 0% C y 10% Pt/C-Etek.

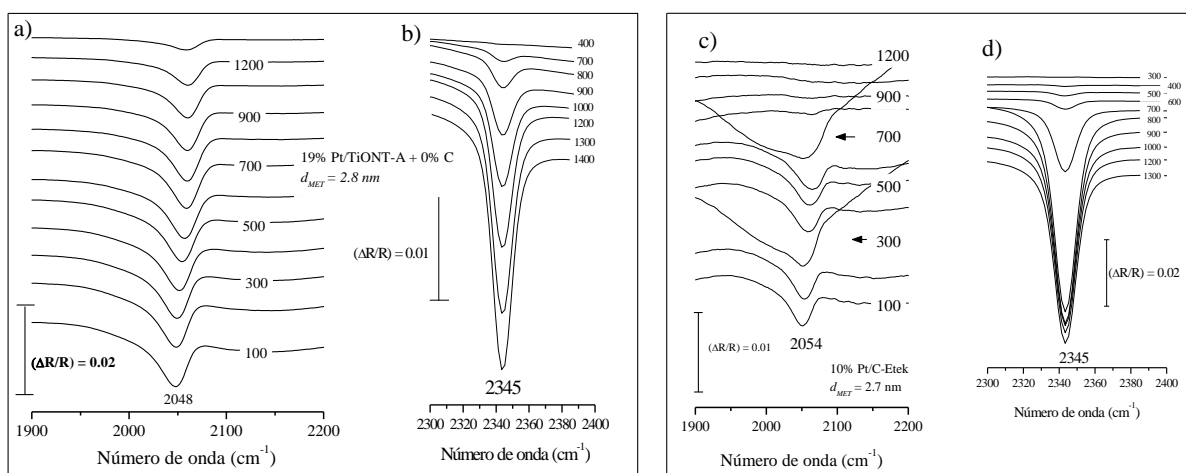


Figura 7.27. Evolución de los espectros de FTIR para la oxidación de una monocapa de CO_{ad} , en función del potencial de electrodo aplicado para el catalizador 19% Pt/TiONT-A + 0% C, en la región de CO (a) y CO_2 (b). $E_{\text{ref}} = 1400$ y 100 mV vs RHE, respectivamente.

Aunque los ejemplos solo muestran dos catalizadores, estos resultados fueron representativos para todos los casos. El incremento del potencial ($0.1 \leq E \leq 0.65$ v/RHE) provocó un desplazamiento positivo de la frecuencia de vibración de la especie CO_{ad} y una disminución en su intensidad, sin embargo, la banda correspondiente a la especie CO_2 (2343 cm^{-1}) fue más intensa conforme el potencial incrementaba, indicando una mayor producción de ésta. Para el catalizador 10% Pt/C-Etek a un potencial $E > 0.9$ V/RHE la banda de CO_{ad} no se observó, aunque este no fue el caso para 19% Pt/TiONT-A + 0% C, ya que aun a 1.4 V/RHE pudo observarse una pequeña señal.

La Figura 7.28a, muestra los espectros de infrarrojo en la región $1600\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ obtenida a un potencial $E = 0.2$ V/RHE. Los espectros consistieron de tres regiones principales: *i*) la banda negativa alrededor de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, se asignó a la frecuencia de estiramiento de las moléculas de agua expulsadas de la interfase por la adsorción de CO. En comparación con datos bibliográficos [184], los valores de las frecuencias de vibración HOH fueron considerablemente más bajas, aunque la causa de este comportamiento no pudo ser explicado. *ii*) La señal positiva a 2343 cm^{-1} se debió a la presencia de CO_2 acumulado en la interfase. *iii*) Las señales negativas poco intensas alrededor de $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ correspondieron a la frecuencia de vibración de las moléculas de CO adsorbidas de manera mono-coordinada y bi-coordinada respectivamente. Para todos los casos, las señales de absorción de CO fueron

bastante asimétricas y presentaron una “cola” hacia números de onda menores. Reportes anteriores, habían relacionado esta “cola”, con la presencia de nanopartículas muy pequeñas [185], debido a que el número de onda disminuye conforme al tamaño de partícula, sin embargo, se sugiere que este fenómeno, más que a un efecto de la polidispersión, se debe a un artefacto producido por la mala dispersión del catalizador sobre la superficie de Au [42]. El catalizador 2.3% Pt/E-I presentó una banda de forma *bipolar* con un máximo a $\sim 2073 \text{ cm}^{-1}$ y un mínimo a 2044.6 cm^{-1} para la especie CO mono-coordinada. La aparición de este tipo de bandas se ha reportado ampliamente en la literatura [186]. Dado que los espectros son calculados *vs* la referencia tomada cuando el CO es removido de la superficie, la aparición de una banda invertida o bipolar, sugiere que la reflectividad de la superficie cuando el CO esta presente es mayor, que en ausencia del mismo. Para el catalizador 3.6% Pt/TiONT-I + 0% C se observó, a medida que el potencial se incrementaba, la aparición de una segunda banda de absorción claramente definida, por ejemplo 2045 y 2063 a un potencial $E = 0.4 \text{ V/RHE}$ (ver recuadro correspondiente en la Figura 7.28a). Este resultado se cree que se debe a la adsorción de especies de CO sobre nanopartículas con propiedades químicas diferentes, es decir: “partículas fuerte y debilmente adsorbidas”, como se propuso durante la oxidación de CO mediante voltamperometría cíclica y las cuales se etiquetaron como CO-1 y CO-2 respectivamente (Ver Figura 7.29a).

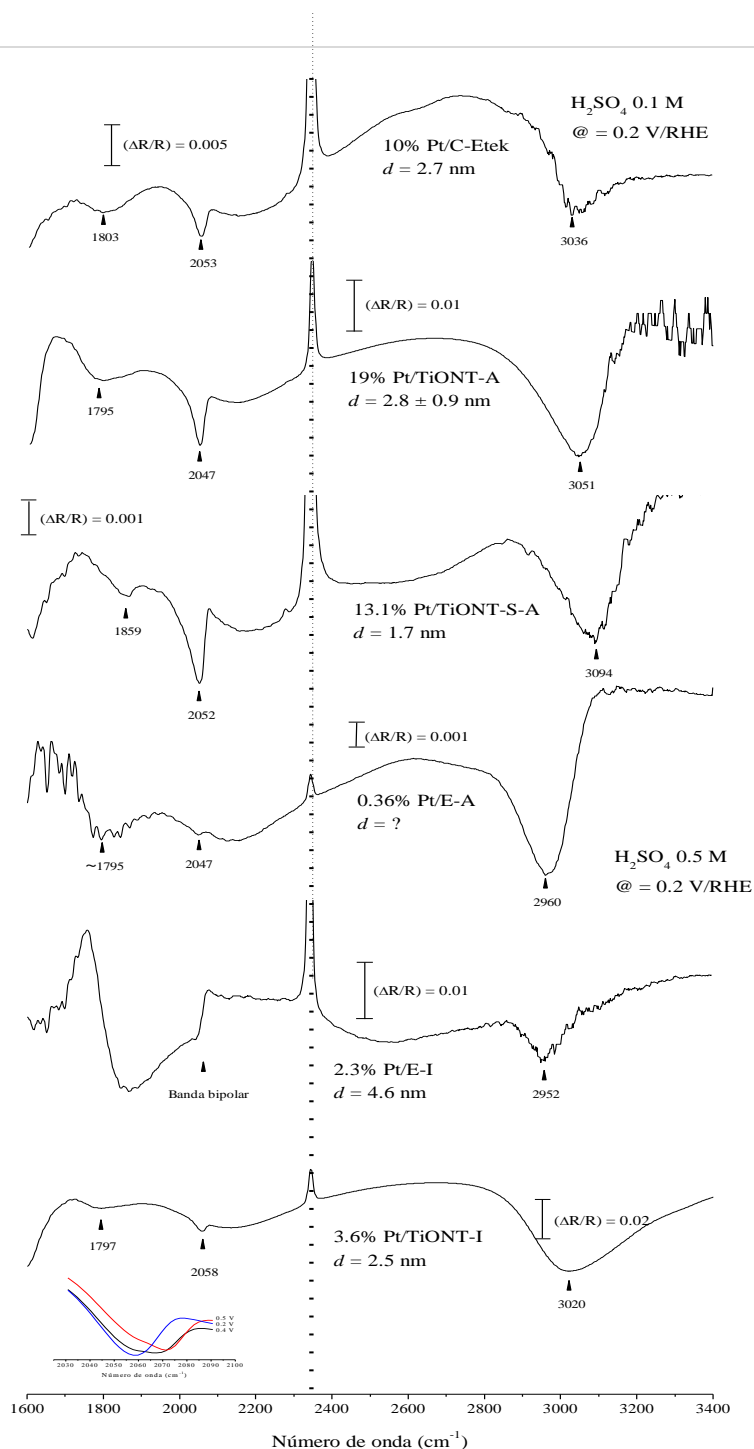


Figura 7.28. Resumen de los espectros de IR generados a un potencial $E = 0.2 \text{ V/RHE}$. El catalizador 10% Pt/C-Etek fue tomado como referencia, considerando un tamaño de partícula dentro del rango de los catalizadores de tipo Pt/TiO_x.

La dependencia de la frecuencia de vibración con el potencial del electrodo para el catalizador 10% Pt/C-Etek, así como los catalizadores: 0.36% Pt/E-A, 3.6% Pt/TiONT-I, 19% Pt/TiONT-

A y 13.1% Pt/TiONT-S-A, sin carbón en la tinta, se muestran en la Figura 7.29a. A medida que el potencial aumenta hasta un potencial $E < 0.65$ V/RHE, la frecuencia de vibración mostró un incremento lineal con una pendiente $dv/dE = 25-30$ cm^{-1}/V de acuerdo con el efecto denominado Stark-Tunning [187] y consistente con la literatura [42]. Para el catalizador 3.6% Pt/TiONT-I los valores de frecuencia después de la deconvolución estuvieron más dispersos, aunque se cree que esto se debe a posibles interferencias por la presencia de los dos tipos de partículas. En general, las frecuencias de vibración no mostraron una dependencia clara con respecto al tamaño de partícula, considerando que a menor tamaño, menor frecuencia de vibración. En lugar de esto, los catalizadores Pt/TiO_x presentaron un número de onda ligeramente menor. La interpretación de este desplazamiento negativo en la frecuencia de vibración de CO, puede estar relacionada con un cambio en la interacción química entre el enlace Pt-CO [188] (mayor energía de enlace Pt-CO), así como, a la disminución de las interacciones laterales entre las especies CO-CO [189]. Determinar cuál de estos efectos predomina es una tarea difícil y está lejos de ser completamente entendida, sin embargo, es necesario considerar que los resultados de XPS para catalizadores de tipo Pt/TiO_x, mostraron una disminución de alrededor de -1 eV en la energía de enlace del Pt⁰ con respecto al valor encontrado para el catalizador 9.3% Pt/C-Col y los reportados comúnmente en la literatura [148]. Las interacciones electrónicas se refieren a la modificación de la estructura electrónica debido a una fuerte interacción de los orbitales [166]. Este efecto, producido por la inducción de carga electrónica proveniente del soporte, incrementa la carga de los orbitales de valencia (*d*) de los átomos de Pt, lo cual podría promover una mayor retrodonación electrónica hacia los orbitales $2\pi^*$ del CO, incrementando así la energía de enlace Pt-CO y disminuyendo la reactividad de estos centros activos. Este planteamiento concuerda con el hecho de que, para los catalizadores Pt/TiO_x aun a potenciales $E \geq 1.3$ V/RHE, las especies CO_{ad} no fueron completamente removidas.

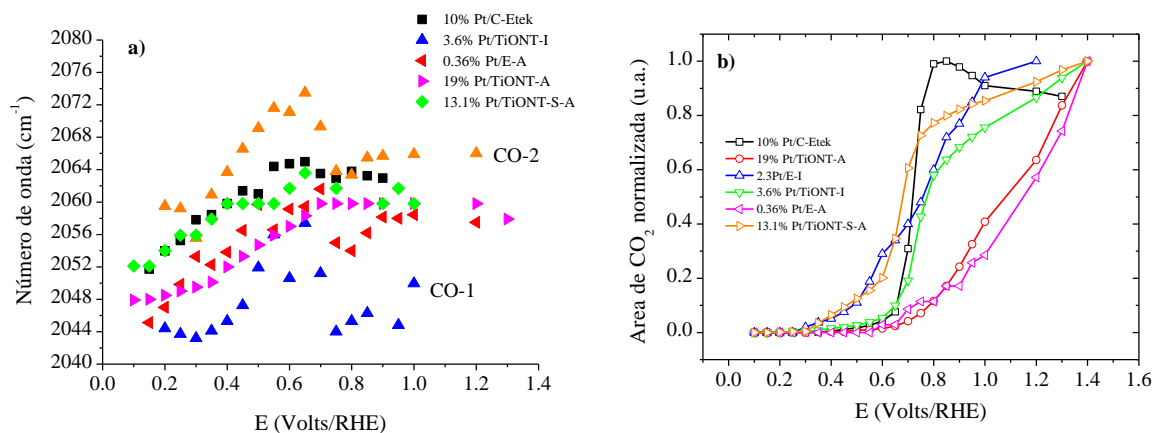


Figura 7.29. a) comparación de la frecuencia de vibración de la especie CO mono-coordinada en función del potencial impuesto y b) monitoreo de la producción de CO_2 producido.

El resumen de la correspondiente producción de CO_2 en la Figura 7.29b sirve para ilustrar las propiedades electrocatalíticas del Pt soportado en materiales diferentes. El potencial de ignición de la formación de CO_2 para los catalizadores Pt/ TiO_x alrededor de 0.2-0.3 V/RHE, fue menor en comparación con el catalizador 10% Pt/C-Etek, tomado como referencia. Específicamente los catalizadores 13.1% Pt/TiONT-S-A y 2.3% Pt/E-I, mostraron una cinética de reacción considerablemente mayor en la región $E < \sim 0.6$ V/RHE. Sin embargo, a potenciales $E > 0.6$ V, la velocidad de reacción disminuye y la producción de CO_2 no es tan explosiva en comparación con el catalizador 10% Pt/C-Etek, el cual muestra una cinética de reacción sorprendentemente rápida y basta solo un rango de 0.2 V para oxidar completamente todas las especies de CO adsorbidas en la superficie. Por otro lado, para los catalizadores 19% Pt/TiONT-A y 0.36% Pt/E-A, la formación de CO_2 ocurre muy lentamente. Para 19% Pt/TiONT-A, este resultado concuerda con la cinética de oxidación observada mediante voltamperometría cíclica en ausencia de carbón (Figura 7.23b). Para el catalizador 0.36% Pt/E-A, si observamos las curvas potenciodinámicas (Figura 7.23a), estas no sufren ningún efecto en la velocidad de oxidación de CO_{ad} con o sin la presencia de carbón en la tinta del catalizador, sin embargo, la aparición de la señal de IR del CO_2 (Figura 7.29b), se observó a potenciales $E \geq 0.6$ V/RHE. Esta aparente discrepancia se cree que se debe a que la concentración de CO_2 permanece por debajo de los límites de detección del equipo, debido a la baja carga de Pt utilizada, por lo que la gráfica pudiera no ser representativa si

consideramos que la de oxidación de CO (Figura 7.23a), muestra un incremento de la densidad de corriente a potenciales tan bajos como $E \geq 0.2$ V/RHE.

La Figura 7.30 compara la cinética de producción de CO_2 del catalizador 19% Pt/TiONT-A en presencia y ausencia de carbón junto con los datos del catalizador 10% Pt/C-Etek. Dado que todas las mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones experimentales similares, la comparación puede tomarse como un análisis en la velocidad de oxidación de CO_{ad} . Para el catalizador 19% Pt/TiONT-A + 37% C, la presencia de carbón incrementó considerablemente la capacidad de oxidación a potenciales $0.05 \leq E \leq 0.6$ V/RHE, volviendo a este catalizador el mejor. En este mismo rango, la cinética de oxidación fue comparable con las aleaciones Pt-Ru/C [133]. Este sorprendente incremento en el rendimiento del catalizador es muy difícil de esclarecer; sin embargo, es obvio que el soporte presenta una gran influencia sobre la actividad electrocatalítica.

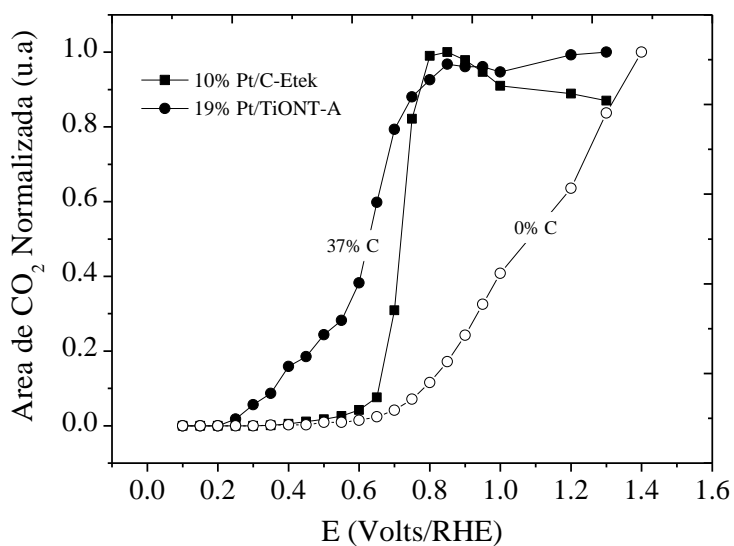
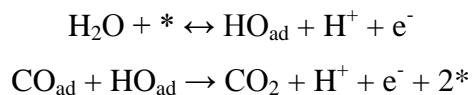


Figura 7.30. Monitoreo de la producción de CO_2 para el catalizador 19% Pt/TiONT-A en presencia (círculos rellenos) y ausencia (círculos) de carbón en la tinta en comparación de 10% Pt/C-Etek.

7.4 Efecto de la interacción Metal-Soporte

En resumen, los catalizadores Pt/TiO_x mostraron una cinética de oxidación de CO_{ad} alta a potenciales bajos ($E \leq 0.6$ V/RHE), sin embargo, esta cinética se vuelve lenta a potenciales más elevados con respecto al catalizador 10% Pt/C-Etek utilizado como referencia. La

diferencia de actividades de los catalizadores Pt/TiO_x para la oxidación de CO, puede ser atribuido al efecto de la interacción metal-soporte. El mecanismo de reacción Langmuir-Heishelwood se ha aceptado en la literatura para explicar la oxidación de CO_{ad} sobre una superficie de Pt [190]. Dicho mecanismo considera que el CO_{ad} reacciona con HO_{ad} para formar CO₂ de la siguiente manera:



Donde “*” corresponde a un sitio activo libre. Se hace evidente que para llevar a cabo la oxidación de CO_{ad} sobre la superficie de Pt, es estrictamente necesaria la presencia de especies oxigenadas. Por otra parte, la velocidad global de la reacción depende de: *i*) los sitios activos libres para la adsorción de OH_{ad}, la capacidad de reacción de CO_{ad} + OH_{ad} y a la movilidad de las especies CO_{ad}. Reportes electroquímicos han mostrado que la generación de pre-óxidos sobre la superficie de Pt se lleva a cabo a potenciales $E \geq 0.45 \text{ V}$ [116, 180], esto significa que la oxidación de CO sobre la superficie de Pt a potenciales tan bajos como 0.25 V es bastante difícil. Diferentes estudios en catálisis heterogénea han reportado la participación de diferentes soportes tales como TiO₂ como suministro de especies oxigenadas durante la oxidación de CO o de pequeñas partículas orgánicas mediante el fenómeno llamado *reverse spillover* [192-194]. Sin embargo un fenómeno opuesto también puede ocurrir y las especies adsorbidas sobre el metal pueden migrar hacia el soporte en un proceso denominado *spillover* [195]. Estos procesos pueden incrementar la velocidad de reacción a valores más altos de los esperados. La Figura 7.31a-b, representa los procesos superficiales generados durante la oxidación de CO sobre los catalizadores Pt/TiO_x a potenciales bajos y altos respectivamente. A potenciales bajos $E < 0.45 \text{ V}$, la generación electroquímica de OH_{ad} no ha tenido lugar, así que la oxidación de CO_{ad} en este rango de potencial puede llevarse a cabo por la reacción de especies oxigenadas provenientes del soporte (TiO_x) cercano a la interfase mediante cualquiera de los procesos antes mencionados. Este proceso disminuiría la superficie cubierta por CO_{ad} y reduciría electrónicamente la superficie de TiO_x por la producción de vacancias, las cuales migrarían hacia el bulto del material [163]. Sin embargo, conforme el potencial continua aumentando ($E > 0.45 \text{ V}$), la velocidad de reacción se vuelve más lenta. Este comportamiento puede estar relacionado con la estabilización del enlace Pt-CO debido a la fuerte perturbación electrónica [196]. Se propone que la donación electrónica del soporte hace

al Pt rico en electrones y para compensar esta densidad electrónica, los orbitales-*d* llenos, pueden interactuar con los orbitales vacíos $2\pi^*$ del CO e incrementar el orden de enlace Pt-CO debido a la *retrodonación* [197].

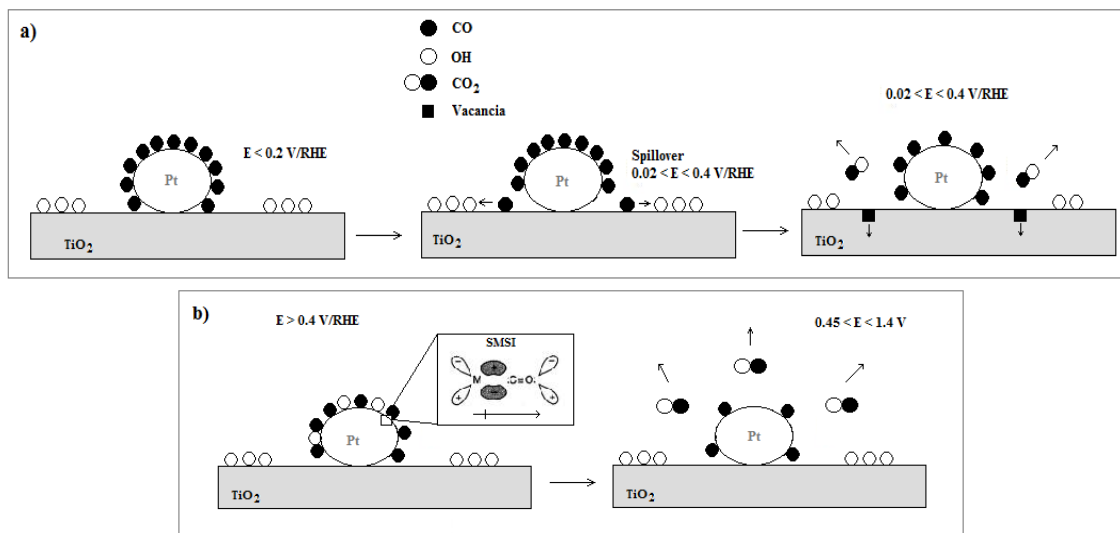


Figura 7.31. Modelo esquemático del proceso de reacción de CO_{ad} sobre los catalizadores Pt/TiO_x.

7.5 Efecto de la temperatura en la electrooxidación de CO

Muchos de los procedimientos comúnmente utilizados en la preparación de los catalizadores para celdas de combustible, así como en catálisis heterogénea, envuelven al menos un tratamiento térmico durante la ruta de síntesis (ej. O₂, N₂, H₂ o vacío) [17, 18]. Cuando el carbón es utilizado como soporte, el tratamiento térmico puede modificar las propiedades electrocatalíticas debido al aumento del tamaño promedio de partícula o bien por la formación de aglomerados. Sin embargo, cuando son utilizados óxidos de metales de transición tales como: TiO₂, CeO₂, Y₂O₃, generalmente llamados óxidos reducibles, los procesos térmicos pueden influenciar considerablemente las propiedades electrocatalíticas de los metales soportados debido a diferentes efectos (ej. interacciones metal-soporte). Las partículas de los metales de transición del grupo VIII soportadas en óxidos reducibles, han mostrado diferencias importantes en la actividad catalítica para diversas reacción, por ejemplo durante la hidrogenación [198] y la modificación de la capacidad de adsorción tanto de CO como de H₂ [25].

Para determinar la influencia de la temperatura en las propiedades electrocatalíticas de oxidación de CO, los catalizadores 2.3% Pt/E-I, 3.6% Pt/TiONT-I, 0.36% Pt/E-A y 19% Pt/TiONT-A fueron sometidos a un proceso de sinterizado a 350 °C en atmósfera de H₂ durante 5 h. Para identificar estos catalizadores después del tratamiento, fueron etiquetados como: 2.3% Pt/E-I 350, 3.6% Pt/TiONT-I 350, 0.36% Pt/E-A 350 y 19% Pt/TiONT-A 350. A su vez fueron comparados con los catalizadores 9.3% Pt/C-Col y 8% Pt/TiONT-Col sintetizado por el método coloidal para establecer las posibles diferencias electrocatalíticas dependiendo del método de síntesis, cuando este tipo de óxidos son utilizados como soporte. Las pruebas de oxidación y determinación del área superficial específica se realizaron en las mismas condiciones mencionadas anteriormente, en resumen, la solución electrolito se burbujeó con CO durante 10 min. y se purgó con N₂ durante 30 min. más a un potencial $E = 0.01$ V/RHE. La determinación del área específica también se llevó a cabo utilizando la región H_{upd}, considerando 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [123]. La figura 7.32, muestra la diferencia del primero y segundo barrido de la oxidación de CO después del tratamiento térmico. La mayor diferencia entre las muestras antes y después del calentamiento en hidrógeno, es una pronunciada disminución de la carga en la región de H_{upd}, CO y óxidos. De acuerdo al análisis de MET, la disminución del área superficial no estuvo relacionada con la sinterización y crecimiento de las partículas (Tabla 7.2). Este mismo comportamiento fue detectado también para el sistema de Pt/TiO₂ calentado a diferentes temperaturas [145]. La restricción del crecimiento de partícula, así como el cambio en las propiedades electrocatalíticas para la adsorción de H₂, CO y formación de óxidos, después del calentamiento es evidencia de una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) [21]. Diversas teorías han intentado explicar el estado de SMSI, siendo los efectos morfológicos y electrónicos los más ampliamente aceptados [23]. Como lo muestran los resultados de XPS, las alteraciones electrónicas fueron detectadas incluso antes del tratamiento térmico. Sin embargo, después del sinterizado, las observaciones de microscopía electrónica en acoplamiento con los resultados electroquímicos y la evaluación cuantitativa de la relación Pt/Ti mediante XPS, hicieron evidentes un segundo efecto metal-soporte, relacionado con factores estructurales. Las modificaciones morfológicas se llevan a cabo cuando, durante la reducción a altas temperaturas el TiO₂ es parcialmente reducido formando especies TiO_{2-x}, los cuales migran del soporte hacia la superficie del metal en un fenómeno conocido como retro-spillover [23, 88, 199-200]. Esta última teoría podría explicar

perfectamente la presencia de una película sobre las nanopartículas de Pt para el catalizador 2.3% Pt/E-I 350 detectado mediante MET (Figura 7.3c). Esta película bloquea la superficie electroquímicamente activa disminuyendo en gran medida la capacidad de adsorción de H_{upd} , CO_{ad} y la formación de óxidos superficiales, y explica a su vez la disminución de la relación Pt/Ti superficial.

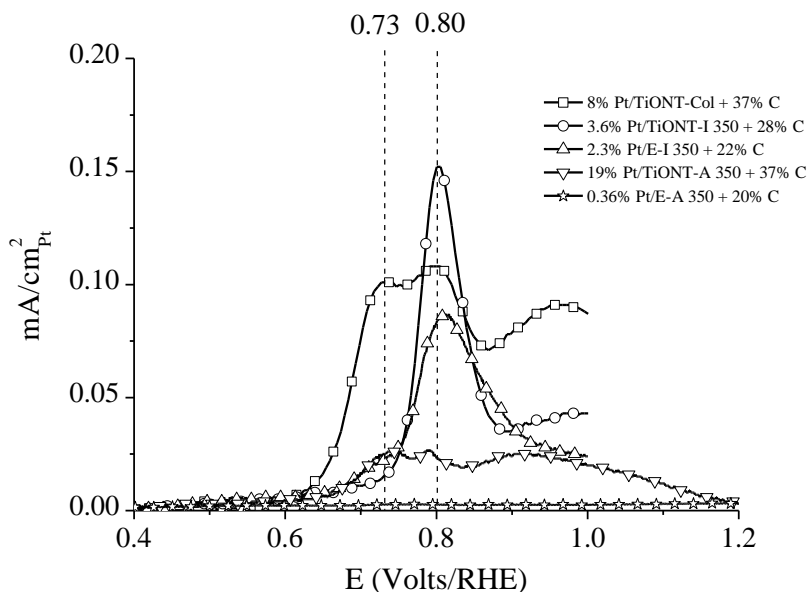


Figura 7.32. Comparación de los voltamogramas de oxidación de CO para nanopartículas de Pt soportados en Ebonex® y TiONT a través de diferentes métodos de preparación (coloidal, impregnación y adsorción) después de un tratamiento térmico, en H_2SO_4 0.5 M purgado después de la adsorción de CO con N_2 durante 30 min. a un potencial $E = 0.01$ V/RHE; temperatura ambiente, velocidad de barrido de 20 mV/s.

Los voltamogramas de oxidación de CO fueron modificados drásticamente debido a la encapsulación, aunque el potencial de oxidación de las especies CO_{ad} permaneció casi invariable, lo cual hace suponer que el proceso mecanístico de oxidación permanece invariable. En los catalizadores 3.6% Pt/TiONT-I 350 + 37C y 2.3% Pt/E-I 350 + 20C, el pico del potencial $E_1 \approx 0.7$ V/RHE asignado a las partículas “fuertemente adsorbidas” desapareció debido al proceso de encapsulación, mientras que el pico del potencial $E_2 \approx 0.8$ V/RHE, relacionado con las partículas “debilmente adsorbidas” permaneció invariable. Estos resultados concuerdan con la hipótesis de la presencia de dos tipos de partículas debido al procedimiento de preparación del catalizador, además de mostrar la diferencia del efecto del

soporte en las propiedades electrocatalíticas. El catalizador 8% Pt/TiONT-Col, sintetizado con el método coloidal y sinterizado en hidrógeno para remover la película del surfactante, mostró cierta similitud con los catalizadores preparados por impregnación antes del tratamiento térmico. En este caso, dos picos a $E = 0.73 \text{ V}$ y 0.8 V/RHE fueron observados, sorprendentemente estos potenciales coinciden con los potenciales para las partículas “fuerte y débilmente adsorbidas” de los catalizadores 2.3% Pt/E-I + 30C y 3.6% Pt/TiONT-I + 37C. Si comparamos con los otros catalizadores sinterizados (3.6% Pt/TiONT-I 350, 2.3% Pt/E-I 350 y 0.36% Pt/E-A 350), en donde el pico proveniente de las partículas “fuertemente adsorbidas” no fue detectado, la posibilidad de observar el pico de oxidación asociado con estas partículas en el catalizador 8% Pt/TiONT-Col + 37C, puede estar asociado con la presencia de la capa orgánica en los coloides de Pt lo cual retarda los procesos relacionados con el tratamiento térmico [201]. El catalizador 19% Pt/TiONT-A 350 + 37C muestra algunas diferencias en las características de los voltamogramas respecto al mismo catalizador antes del tratamiento térmico. El área superficial específica disminuyó alrededor de 6 veces y el pico a potencial $E = 0.75 \text{ V}$ presentado antes del calentamiento es dividido en dos a potenciales $E = 0.74$ y $E = 0.79 \text{ V/RHE}$, seguido de un pico ancho entre $0.85\text{-}1.2 \text{ V/RHE}$. Para el catalizador 0.36% Pt/E-A + 20C prácticamente hubo una supresión total del H_{upd} , CO y óxidos superficiales.

La tabla 7.6 resume el tamaño de partícula determinado por MET después del sinterizado, el área superficial teórica (S_{TEM}) fue calculada considerando una forma cubo-octahédrica. El área electroquímica determinada mediante la oxidación de H_{upd} y CO, también es mostrada. Comparando con los resultados antes del sinterizado (Tabla 7.5), aun si el tamaño promedio de partícula permanece constante, la cantidad de catalizador electroquímicamente útil (U_{cat}) disminuyó considerablemente. Este resultado fue relacionado con la presencia de un estado SMSI el cual bloquea la superficie de los catalizadores. Aunque algunos reportes han mostrado que la disminución de la adsorción fue más considerable para el H_2 que el CO [202], en nuestro caso, los resultados no permiten visualizar una supresión preferencial para las diferentes especies evaluadas. De estos resultados se evidencia, que el uso de la carga de oxidación de H_{upd} y CO como método de determinación del área superficial específica y el tamaño de partícula, no es adecuada para los catalizadores de tipo Pt/TiO₂ que han sido tratados térmicamente en condiciones reductoras, debido al proceso de encapsulación.

Tabla 7.6. Propiedades físicas del Pt soportado sobre Ebonex® y TiONT-x preparado por diferentes métodos y después de ser sinterizados a 350 °C en H₂ durante 5 h. S_{TEM} fue corregido asumiendo una forma cubooctahédrica, S_{CO} y S_{Hupd} fueron calculados asumiendo densidades de carga de 420 y 210 μC/cm² respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una solución electrolito de H₂SO₄ 0.5 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Catalizador	Area superficial (m ² /g)			U _{Cat} (%)
	S _{TEM}	S _{CO}	S _{HUPD}	
8% Pt/TiONT-col	60	0.91 ^a	0 ^a	1.5
2.3% Pt/E-I-350	68	3.5 ^b	4.3 ^b	5
3.6% Pt/TiONT-I-350	91	18 ^c	-	20
0.36% Pt/E-A-350	-	0 ^d	0 ^d	-
19% Pt/TiONT-A-350	-	4.6 ^e	1.3 ^e	-

^a 58 μg/cm², 37 % C. ^b 13 μg/cm², 20 % C. ^c 18 μg/cm², 37 % C. ^d 4.0 μg/cm², 22 % C. ^e 24 μg/cm², 37 % C.

7.6 Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno.

7.6.1 Ajuste del contenido de carbón y la carga específica del catalizador en la película catalítica

Las pruebas se realizaron en una solución de H₂SO₄ 0.5 M saturada con O₂ y una velocidad de rotación de 1000 rpm. La figura 7.33a-b muestra un ejemplo del efecto del contenido de carbón adicionado en la tinta sobre las curvas de reducción de O₂ para los catalizadores 0.36% Pt/E-A y 19% Pt/TiONT-A respectivamente. Manteniendo una carga de Pt constante, la densidad de corriente límite se incrementó conforme aumentó el porcentaje de carbón. La presencia del carbon incrementó la dispersión debido a un aumento en la conectividad intrapartícula del catalizador lo cual a su vez aumento la cantidad de catalizador electroquímicamente útil. Este comportamiento fue común para todos los catalizadores, sin embargo solo se muestran dos de los ejemplos más representativos, tomando en cuenta los dos tipos de soporte. La línea punteada representa la densidad de corriente límite teórica a 1000 rpm (~4.3 mA/cm²), calculada a partir de los datos reportados en la literatura [140]. Las desviaciones con respecto al valor teórico, se cree que se deben a la incapacidad de dispersar completamente el catalizador sobre la superficie geométrica del electrodo de trabajo.

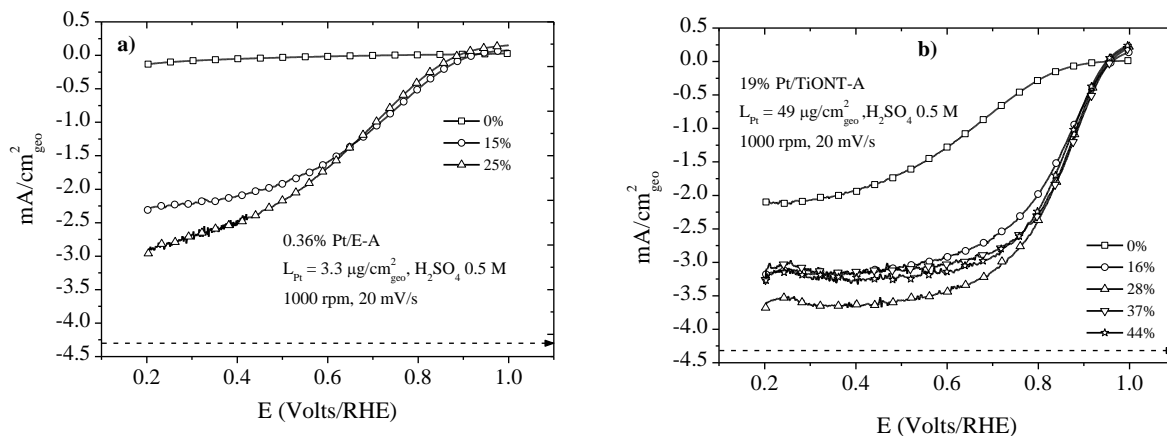


Figura 7.33. Curvas potenciodinámicas en sentido anódico de la reacción de reducción de O_2 con diferentes porcentajes de carbón en la tinta de los catalizadores 0.36% Pt/E-A (a) y 19% Pt/TiONT-A (b), en una solución H_2SO_4 0.5 M. Temperatura ambiente, velocidad de barrido de 20 mV/s y 1000 rpm.

Después de la optimización del contenido de carbón en la tinta del catalizador, la carga específica de Pt en el electrodo de trabajo también fue ajustado para minimizar los errores experimentales durante la determinación de los parámetros cinéticos [26]. La carga óptima dependió del tipo de catalizador y método de preparación. La figura 7.34, muestra algunos ejemplos del efecto de la carga del platino sobre el comportamiento de las curvas potenciodinámicas de la reducción de oxígeno. En general el aumento de la carga de Pt, aumenta la densidad de corriente hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual ésta puede disminuir. A valores pequeños de carga, la cantidad de catalizador no llega a ser suficiente, de manera que no alcanza a dispersarse completamente sobre toda la superficie geométrica del electrodo de trabajo, dejando algunas zonas descubiertas, por lo que la densidad de corriente límite de difusión (J_d) es menor a la geoméricamente esperada. A medida que la carga de Pt aumenta, es alcanzado un valor máximo de dispersión sobre la superficie, sin embargo, a medida que se continua incrementando la carga, esta puede llegar a ser demasiado grande, e interferir con los fenómenos normales de transporte del electrodo disco rotatorio (EDR), modificando de esta manera la actividad del electrodo y por lo tanto, se produce una modificación en los valores reales de actividad de los catalizadores [26].

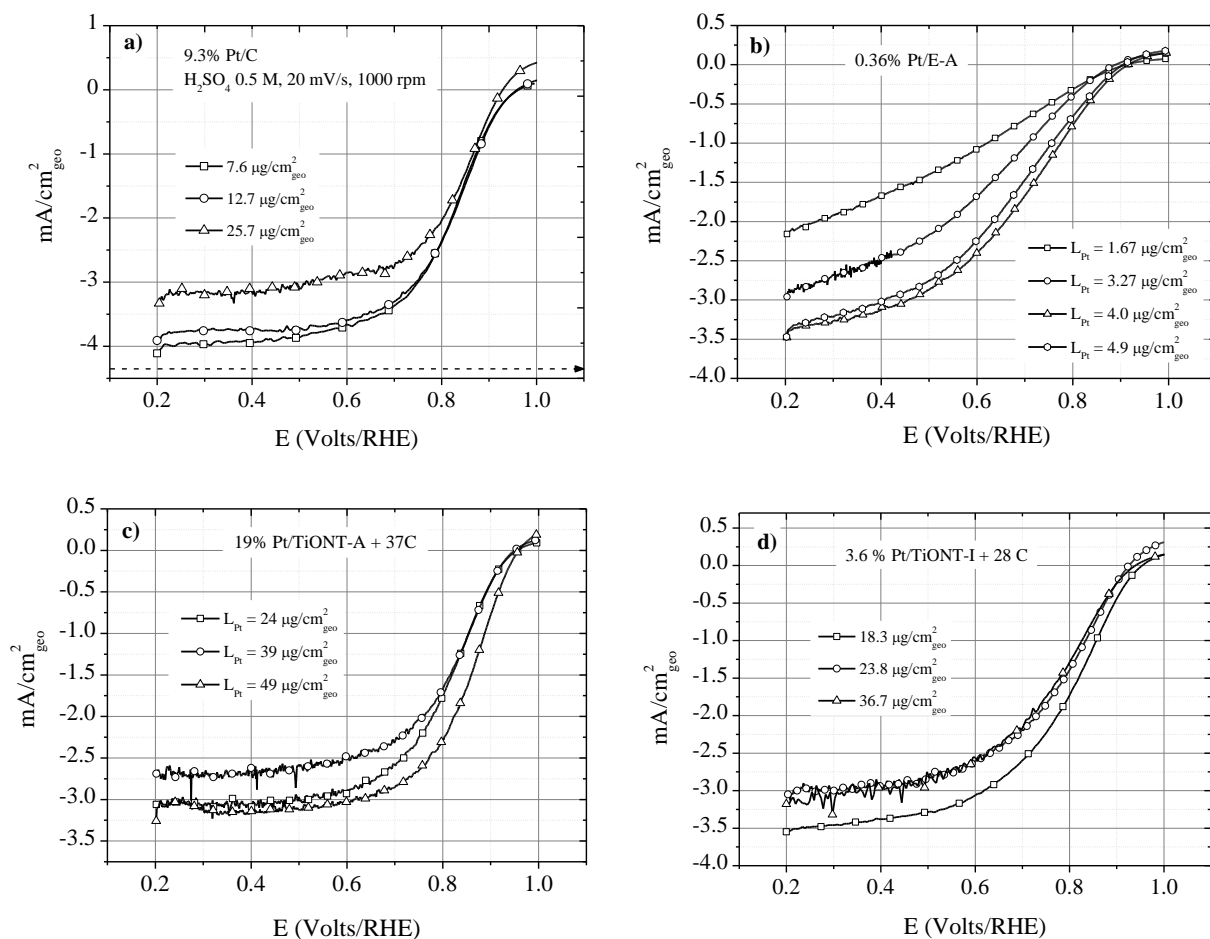


Figura 7.34. Curvas potenciodinámicas en sentido anódico de la reducción de O_2 sobre diferentes catalizadores y diferentes cargas de Pt en H_2SO_4 0.5 M. Temperatura ambiente, velocidad de barrido 20 mV/s y una velocidad de rotación de 1000 rpm.

7.6.2 Determinación de los parámetros cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos para la reacción de reducción de O_2 es muy importante debido a su implicación en los procesos de las celdas de combustible [140]. Una vez que los parámetros experimentales fueron optimizados (ej. cantidad de carbón y carga de Pt), se procedió con el cálculo de la cinética de reducción de oxígeno. La Figura 7.35a-c representa un conjunto de curvas potenciodinámicas en sentido anódico, en condiciones optimizadas para todos los catalizadores aquí evaluados. A partir de estas curvas se llevaron a cabo los cálculos de los parámetros cinéticos, los cuales están resumidos en la tabla 7.6. En general, las curvas mostraron características similares al catalizador 9.3% Pt/C-Col y fueron congruentes con reportes anteriores [203]. A potenciales altos la cinética de reacción es muy

lenta y entre 0.6-1.0 V ésta se encuentra bajo control de reacción mixta (cinética-difusión). A potenciales menores de 0.6 V la reacción es tan alta que la cinética es controlada completamente por difusión, alcanzándose la denominada corriente límite de difusión. Para mayor claridad los barridos en sentido catódico no son mostrados, excepto en la figura 7.38b donde se muestra un ejemplo de la curva catódica para el catalizador 9.3% Pt/C-Col cuyo comportamiento fue representativo de los demás catalizadores. En el sentido catódico, el potencial de ignición de reducción es desplazado ligeramente a potenciales más bajos, para este caso en particular, a una densidad de corriente de -2 mA/cm^2 , se observó una histéresis de $\Delta E = 25 \text{ mV}$. Esta diferencia cinética, se ha relacionado comúnmente a la cobertura parcial de la superficie de Pt por los óxidos superficiales formados durante el barrido anódico, los cuales actúan como especies bloqueadoras reduciendo el número de sitios activos para la adsorción y reducción de O_2 [204].

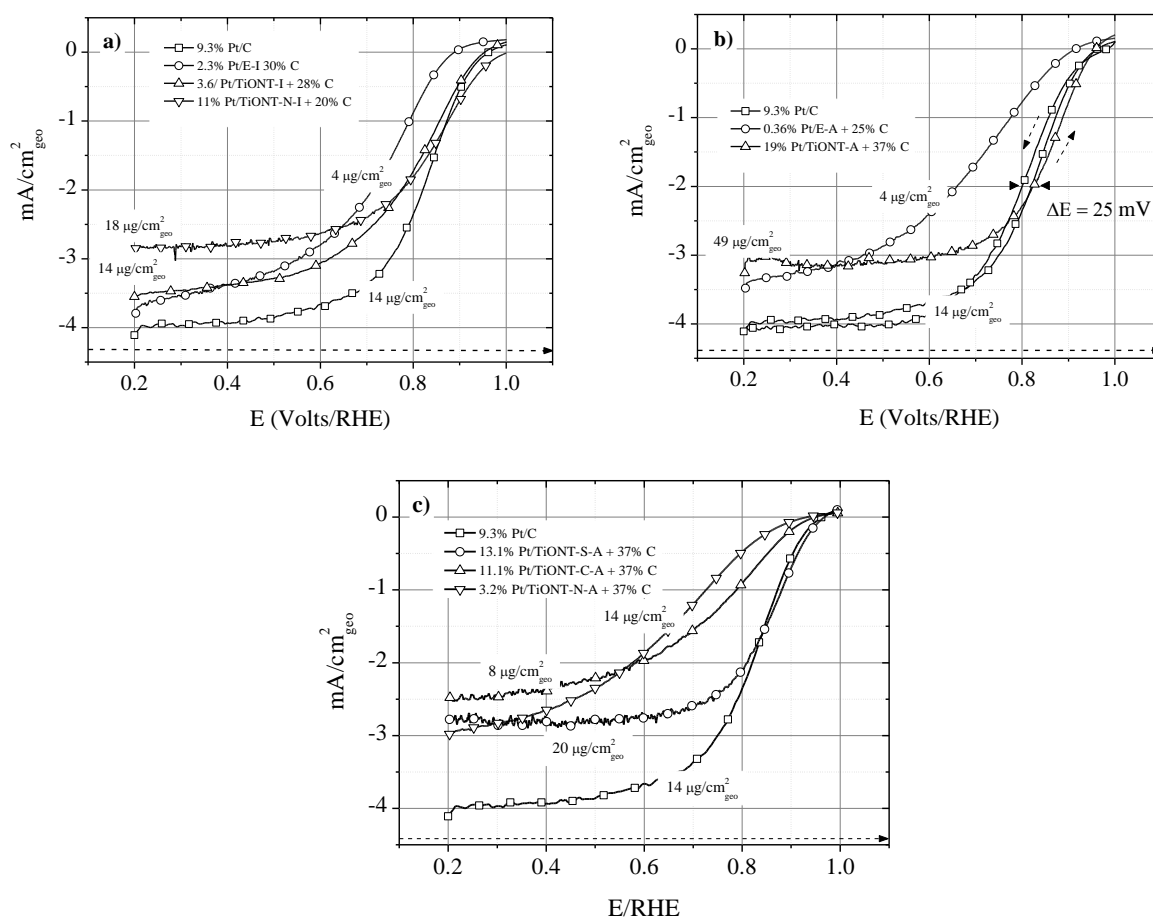


Figura 7.35. Curvas potenciodinámicas en sentido anódico obtenidas durante la reducción de O_2 sobre los diferentes catalizadores evaluados Pt/C y Pt/TiOx en condiciones optimizadas.

Las pruebas se llevaron en una solución H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 en una configuración de electrodo disco rotatorio de película delgada a 1000 rpm y una velocidad de barrido de 20 mV/s. Para mayor claridad solo la curva en sentido catódico correspondiente al catalizador 9.3% Pt/C-Col es mostrado, sin embargo el comportamiento fue representativo para todos los catalizadores.

El análisis cinético de las curvas anteriores se presenta en la forma de las gráficas de Koutecky-Levich (Figura 7.36) y las pendientes de Tafel (Figura 7.37). Para un proceso de reacción mixta, la densidad de corriente total en un electrodo disco rotatorio de película delgada esta constituida por la suma de los recíprocos de la densidad de corriente específica ($1/J_k$), la densidad de corriente límite ($1/J_L$) y la corriente de difusión a través de la película de Nafión[®] ($1/J_f$). Sin embargo la contribución de J_f , como se ha reportado anteriormente, puede despreciarse si la película de Nafión[®] es lo suficientemente delgada ($\sim 1 \mu\text{m}$) [94] lo cual fue considerado durante las pruebas. Por otro lado, la densidad de corriente límite (J_L) es una función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{1/2}$) como lo muestra la ecuación 2.7 mostrada en el capítulo 2 y representada a continuación:

$$J_L = 0.62nFC_{\text{O}_2}D_{\text{O}_2}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}$$

Considerando la ecuación 2.7 y 2.8, la figura 7.36a-b representa el recíproco de la densidad de corriente límite en función del recíproco de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{1/2}$), la sí llamada gráfica de Koutecky-Levich, para los catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO_x sintetizados por los métodos de adsorción e impregnación. Las curvas representan un valor promedio de los resultados obtenidos a 0.3 y 0.5 V considerando diferentes velocidades de rotación (1000-2500 rpm). La pendiente teórica obtenida a través de la ecuación 2.7 y 2.8 considerando parametros reportados fue utilizada como referencia ($12.6 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$) [140]. Las pendientes experimentales para todos los casos fueron congruentes con la curva teórica. La relación lineal entre $1/J_L$ vs $1/\omega^{1/2}$ así como, el paralelismo entre las pendientes, indica una cinética de reacción de primer orden, lo cual sugiere que el mecanismo de reacción, no importando el catalizador, es el mismo y que principalmente por la reacción de transferencia de 4e- [205]. La desviación del origen para las pendientes de los catalizadores en comparación con la pendiente teórica calculada, puede deberse a interferencia por los procesos de transferencia de materia en la película [6] y a la lenta reacción de reducción de oxígeno

sobre la superficie de Pt. El resumen de los valores de las pendientes se encuentra resumidos en la tabla 7.6.

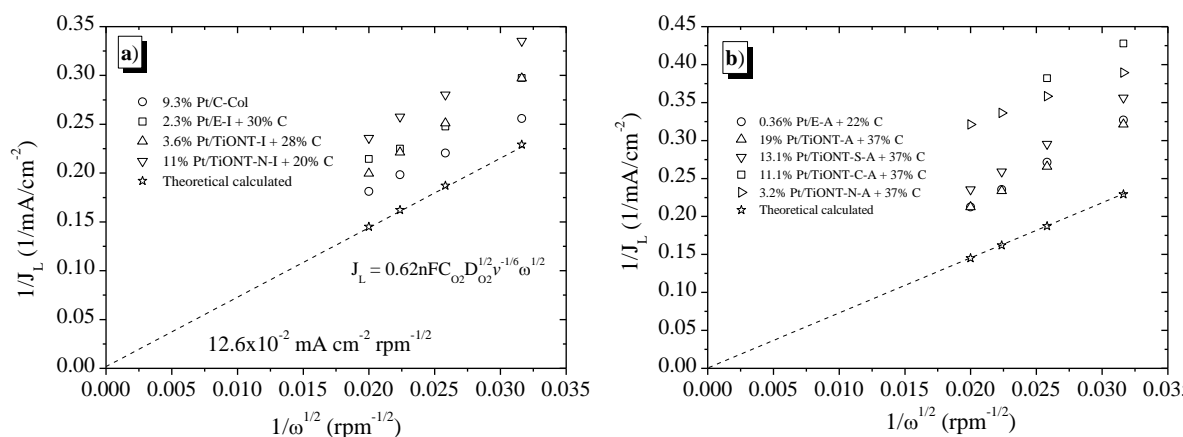


Figura 7.36. Gráficas de Koutecky-Levich para los diferentes catalizadores 9.3% Pt/C y Pt/TiO_x. Las estrellas y la línea punteada representan la pendiente teórica calculada a partir de datos termodinámicos reportados.

La figura 7.37 compara las pendientes de Tafel, después de la corrección de difusión, de los catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO_x. De acuerdo con trabajos anteriores [6, 206], se observaron dos regiones con diferentes pendientes. Debido a que las pendientes cambian continuamente con el potencial, las posibles subjetividades durante la determinación fueron evitadas ajustando las pendientes en dos regiones: bajo sobrepotencial $0.87 < E < 0.95$ V/RHE y alto sobrepotencial $0.75 < E < 0.8$ V/RHE. A bajos sobrepotenciales se observó un valor de pendiente promedio alrededor de 73 mV/dec. Mientras que a sobrepotenciales altos valores cercanos a $-2RT/F$ fueron congruentes con la transferencia de un solo electron como la etapa determinante de la reacción.

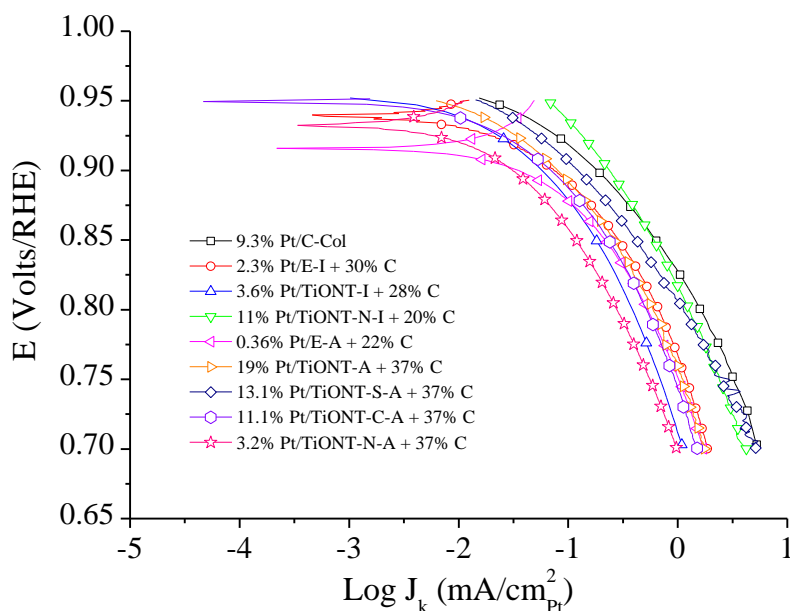


Figura 7.37. Grafica de las pendientes de Tafel corregidas para la reducción de O_2 sobre los catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiOx.

Con el propósito de comparar la actividad cinética de todos los catalizadores, la densidad de corriente específica (J_k) obtenida de las pendientes de Tafel, se determinó a potenciales donde la influencia por transferencia de masa se considera despreciable (0.9 y 0.85 V/RHE). Los datos resultantes se encuentran resumidos en la tabla 7.7. El catalizador 9.3% Pt/C-Col utilizado como referencia, mostró una actividad comparable a la de los catalizadores actualmente presentes en el mercado [6]. Para los catalizadores de tipo Pt/TiO_x, la actividad específica fue menor en comparación con el catalizador 9.3% Pt/C-Col. Una de las posibles causas al respecto puede ser la gran diferencia en el tamaño de partícula, ya que la actividad específica para la reducción de O_2 disminuye conforme lo hace el tamaño [4]. Sin embargo, comparando únicamente los catalizadores de tipo Pt/TiO_x, vemos que la velocidad de reducción no depende del tamaño, sino más bien, de los parámetros experimentales (ej. método de preparación). Si comparamos estos resultados con los datos cinéticos de catalizadores similares Pt/TiO_x y Pt/C reportados en la literatura [6, 14, 94], podemos establecer que durante la reducción de O_2 , no es posible observar una influencia del soporte sobre las propiedades electrocatalíticas del Pt. Este resultado concuerda con lo anteriormente propuesto por Ioroi et al. [15], pero contradice los resultados presentados por Jaksic et al. [18] quien reportó un incremento de diez veces en la velocidad de reducción de oxígeno sobre un catalizador Pt/Ebonex. Sin embargo, es importante resaltar que la actividad específica del

catalizador Pt_{pc} utilizado como referencia fue alrededor 10 veces menos activa que la referencia utilizada por nosotros y las reportadas anteriormente [94]. Por otro lado, uno de los parámetros cinéticos más importantes debido a su relevancia en la aplicación de este tipo de catalizadores, es la actividad específica de masa (j_m) [6]. Usando la densidad de corriente específica (j_k), el factor de rugosidad (r_f) y la carga de Pt (L_{Pt}), es posible determinar directamente la actividad de masa de acuerdo con la formula 2.10 mostrada a continuación:

$$J_m = J_k \cdot \frac{r_f}{L_{Pt}}$$

Comparado con otros catalizadores Pt/C de la tabla 3 en la ref. [6], el catalizador 9.3% Pt/C-Col mostró una actividad de masa considerablemente baja, este comportamiento se relacionó a la gran dispersión en el tamaño de partículas, comprobado por MET. Por otro lado, para los catalizadores Pt/TiO_x, la baja actividad estuvo relacionada con la baja utilización de los catalizadores (ver tabla 7.5).

Tabla 7.7. Actividades específicas, j_k (0.9 y 0.85 V/RHE), y actividades de masa, j_m (0.9 V/RHE), para la reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO_x, determinados de los barridos anódicos a 20 mV/s desde 0.2-1.0 V.

Electrodo	$BC_o \times 10^{-2}$ (mA/cm ² rpm ^{1/2})	Tafel (mV/dec) ^a	$J_{k0.9}$ (μA/cm ² _{Pt})	$J_{k0.85}$ (μA/cm ² _{Pt})	$J_{m0.9}$ (A/mg _{Pt})
9.3%Pt/C	14.0	64/155	253	630	0.044
2.3%Pt/E-I + 30% C	12.4	62/158	115	411	0.022
3.6%Pt/TiONT-I + 28% C	12.0	65/202	57	180	0.027
11% Pt/TiONT-N-I + 20% C	11.8	100/178	238	605	0.057
19%Pt/TiONT-A + 37% C	10.1	68 /152	81	285	0.021
0.36%Pt/E-A + 22% C	10.0	62/168	35	218	0.017
13.1% Pt/TiONT-S-A + 37% C	10.4	83/114	122	416	0.046
11.1% Pt/TiONT-C-A + 37% C	12.6	79/185	69	234	0.013
3.2% Pt/TiONT-N-A + 37% C	17.0	77/160	31	275	0.007

7.6.3 Efecto de la temperatura sobre los parámetros cinéticos de reducción de oxígeno

Como se explico anteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en H₂ a 350° C. Para el caso del catalizador 8% Pt/TiONT-Col este tratamiento permitió liberar la superficie del surfactante que rodeaba a las partículas coloidales. Observando las curvas potenciodinámicas, dos de los principales cambios fue el desplazamiento negativo del potencial de ignición de la reacción de reducción, así como, la disminución de la corriente límite de difusión. Este comportamiento fue asociado con el proceso de encapsulación que se genera por efecto del calentamiento. La disminución de la cantidad de catalizador

electroquímicamente disponible, impide la completa dispersión del catalizador e interfiere en los procesos difusivos del electrodo.

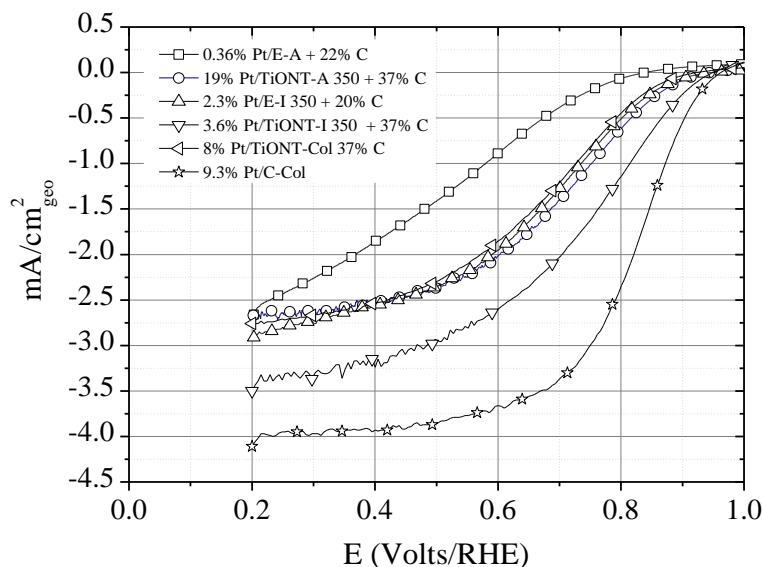


Figura 7.38. Curvas potenciodinámicas en sentido anódico obtenidas durante la reacción de reducción de O_2 sobre catalizadores 9.3% Pt/C-Col (referencia) y Pt/TiO_x en condiciones optimizadas, después de un tratamiento térmico en H_2 a 350° C. Las pruebas se llevaron en una solución H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 en una configuración de electrodo disco rotatorio de película delgada a 1000 rpm y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

La figura 7.39a-b muestra las pendientes de Koutecky-Levich y Tafel corregidas respectivamente. Aparentemente la temperatura no tuvo ninguna influencia en el mecanismo de reacción y las condiciones mostradas son congruentes con un proceso de primer orden con una transferencia global de ~4 electrones.

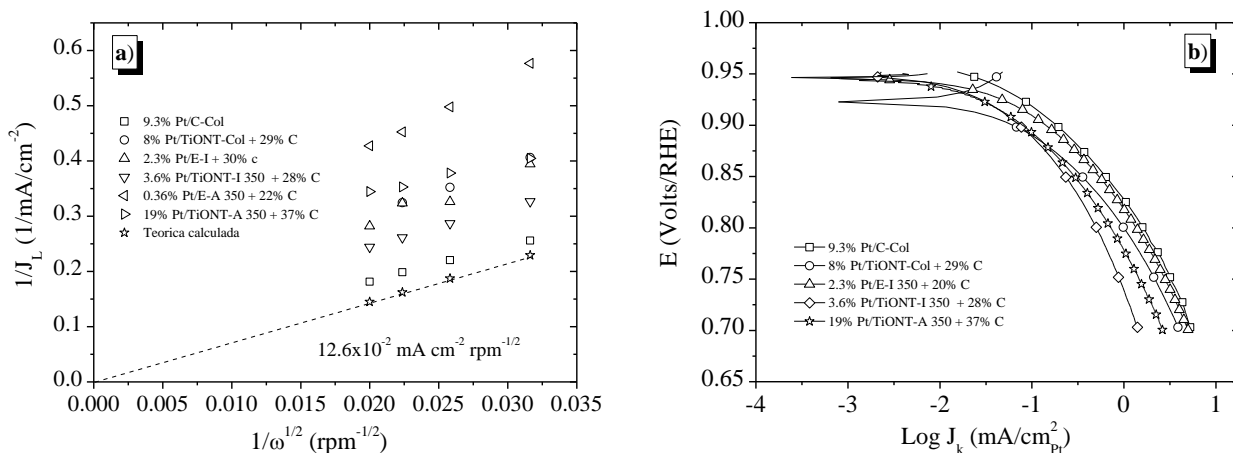


Figura 7.39. Gráficas de Koutecky-Levich (a) y Tafel (b) para los catalizadores diferentes catalizadores 9.3% Pt/C y Pt/TiO_x, Las estrellas y la línea punteada representan la pendiente teórica calculada a partir de datos termodinámicos reportados.

Los resultados mostrados en la tabla 7.8 resumen los parámetros cinéticos determinados después del sinterizado. En general las densidades de corriente específica (j_k) y las pendientes de Koutecky-Levich permanecieron en el mismo orden de magnitud a las muestras antes del calentamiento. Sin embargo, los parámetros de la actividad de masa disminuyeron alrededor de 10-100 veces, debido a la encapsulación. En general, podemos decir que la generación de estados de fuerte interacción metal-soporte (especialmente la encapsulación), modifican considerablemente los procesos electrocatalíticos durante la reducción de oxígeno, al disminuir la cantidad de superficie de Pt libre.

Tabla 7.8. Actividades específicas, j_k (0.9 y 0.85 V/RHE), y actividades de masa, j_m (0.9 V/RHE), para la reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores 9.3% Pt/C-Col y Pt/TiO_x después de ser calentados en atmósfera de H₂ a 350° C. Las pruebas se determinaron de los barridos anódicos a 20 mV/s desde 0.2-1.0 V

Electrode	$BC_o \times 10^{-2}$ ($\text{mA cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$)	Tafel Slope (mV dec^{-1}) ^a	$J_{k0.9}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$)	$J_{k0.85}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$)	$J_{m0.9}$ ($\text{A mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)
8%Pt/TiONT-Col ^b	11.3	53/147	62	352	0.00057
2.3%Pt/E-I 350 ^c	12.2	59/158	142	535	0.0005
3.6/Pu/TiONT-I 350 ^e	14.0	73/200	73	231	0.013
0.36%Pt/E-A 350 ^d	12.3	135	-	-	-
19%Pt/TiONT-A 350 ^f	18.8	73 /120	79	290	0.0036

a) Bajo sobrepotencial/Alto sobrepotencial. b) 58.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 29% C. c) 13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 20% C. d) 4.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 22% C. e) 18.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 29% C. f) 24.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 37% C.

CONCLUSIONES

Influencia del tamaño de partícula de los catalizadores (5-40%)Pt/C XC-72 en la oxidación de HCOOH.

La adsorción de las especies CO_{ad} sobre la superficie de Pt, bloquean los sitios activos del catalizador e inhiben la reacción de oxidación del ácido fórmico. Esto produce la aparición de un diferencial de impedancia negativa obtenido a determinados potenciales del electrodo de trabajo. Los estudios por impedancia electroquímica nos han permitido evidenciar la existencia de este fenómeno para todos los catalizadores.

Los resultados obtenidos muestran que el valor del potencial a partir del cual el diferencial de impedancia negativa aparece, depende de las condiciones superficiales y es más elevada cuando el tamaño de la nanopartícula de Pt disminuye. Lo que muestra que la inhibición de la reacción de oxidación del ácido fórmico mediante especies adsorbidas, es mayor cuando el tamaño de nanopartículas aumenta.

Es bien sabido que la oxidación de las nanopartículas se lleva a cabo más fácilmente cuando el tamaño disminuye. Los espectros de impedancia presentan ciertas características que pueden ser atribuidas a una inhibición por la formación de óxido de Pt, sin embargo, estos resultados requieren mayor estudio para ser confirmados.

Los estudios de voltamperometría cíclica han ofrecido mucha información sobre el potencial de oxidación de CO proveniente de la descomposición del ácido fórmico. Contrariamente a la oxidación del CO sobre Pt, los resultados obtenidos muestran que el potencial de oxidación del CO proveniente de la descomposición de HCOOH es mucho menor en los catalizadores de nanopartículas de tamaño 1.5 nm que para los otros de tamaño más grandes (de 2.0-2.7 nm). Esto concuerda con lo obtenido mediante impedancia electroquímica, en donde se observó que el bloqueo de los sitios activos del catalizador es mucho mayor en los catalizadores de nanopartículas más grandes.

Durante el barrido de potencial catódico, después de la oxidación del ácido fórmico y del CO adsorbido, se observa un incremento de corriente debido a la electrooxidación del ácido fórmico sobre los sitios activos del Pt. En esa región también es observado un efecto

importante del tamaño de particular, ahí la cinética de oxidación del ácido fórmico es más lenta a medida que el tamaño de partícula disminuye. En resumen, los resultados muestran que existe un efecto importante del tamaño de las nanopartículas de Pt en la oxidación de HCOOH, y que en ciertas condiciones, las partículas más pequeñas pueden tener una mayor actividad que las más grandes.

Evaluación electroquímica de catalizadores de Pd soportados en carbón y Ebonex.

Para la optimización de la respuesta electroquímica del catalizador 1.95% Pd/E-A, fue necesario el uso de cierto porcentaje de carbón que funcionara como un electrolito sólido, para conectar las partículas aisladas.

Las partículas soportadas en Ebonex, muestran propiedades menos oxofílicas respecto a las soportadas en carbón. Esta propiedad fue relacionada con la disminución en la actividad de oxidación de CO, lo cual como sugiere el mecanismo de oxidación Langmuir-Hinshelwood la ausencia de especies OH_{ad} a potenciales menores retrasa el proceso de oxidación para la producción de CO_2 .

El efecto de los iones HSO_4^- durante la oxidación de CO también fue determinada. Las especies bisulfato compiten por los sitios de formación de las especies OH_{ad} , desplazando el potencial de oxidación de la superficie, disminuyendo el factor de cobertura de OH_{ad} , y con esto la cinética de oxidación de CO.

Para llevar a cabo la determinación de los parámetros cinéticos durante la reacción de reducción de O_2 , estos deben ser previamente normalizados tanto por la carga como por la superficie activa. La determinación por una simple comparación entre las curvas de polarización no es válida.

El proceso de reducción de O_2 , se lleva a cabo principalmente por la vía de los $4e^-$ en ambos catalizadores, lo que sugiere que la presencia del soporte cerámico no tiene ninguna influencia en el mecanismo de reacción. Por otro lado, aunque la cinética de reducción fue prácticamente la misma, el parámetro de actividad de masa se ve fuertemente disminuido para el catalizador 1.95% Pd/E-A. Esto puede deberse tanto a que el tamaño de partícula para este catalizador es mayor en comparación al 11.1% Pd/C, o bien que gran parte del

catalizador, aun con la presencia de carbón como electrolito sólido no sea capaz de conectar eléctricamente el 100% de las partículas de Pd.

La evaluación de los voltamogramas, antes y después de las pruebas electroquímicas, mostro una mayor estabilidad de las partículas de Pd depositadas sobre Ebonex en comparación a las depositadas en carbón. Aunque es difícil llegar a una conclusión, se cree que la interacción metal-soporte es la causante del desplazamiento del potencial de oxidación de la superficie de Pd, por lo que la corrosión de las partículas se ve disminuida. Este mismo efecto fue observado durante la estabilización de partículas de Pt en presencia de Au [110]. Sin embargo la falta de información acerca del tamaño de partícula, así como, de las condiciones superficiales, es decir: presencia de defectos, aglomerados etc. Hacen difícil establecer una influencia del soporte.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard; *J. Pow. Sources*; **111** (2002) 83.
- [2] C. Rice, S. Ha, R. I. Mase, A. Wieckowski; *J. Pow. Sources*; **115** (2003) 229.
- [3] Y. W. Rhee, S. Y. Ha, R. I. Masel; *J. Pow. Sources*; **117** (2003) 35.
- [4] K. Kinoshita; *J. Electrochem. Soc.*; **137** (1990) 845.
- [5] C. K. Rhee, B. J. Kim, C. Ham, Y. J. Kim, K. Song, K. Kwon; *Langmuir*; **25** (2009) 7140.
- [6] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner; *App. Cat. B Environmental*; **56** (2005) 9.
- [7] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross; *Fuel Cells*; **1** (2001) 105.
- [8] M. H. shao, K. Sasaki, R. R. Adzic; *J. Am. Chem. Soc.*; **128** (2006) 3526.
- [9] J. Guo, g. Sun, Z. Wu, S. Sun, S. Yan, L. Cao, Y. Yan, D. Su, Q. Xin; *J. Pow. Sources*; **172** (2007) 666.
- [10] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvi; *J. Electrochem. Soc.*; **151** (2004) E125.
- [11] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid State Lett.* **7** (2004) A19.
- [12] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic; *Science*; **315** (2007) 220.
- [13] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan; *J. Pow. Sources*; **158** (2006) 154.
- [14] S. H. Kang, T. Y. Jeon, H. S. Kim, Y. E. Sung, W.H. Smyrl; *J. Electrochem. Soc.*; **155** (2008) B1058.
- [15] T. Ioroi, Z. Ziroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda; *Electrochem. Commun.*; **7** (2005) 183.
- [16] J. R. Smith, F. C. Walsh; *J. App. Electrochem.*; **28** (1998) 1021.
- [17] G. Wu, D. Li, C. Dai, D. Wang, N. Li; *Langmuir*; **24** (2008) 3566.
- [18] Lj .M. Vracar, N. V. Krstajic, V. R. Ravmilovic, M. M. Jaksic; *J. Electroanal. Chem.*; **587** (2006) 99.
- [19] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia; *Nano Today*; **4** (2009) 81
- [20] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm; *Langmuir*; **13** (1997) 2591.

- [21] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten; *J. Am. Chem. Soc.*; **100** (1978) 170.
- [22] G. Chen, S. R. Bare, T. E. Mallouk; *J. Electrochem. Soc.*; **149** (2002) A1092.
- [23] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Perez-Omil, J. M. Pintado; *Cat. Today*; **50** (1999) 175.
- [24] B. Roh, D. D. Macdonald; *Russ. J. Electrochem.*; **43** (2007) 125.
- [25] V. E. Benvenutti, L. Franken, C. C. Moro; *Langmuir*; **15** (1999) 8140.
- [26] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic; *Electrochim. Acta.*; **53** (2008) 3181.
- [27] W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm; *Handbook of Fuel Cells*, Wiley, New York, 2003.
- [28] B.L. Garcia-Brenda, J.R., J.W. Weidner, *J. Fuel Cell Sci. Tech.* **9** (2012) 011012-01-12.
- [29] U. B. Demirci; *J. Pow. Sources*; **169** (2007) 239.
- [30] A. Capon, R. Parson; *J. Electroanal. Chem.*; **44** (1973) 39.
- [31] G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, A. Yamakata, Y. Mukouyama, H. Okamoto, M. Osawa; *J. Phys. Chem. B.*; **109** (2005) 23509.
- [32] Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm; *Langmuir*; **22** (2006) 10399.
- [33] N. Markovic, P. N. Ross Jr.; *J. Phys. Chem.*; **97** (1993) 9771.
- [34] P. Strasser, M. Lübke, F. Raspel, M. Eiswirth, G. Ertl; *J. Chem. Phys.*; **107** (1997) 979.
- [35] T. J. Schmidt, B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr; *Electroanal. Chem.*; **500** (2001) 36.
- [36] H. Okamoto; *Chem. Phys. Lett.*; **248** (1996) 289.
- [37] J. Wojtowicz, N. Marincic, B. E. Conway; *J. Chem. Phys.*; **48** (1968) 4333.
- [38] G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, A. Yakamata, Y. Mukouyama, H. Okamoto, M. Osawa; *J. Phys. Chem. B.*; **109** (2005) 23509.
- [39] M. Bowker, C. Morgan, J. Couves; *Surf. Sci.*; **555** (2004) 145.
- [40] F.S. Thomas, R.I. Masel; *Surf. Sci.*; **573** (2004) 169.
- [41] S. C. Chang, L. W. H. Leung, M. J. Weaver; *J. Phys. Chem.*; **94** (1990) 6013.
- [42] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N. M. Markovic; *J. Am. Chem. Soc.*; **127** (2005) 6819.

- [43] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y Ding, Z. L. Wang; *Science*; **316** (2007) 732.
- [44] S. Park, Y. Xie, M. J. Weaver; *Langmuir*; **18** (2002) 5792.
- [45] J. Divisek, H. F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt, U. Stimming; *Electrochim. Acta.*; **43** (1998) 3811.
- [46] G. Holleck, D. Pasqueriello, S. Clauson; Second Int. Symp.; Conducting Membrane Fuel Cells II (Eds. : S. Gottesfeld, T. F. Fuller), Boston MA (1998) 150.
- [47] H. Wroblowa, Y. C. Pan, J Razumney; *J Electroanal. Chem.*; **69** (1976) 195.
- [48] Gottesfeld, S.; Zawodzinsk, T. A. Polymer Electrolyte Fuel Cells. In Advances in Electrochemical Science and Engineering; Alkire, R. C., Gerischer, H., Kolb, D. M., Tobias, C. W., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1997; Vol. 5, p 195.
- [49] Hoogers G.; Fuel Cells.Technology Handbook; CRC Press 2003; 6-11, 12.
- [50] Gasteiger H. A., Gu W., Makharia R., Mathias M. F., Sompalli B.; Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Vol. 3, Wiley UK, Ch. 46 (2003) 593.
- [51] Jaffray C., Hards G. A., Gasteiger H.; Handbook of Fuel Cells-Fundamental Technology and Application, Vol. 3, Wiley UK, Ch. 41 (2003) 509.
- [52] a) F. Godinez-Salomón, M.H. López, O. Solorza-Feria; *Int. J. Hydrogen Energ.*; (2011) in press. b) V.M. Dhavele, S.M. Unni, H.M. Kagalwala, V.K. Pillai, S. Kurungot; *Chem. Commun.*; **47** (2011) 3951.
- [53] Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G.G., Schmidt T.J., Stamenkovic V., Markovic N.M., Ross P.N.; *Electrochim. Acta.*; **47** (2002) 3787.
- [54] D.A. Landsman, F.J. Luczak, Catalyst studies and coating technologies, in: W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells, vol. 4, Wiley, 2003, p. 811 (Chapter 60).
- [55] Feng J., Fu H., Wang J., Li R., Chen H. Li X.; *Cat. Commun.*; **9** (2008) 1458.
- [56] a) A. Santasalo-Aarnio, M. Borghei, I.V. Anoshkin, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen, V. ruiz, t. Kallio; *Int. J. Hydrogen. Energ.*; **37** (2012) 3415. b) K.T. Jeng, N.Y. Hsu, C.C. Chien; *Int. J. Hydrogen Energ.*; **36** (2011) 3997.
- [57] Francia C., Manzoli M., Pennazi N., Spinelli P.; *Int. J. hydrogen Energ.* ; **33** (2008) 3142.

- [58] E. Antolini; *App. Cat. B Env.*; **88** (2009) 1.
- [59] Tokumitsu K., Waingright J. S., Savinell R. F.; *J. New Mater. Electrochem. Syst.*; **2** (1999) 171.
- [60] Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Eda N., Ohta A.; *J Electrochem. Soc.*; **7**, 143 (1996) 2245.
- [61] a) G. A. Gruver; *J. Electrochem. Soc.*; **125** (1978) 1719. b) P. Stonehart; *Carbon*; **22** (1984) 423. c) C.C. Hung, P.Y. Lim, J.R. Chen, H.C. Shih; *J. Pow. Sources*; **196** (2011) 140.
- [62] Li W., Liang C., Zhou W., Qiu J., Zhou Z., Sun G., Xin X.; *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 292.
- [63] E. Antolini, E. R. Gonzalez; *Sol. State Ionics*; **180** (2009) 746
- [64] J. W. Long, R. M. Stroud, K. E. Swider-Lyons, D. R. Rolison; *J. Phys. Chem. B*; **104** (2000) 9772.
- [65] Q. Lu, B. Yang, L. Zhuang, J. Lu ; *J. Phys. Chem. B*; **109** (2005) 1715.
- [66] L. Jang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin ; *Electrochim. Acta*; **50** (2005) 5384.
- [67] L. Jang, L. Colmenares, Z. Jusys, G. Q. Sun, R. J. Behm; *Electrochim. Acta*; **53** (2007) 377.
- [68] K. W. Park, K. S. Ahn, Y. C. Nah, J. H. Choi, Y. E. Sung; *J. Phys. Chem. B*; **107** (2003) 4352.
- [69] a) Honda K., Fujishima A.; *Nature*, 238 (1972) 37. b) Diebold U.; *Surf. Sci. Rep.*; **48** (2003) 53. c) Han W. Q., Wu L., Klie R. F., Zhu Y.; *Adv. Mater.*; **19** (2007) 2525.
- [70] A. S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli; *Acta Chem. Scand.*; **11** (1957) 1641.
- [71] M. Marezio, P. D. Dernier; *J. Solid State Chem.*; **3** (1971) 340
- [72] R. F. Bartholomew, D. R. Frankl; *Phys. Rev.*; **187** (1969) 828.
- [73] Lj. M. Vracar, N. V. Krstajic, V. R. Radmilovic, M. M. Jaksic; *J. Electroanal. Chem.*; **587** (2006) 99.
- [74] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh; *Adv. Mater.*; **18** (2006) 2807.
- [75] M. Wang, D. Guo, H. Li; *J. Solid State Chem.*; **178** (2005) 1996

- [76] J. M. Macak, P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, M. Z. Nowakowska, A. Ghicov, M. Chojak, S. Bauer, S. Virtanen, P. J. Kulesza, P. Schmuki; *Electrochem. Comm.*; **7** (2005) 1417.
- [77] S. H. Kang, Y. E. Sung, W. H. Smyrl; *J. Electrochem. Soc.*; **155** (2008) B1128
- [78] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh; *Adv. Mater.*; **18** (2006) 2807
- [79] M. Neergat, A. K. Shukla, and K. S. Gandhi; *J. Appl. Electrochem.*; **31** (2001) 373
- [80] P. Weerachawanasak, P. Praserttham, M. Arai, J. Panpranot; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **279** (2008) 133.
- [81] J. A. Horsley; *J. Am. Chem. Soc.*; **101** (1979) 2870.
- [82] F. Pesty, H. P. Steinriick, T. E. Madey; *Surf. Sci.*; **339** (1995) 83.
- [83] . L. Haller, D. E. Resasco; *Adv. Catal*; **36** (1989) 173.
- [84] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, C. López, J. A. Pérez-Omil, J. M. Rodríguez-Izquierdo; *J. Chem. Soc., Faraday Trans*; **92** (1996) 2799.
- [85] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold; *Phys. Rev. Lett*; **84** (2000) 3646. d) A. Berkó, I. Ulrych, K. C. Prince; *J. Phys. Chem. B*; **102** (1998) 3379
- [86] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold; *Phys. Rev. Lett*; **84** (2000) 3646
- [87] R. A. Bennett, C. L. Pang, N. Perkins, R. D. Smith, P. Morrall, R. I. Kvon, M. Bowker; *J. Phys. Chem. B*; **106** (2002) 4688.
- [88] R. A. Bennett, P. Stone, M. Bowker; *Catal. Lett.*; **59** (1999) 99.
- [89] S. Labich, E. Taglauer, H. Knözinger; *Top. Catal.*; **14** (2001) 153. b) H. Knözinger, E. Taglauer; *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Eds.; VCH: Weinheim, (1997) 216.
- [90] Y. Gao, Y. Liang, S. A. Chambers; *Surf. Sci.*; **365** (1996) 638
- [91] H. R. Sadeghi, V. E. Henrich; *J. Catal.*; **109** (1988) 1.
- [92] Gloaguen F., Andolfatto F., Durand R., Ozil P.; *J. Appl. Electrochem.*; **24** (1994) 863.
- [93] Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Stäb G.D., Urban P.M., Kolb D.M., Behm R.J.; *J. Electrochem. Soc.*; **145** (1998) 2354.
- [94] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm; *J. Electroanal. Chem.*; **495** (2001) 134.
- [95] A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical methods: fundamentals and applications*; 2th Ed., John Wiley & Sons; (2001) 109
- [96] M. D. Alcalá, C. Real; *Solid State ionic*; **177** (2006) 955

- [97] Na T., Zhi-You Z., Shi-Gang S., Yong D., Zhong L. W.; *Science*; **316** (2007) 732.
- [98] Stamenkovic V. R., Fowler B. Mun B. S., Wang G. Ross P. N., Lucas C. A., Markovic N. M.; *Science*; **315** (2007) 493.
- [99] a) Schmid G. Clusters and Colloids, VCH, Weinheim (1994); b) Schön G. Simon U., *Coll. Polym. Sci.*, **273** (1995) 101. c) Schmid G. Lifeng F. C.; *Adv. Mater.*, **10** (1998) 515.
- [100] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia; *Nano Today*; **4** (2009) 81.
- [101] Yawen T., Lingling Z., Yanen W., Yiming Z., Ying G., Changpeng L., Wei X., Tianhong Lu; *J. Pow. Sources*; **162** (2006) 124.
- [102] Kjell W., Christophe P., Krister H., Marie-Paule P.; *Langmuir*, **22** (2006) 4863, Temer S. A., Wang Z. L., Green T. C., Henglein A., El-Sayed M. A.; *Science*, **28** June, 272 (1996) 1924.
- [103] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann; *J. Organomet. Chem.*; **520** (1996) 143.
- [104] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S.P. Ringer; *Adv. Funct. Mater.*; **15** (2005) 1310.
- [105] S. Scaccia, B. Goszczynska; *Talanta*; **63** (2004) 791
- [106] S. J. Xi, V. I. Birss; *J. Electroanal. Chem.*; **500** (2001) 562
- [107] W. Chen, J. Kim, S. Sunb, S. Chen; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **8** (2006) 2779.
- [108] J. Maruyama, I. Abe; *Electrochim. Acta.*; **46** (2001) 3381
- [109] J. Clavilier, J. M. Orts, R. Gomez, J. M. Feliu, A. Aldaz; *J. Electroanal. Chem.*; **404** (1996) 281.
- [110] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa; *Electrochim. Acta*; **41** (1996) 2595.
- [111] a) M. W. Breiter; *J. Electroanal. Chem.*; **14** (1967) 407. b) A. Capon, R. Parson; *J. Electroanal. Chem.*; **44** (1973) 1.
- [112] R. Parson, T. VanderNoot; *J. Electroanal. Chem.*; **257** (1988) 9.
- [113] G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, M. Osawa; *J. Phys. Chem. B.*; **110** (2006) 16559.
- [114] J. D. Lovic, A. V. Tripkovic, S. Lj. Gojkovic, K. Dj. Popovic, D. V. Tripkovic, P. Olszewski, A. Kowal; *J. Electroanal. Chem.*; **581** (2005) 294

- [115] S. C. Chang, Y. Ho, M. Weaver; *Surf. Sci.*; **265** (1992) 81.
- [116] M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida, M. Watanabe; *J. Phys. Chem. C*; **112** (2008) 2750.
- [117] C. K. Rhee, B. J. Kim, C. Ham, Y. J. Kim, K. Song, K. Kwon; *Langmuir*; **25** (2009) 7240
- [118] G. Samjeské, M. Osawa; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **44** (2005) 5694
- [119] J. L. Falconer, J. G. Mccarty, R. J. Madix; *Surf. Sci.*; **42** (1974) 329.
- [120] J. L. Falconer, R. J. Madix; *Surf. Sci.*; **46** (1974) 473
- [121] T. J. Cassidy, M. D. Allen, Y. Li; M. Bowker; *Catal. Lett.*; **21** (1993) 321
- [122] F. Seland, R. Tunold, D. A. Harrington; *Electrochem. Acta*; **53** (2008) 6851
- [123] F. Maillard, E. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, U. Stimming; *J. Phys. Chem. B*; **108** (2004) 17893
- [124] W. Gang, D. Li, C. Dai, D. Wang, N. Li; *Langmuir*; **24** (2008) 3566..
- [125] N. V. Krstajic, L. M. Vracar, V. R. Radmilovic, S. G. Neophytides, M. Labou, J. M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras, M. M. Jaksic; *Surf. Sci.*; **601** (2007) 1949.
- [126] W. Zhou, J. Y. Lee; *J. Phys. Chem. C*; **112** (2008) 3789.
- [127] B. Losiewicz, L. Birry, A. Lasia; *J. Electroanal. Chem.*; **611** (2007) 26
- [128] T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*; **147** (2000) 2620
- [129]) S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, J. R. Owen, A. E. Rusell, B. Theobald, D. Thompsett; *J. Comb. Chem.*; **6** (2004) 149
- [130] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **7** (2005) 385
- [131] B. E. Hayden, D. Pletcher, J. Suchsland, L. J. Williams; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **11** (2009) 1564.
- [132] B. E. Hayden, D. Pletcher, J. Suchsland, L. J. Williams; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **11** (2009) 9141
- [133] F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming; *J. Electroanal. Chem.*; **599** (2007) 221.
- [134] N. M. Markovic, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross; *J. Phys. Chem. B*; **103** (1999) 487.

- [135] B. D. Cullity; Elements of X-ray diffraction; ed. Edison-Wesley, 2th edition (1978), ch. 9, p284.
- [136] M. Peukert, T. Yoneda, R. A. Dalla Beta, M. Boudart; *J. Electrochem. Soc.*; **133** (1986) 944.
- [137] Podlovchenko B.I., Kolyadko E.A., Lu S.; *J. Electroanal. Chem.*; **399** (1995) 21.
- [138] Markovic N.M., Ross Jr. P.N.; *Surf. Sci. Rep.*; **45** (2002) 117.
- [139] Hara M., Linke U., Wandlowski Th.; *Electrochim. Acta.*; **52** (2007) 5733.
- [140] Shengli C., Kucernak A.; *J. Phys. Chem. B.*; **108** (2004) 3262.
- [141] J. J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria; *J. Pow. Sources*; **172** (2007) 229
- [142] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic; *J. Phys. Chem. B*; **109** (2005) 14433.
- [143] L. T. Qu, L. M. Dai, E. Osawa; *J. Am. Chem. Soc.*; **128** (2006) 5523
- [144] H. Gadjov, D. Kovacheva, K. Petrov, P. Herrero, J. M. Amarilla, R. M. Rojas, J. M. Rojo; *J. Electrochem. Soc.*; **152** (2005) A301
- [145] R. T. K. Baker, E. B. Prestridge, R. L. Garten; *J. Cat.*; **56** (1979) 390
- [146] F. Coloma, J. M. Coronado, C. H. Rochester, J. A. Anderson; *Cat. Lett.*; **51** (1998) 155.
- [147] E. J. Braunschweig, A. D. Logan, A. K. Daty, D. J. Smith; *J. Cat.*; **118** (1989) 227
- [148] Y. M. Sun, D. N. Belton, J. M. White; *J. Phys. Chem.*; **90** (1986) 5178.
- [149] <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>.
- [150] D. P. H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmchen, C. Roy; *Carbon*; **39**, 8 (2001) 1147.
- [151] J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen, Z. Jiang; *Mat. Res. Bull.*; **44** (2009) 146. R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki; *Chem. Phys. Lett.*; **380** (2003) 577
- [152] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
- [153] R. Deng, M. Trenary; *J. Phys. Chem. C*; **111** (2007) 17088.
- [154] G. Illing, D. Heskett, E. W. Plummer, H. J. Freund; *Surf. Sci.*; **206** (1988) 1..
- [155] G. Pecchi, P. Reyes, M. G. Jiliberto, T. López, J. L. G. Fierro; *J. Sol-Gel Sci. Tech.*; **37** (2006) 169.

- [156] J. Prabhuram, X. Wang, C. L. Hui, I-Ming Hsing; *J. Phys. Chem. B.*; **107** (2003) 11057.
- [157] B. C. Beard, P. N. Ross; *J. Phys. Chem.*; **90** (1986) 6811.
- [158] M. K. Rajumon, M. S. Hegde, C. N. R. Rao; *Catal. Lett.*; **351** (1988) 1
- [159] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. ; *Carbon*; **43** (2005) 153
- [160] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder; G. E. Muilenberg (Ed.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin–Elmer, Norwalk, CT, 1979
- [161] S. Sakthivel, H Kisch; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **42** (2003) 4908
- [162] P Stefanov, M Shipochka, P Stefchev, Z Raicheva, V Lazarova, L Spassov; *J. Phys: conf. Ser.*; **100** (2008) 12039
- [163] P. Stone, R. Bennett, M. Bowker; *New J. Phys.*; 1 (1999) 8. b) M. A. Henderson; *Surf. Sci.*; **419** (1999) 174
- [164] J. D. Cooper, V. P. Vitullo, D. L. Whallen; *J. Am. Chem. Soc.*; **93** (1971) 6296. b) N. H. Li, S. G. Sun, S. P. Chen; *J. Electroanal. Chem.*; **430** (1997) 57
- [165] S. D. Cameron, D. J. Dwyer; *Surf. Sci.*; **176** (1986) L857
- [166] S. G. Neophytides, S. Zafeiratos, M. M. Jaksic; *J. Electrochem. Soc.*; **150** (2003) E512. b) S. G. Neophytides, S. Zafeiratos, G. D. Papakonstantinou, J. M. Jaksic, F. E. Paloukis, M. M. Jaksic; *Int. J. Hydrogen Energ.*; **30** (2005) 131, 393
- [167] S.K. Mohapatra, M. Misra *, V.K. Mahajan, K.S. Raja; *J. Cat.*; **246** (2007) 362.
- [168] S. J. Stewart, M. F. Garcia, C. Belver, B. S. Mun, F. G. Requejo; *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 16482.
- [169] V. Raghuv eer, B. Viswanathan; *J. Power Sources*; **144** (2005) 1
- [170] R. Gomez, J. Clavilier; *J. Electroanal. Chem.*; **354** (1993) 189.
- [171] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming; *Faraday Discuss.*; **125** (2004) 357
- [172] S. Guerin, B. E. Hayden, D. Pletcher, M. E. Rendall, J. P. Suchsland, L. J. Williams; *J. Comb. Chem.*; **8** (2006) 791
- [173] F. Maillard, G. Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming; *J. Phys. Chem. B.*; **109** (2005) 16230

- [174] Z. Jian, H. W. S. Winston; *J. Chem. Eng. Jap.*; **40** (2007) 1011
- [175] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, W. Brijoux, H. Bonnemann; *Langmuir*; **13** (1997) 2591
- [176] S. Kinge, C. Urgeghe, A. De Battisti, H. Bönemann; *Appl. Organometal. Chem.*; **22** (2008) 49
- [177] K.C. Chou, N.M. Markovic, J. Kim, P.N. Ross, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1840.
- [178] A. Couto, M.C. Perez, A. Rincon, C. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19538
- [179] S. Kinge, C. Urgeghe, A. De Battisti, H. Bönemann; *Appl. Organometal. Chem.*; **22** (2008) 49.
- [180] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz; *Electrochem. Commun.*; **8** (2006) 189
- [181] G. Samjeské, K. Komatsu, M. Osawa; *J. Phys. Chem. C*; **113** (2009) 10222
- [182] H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, A. Aramata; *J. Electroanal. Chem*; **386** (1995) 197
- [183] S. G. Neophytides, S. Zafeiratos, M. M. Jaksic; *J. Electrochem. Soc.*; **150** (2003) E512.
- [184] K. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa; *J. Phys. Chem.*; **100** (1996) 10664
- [185] S. Park, Y. Tong, A. Wieckowski, M. Weaver; *J. Electrochem. Commun.*; **3** (2001) 509
- [186] a) P.A. Christensen, A. Hamnett, J. Munk, G.L. Troughton, *J. Electroanal. Chem.*; **370** (1994) 251. b) C. Pecharroman, A. Cuesta, C. Gutierrez; *J. Electroanal. Chem.*; **529** (2002) 145
- [187] D. M. Bishop; *J. Chem. Phys.*; **98** (1993) 3179
- [188] D. E. Sherwood, M. B. Hall; *Inorg. Chem.*; **19** (1980) 1805
- [189] a) M. W. Severson, C. Stuhlmann, I. Villegas, M. J. Weaver; *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 9832. b) M. W. Severson, M. J. Weaver; *Langmuir*; **14** (1998) 5603.
- [190] M. T. M. Koper, N. P. Lebedeva and C. G. M. Hermse; *Faraday Discuss.*; **121** (2002) 301
- [191] C. Hu, K. Liu; *Electrochim. Acta.*; **44** (1999) 2727.
- [192] A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa; *J. Am. Chem. Soc.*; **129** (2007) 10120.

- [193] M. Okumura, J. M. Coronado, J. Soria, M. Haruta, J. C. Conesa; *J. Cat.*; **203** (2001) 168.
- [194] O. S. Alexeev, S. Y. Chin, M. H. Engelhard, L. O. Soto, M. D. Amiridis; *J. Phys. Chem. B.*; **109** (2005) 23430.
- [195] R. Green, P. Morrall, M. Bowker; *Cat. Lett.*; **2** (2004) 129
- [196] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi; *Surf. Sci.*; **532** (2003) 377
- [197] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter; Principles of Structure and Reactivity; Harper Collins, 4th ed. (1993) 393
- [198] T. Ishihara, K. Harada, K. Eguchi, H. Arai; *J. Cat.*; **136** (1992) 161
- [199] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski; *Chem. Soc. Rev.*; (1996) 61. G. L. Haller, D. E. Resasco; *Adv. Catal.*; **36** (1989) 173.
- [200] M. Bowker, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins; *Surf. Sci.*; **497** (2002) 155.
- [201] H. Bönemann, R. M. Richards; *Eur. J. Inorg. Chem.*; (2001) 2455.
- [202] C. Ocal, S. Ferrer; *Surf. Sci.*; **178** (1986) 850
- [203] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **16** (1996) 6715
- [204] S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan; *J. Electrochem. Soc.*; **134** (1987) 1455
- [205] A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001, pp. 340–344.
- [206] b) A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski; *Electrochim. Acta.*; **53** (2008) 5873.