

BAENA MONCADA, ANGEI

Desarrollo de elect:

73982

2015

73982

Universidad Nacional de Río Cuarto

Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales
Departamento de Química



CREER...CREAR...CRECER

TESIS DOCTORAL

Doctorado en Ciencias Químicas

**“DESARROLLO DE ELECTRODOS BASADOS EN
ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS. APLICACIÓN EN
DISPOSITIVOS DE PRODUCCIÓN Y
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA”**

ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

2015

00000

MFI:
Clasif:
T.949

El presente trabajo para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas, fue realizado en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto

Doctorando: Lic. *Angélica María Baena Moncada* *Angélica María Baena M*

Director de Tesis: Cesar Alfredo Barbero 

Co-director de Tesis: Gabriel Ángel Planes 

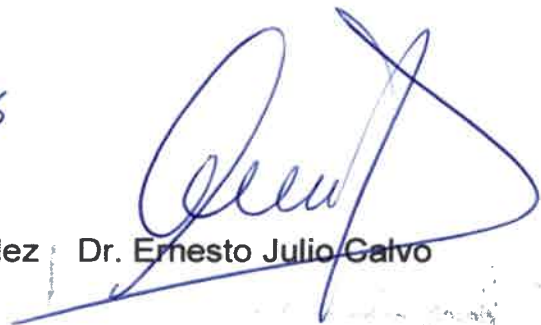
Jurado de Tesis:



Dr. Luis A. Otero



Dr. José Luis Fernández



Dr. Ernesto Julio Galvo

7 de Abril 2015

A Valentina

AGRADECIMIENTOS

Después de 5 años he terminado esta etapa tan importante de mi vida. Durante este tiempo he dedicado todos mis esfuerzos y dedicación para llevar a cabo este trabajo de tesis.

Toda mi motivación se la debo a esa pequeña personita que guía mi camino, y me da la fortaleza para seguir adelante. Gracias Valentina, hija de mi alma y de mi corazón por ser parte de mi mundo, y por darme tantas alegrías.

Quiero agradecer a mis padres y a mi hermana por el apoyo, y por creer en mí.

A Daniel, la persona que he elegido para compartir mi vida, gracias por brindarme esa tranquilidad en los momentos en que más lo he necesitado. Por el apoyo y el cariño brindado

Durante estos 5 años tuve la fortuna de tener una segunda familia. Quiero agradecer a Rosita Rigonat, la persona que quiero como una madre, que me acogió, y me brindó su apoyo y cariño todos estos años. A Rusbel, mi hermano, mi amigo. Gracias por la paciencia, por todas esas horas en el laboratorio. Compartimos muchos triunfos en la vida y en la parte académica. A Lina mi otra hermana, por las risas, las comidas colombianas, los buenos momentos, y sobre todo por la compañía.

Quiero dar un profundo agradecimiento a mis directores Cesar A. Barbero y Gabriel A. Planes, por haberme acompañado estos años durante mi formación académica. Esto no habría sido posible sin ustedes.

A mis jurados: Dr. Luis Otero Universidad Nacional de Río Cuarto, Dr. Ernesto Julio Calvo El Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Instituto de la Universidad de Buenos Aires, Dr. José Luis Fernández Programa de Electroquímica . Universidad Nacional del Litoral. Por su acompañamiento y asesoría en estos 5 años.

A los Grandes Becarios: Polli, Fede, Lorena, Naty G., Naty T., Dani H, Dani M., Jime T. Jime M. Jime, Clau, Eli, Jorge, Paulo, Juanse, Ale, Meli, Luciano, Maqui, Cristian V, Cristian L., Eve, Nahir, Rebe, Silvestre, Lu, Dari, Eze, Lau H. Lau O, Euge, Abril, Juan, Pablo, Vale, Mati, Iván, Diana, Vicky C., Vicky M., Mati, Meli, Ceci, Eze, Belu, Bela, Maxi, Ema, Laura, Javi, Mari, Sole, Dario, Meme, Ivan, Iram, Lore Tardito, Cesar ...

Al grupo de investigación de materiales avanzados: Cristian Miras, Diego Acevedo, Naty Monge, Claudia Rivarola, Martin, Gustavo Morales

A todo el Departamento de Química de la Universidad Nacional de Río Cuarto y a sus técnicos: Cacho y Marisel.

Quiero agradecer al Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna, bajo la dirección de la Dra. Elena M. Pastor Tejera y el Dr. José Luis Rodríguez Marrero, en la cual realice tres estancias Doctorales, que me permitieron crecer como científica y como persona. Además, de haber tenido la fortuna de conocer personas maravillosas a las cuales quisiera expresar mi gratitud por todos los buenos momentos. Juan Carlos Calderón, Jonathan Flores, Olmedo Guillen, Miguel, Sara, Rubén, Gonzalo, MariCarmen, Yurima, Georgiana, Thais, y Luis Miguel Rivera.

Tuve la fortuna de conocer personas muy especiales que siempre recordaré. Fueron momentos hermosos que compartimos. Los llevaré en el corazón: Paula, Mercedes Arana, Facu, Vane Sachetti y Sebas Robledo, las chicas de portugués (Belen, Angeles, Eve). Gracias por los buenos momentos.

Al equipo de médicos de la ciudad de Río Cuarto: Traumatólogo Alejandro Pauletti, Neurólogo Gabriel Pauletti y Quiropráctico Ozmar Albornoz, porque gracias a sus tratamientos, cuidados y recomendaciones pude finalizar el doctorado.

Finalmente me gustaría dejar por escrito mi más sincera gratitud a FONCYT, CONICET, Universidad Nacional de Río Cuarto y al gobierno de la nación Argentina, por brindarnos a los extranjeros la oportunidad de realizar una carrera de cuarto nivel.

RESUMEN

En las celdas de combustible convencionales se utilizan catalizadores nanoparticulados soportados en carbón poroso. Este tipo de soporte presenta restricciones en la difusión de reactivos y productos, que impiden un uso adecuado del catalizador. Para estudiar como incide el soporte de carbón y, eventualmente, mejorar estas propiedades, se sintetizaron carbones porosos con estructura jerárquica y se utilizaron como soportes de electrocatalizadores para celdas de combustible. Los carbones con estructura de poros jerárquicos se fabricaron utilizando como molde rígido esferas de SiO_2 de diferentes tamaños, obteniéndose un soporte con desarrollo de porosidad bimodal (Carbón poroso jerárquico HPC, combinación macro/mesoporos).

El soporte fue caracterizado por voltamperometría cíclica, cronoamperometría, impedancia espectroscópica electroquímica, FIB-SEM y, TEM. De estos resultados se obtuvo una capacidad diferencial de 130 Fg^{-1} que indica un área electroactiva muy desarrollada. En la superficie se realizó el anclaje de nanopartículas metálicas de plata y platino, mediante ensamblados capa por capa con el polielectrolito PDADMAC. Las NP de Ag fueron utilizadas para hacer reemplazo galvánico por Pt. Los catalizadores obtenidos por esta síntesis alternativa mostraron ser electroquímicamente activos para la electro-oxidación de metanol, perfilándose como estrategia para reducir la cantidad de Pt y a su vez permitir ensamblar el catalizador en el sitio de interés con la carga deseada, gracias a que el PDADMAC se ensambla preferencialmente sobre superficies de carbón no activadas.

Adicionalmente los HPC fueron utilizados para soportar nanopartículas de PtRu y PtPd. Mediante la síntesis de los catalizadores de PtRu por el método del ácido fórmico, se obtuvo densidades de corriente aceptables pero actividades por unidad de masa muy bajas. Estos resultados condujeron, a la modificación del proceso de síntesis, denominado "*método de impregnación inversa*", donde se ha alterado el orden de agregado de reactivos. Los catalizadores sintetizados de esta manera (PtRu y PtPd) fueron ensayados para reacciones de interés en celdas de combustible, como oxidación de CO, metanol y ácido fórmico. Los resultados obtenidos muestran que estos catalizadores son más activos que los catalizadores comerciales aun cuando los catalizadores comerciales presentan áreas electroactivas mayores. Esto significa que un área de catalizador elevada no necesariamente se traduce en una actividad catalítica alta.

De los resultados mostrados en esta tesis se puede concluir que la presencia del soporte carbonoso con estructura jerárquica juega un papel fundamental en el buen desempeño del catalizador.

ABSTRACT

In conventional fuel cell, the electrodes are made of electrocatalytic nanoparticles supported on commercial porous carbon. This type of support has some restrictions in terms of reactants and products diffusion. The restricted diffusion does not permit to take advantage of the catalytic properties. To improve the catalytic performance, hierarchical porous carbon were synthesized and used as electrocatalyst supports in fuel cells. In hierarchical porous carbon synthesis, SiO₂ spheres of different sizes were used as rigid templates. As a consequence, a support with bimodal porous was obtained (HPC – Hierarchical porous carbon, macro/mesoporous combination). The support characterization was made by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, FIB-SEM, and TEM. A differential capacity of 130 Fg⁻¹ was obtained, indicating a high electroactive surface area. The HPC was used to support metallic nanoparticles (Ag and Pt), using layer by layer self-assembly technique with the polyelectrolyte PDADMAC. Platinum nanoparticles were obtained by galvanic replacement reaction, using silver nanoparticles as sacrificial templates. The catalysts obtained by this alternative method show electrocatalytic activity toward methanol electro-oxidation, and might be used as strategy to reduce Pt quantity. The catalysts may be assembly in the site of interest with the desire charge, taking into account that PDADMAC is assembled preferentially over not activated carbon surfaces.

Additionally, the HPC were used as support of PtRu, and PtPd nanoparticles. The catalysts synthesized by reduction of metal salt with formic acid show acceptable current densities. However, the mass activity was low. For that reason, the synthetic method was modified changing the sequence at which the reactants are added. The metallic precursors are added initially, allowing their diffusion into the carbonaceous matrix, then the reducing agent is added (inverse impregnation method). The catalysts obtained by this method were studied with reactions of interest in fuel cells, such as CO, methanol, and formic acid oxidation. The results obtained show that these catalysts are more active than commercial catalysts, even when the commercial catalysts present higher electroactive areas. This means that a high electroactive area cannot be related directly with a high catalytic activity. The carbonaceous support with hierarchical structure plays a key role in the catalyst performance. The catalytic activity improvement is due to an enhanced reactants and products diffusion, allowing the access to the whole catalyst.

INDICE DE CONTENIDO

1	CAPÍTULO I	1
	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1	INTRODUCCIÓN	1
1.2	JUSTIFICACIÓN	8
1.3	OBJETIVOS	10
1.3.1	<i>Objetivo general</i>	10
1.3.2	<i>Objetivos específicos</i>	10
2	CAPÍTULO II	12
	MARCO TEÓRICO	12
2.1	TIPOS DE CELDAS	12
2.2	CELIDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFCs)	14
2.3	CARBONES POROSOS COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA ÁNODOS EN DMFC	17
2.3.1	<i>Requerimientos del soporte</i>	17
2.3.2	<i>Carbones con meso / macroporosos ordenados</i>	18
2.3.3	<i>Oxidación de metanol sobre catalizadores soportados en carbón</i>	20
2.3.4	<i>Aleaciones de Pt-Ru</i>	22
2.4	CATALIZADORES DE PTPD - APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FÓRMICO DIRECTO.	23
	CAPÍTULO III	26
3	TÉCNICAS NO CONVENCIONALES	26
3.1	FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	26
3.1.1	<i>Modelo complejo de la capacitancia</i>	31
3.2	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X	33
3.3	ESPECTROMETRÍA DIFERENCIAL DE MASAS ELECTROQUÍMICA (DEMS)	36
3.3.1	<i>Análisis cuantitativo por Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)</i>	37
3.4	AUTOENSAMBLADOS CAPA POR CAPA	37
	CAPÍTULO IV	40
4	MÉTODOS, EQUIPOS Y MATERIALES	40
4.1	SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS UTILIZANDO COMO MOLDE NANOESEFERAS DE SÍLICE	40
4.1.1	<i>Síntesis de nanopartículas de sílice</i>	40
4.1.2	<i>Síntesis de carbones porosos jerárquicos y carbones porosos</i>	41
4.1.2.1	Carbones porosos jerárquicos (HPC)	41
4.1.2.2	Carbones porosos (PC)	41

4.1.3	<i>Preparación de las tintas utilizadas en la caracterización electroquímica de los sistemas estudiados.</i>	42
4.1.4	<i>Medidas electroquímicas, Celda convencional de tres electrodos.</i>	42
4.1.5	<i>Caracterización electroquímica de los carbones porosos (HPC)</i>	43
4.1.5.1	Caracterización electroquímica en diferentes concentraciones de electrolito soporte.	43
4.1.5.2	Caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica.	44
4.1.5.3	Determinación del coeficiente de difusión del ferrocianuro de potasio en electrodos de carbón	44
4.1.5.3.1	Cronocoulometría del ferrocianuro de potasio en carbono vítreo.	44
4.1.5.3.2	Cronocoulometría del ferrocianuro de potasio en electrodo de HPC-400.	44
4.1.5.4	Determinación de áreas electroquímicamente activas por adsorción de quinona	45
4.1.5.4.1	Determinación de áreas electroquímicamente activas por adsorción de quinona en carbono vítreo	45
4.1.5.4.2	Determinación del área electroquímicamente activa del carbón poroso jerárquico por adsorción de quinona:	46
4.1.6	<i>Determinación de los estados de oxidación de los carbones porosos jerárquicos HPC (300, 400, 500nm) por XPS.</i>	46
4.2	ESTRATEGIAS PARA LA INCORPORACIÓN DE CATALIZADORES EN EL CARBÓN POROSO JERÁRQUICO (HPC)	47
4.2.1	<i>Autoensamblado capa por capa.</i>	47
4.2.1.1	Síntesis de Nanopartículas de Plata	47
4.2.1.2	Caracterización electroquímica de las NP Ag-Tyr y Reemplazo galvánico por Pt	47
4.2.2	<i>Síntesis de nanopartículas de platino utilizando un polímero redox.</i>	48
4.2.3	<i>Ensamble de nanopartículas sobre el HPC-500</i>	48
4.2.3.1	Ensamblado de NP de Ag-Tyr sobre el HPC-500- reemplazo galvánico por Pt.	48
4.2.3.2	Ensamble de nanopartículas de Pt-PEDOT-PSS sobre el HPC-500	49
4.2.4	<i>Impregnación de carbones porosos (HPC) por el método del ácido fórmico</i>	49
4.2.4.1	Impregnación directa.	49
4.2.4.2	Impregnación inversa	50
4.3	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES HPCs PTPd	50
4.4	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	51
4.5	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR DEMS. STRIPPING DE CO Y ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL	51
5	CAPÍTULO V	56
	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS	56
5.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NP DE SiO₂	56
5.2	SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS	57
5.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SOPORTE (HPC-400)	64
5.3.1	<i>Caracterización electroquímica del carbón HPC-400, en diferentes concentraciones de electrolito soporte.</i>	65
5.3.1.1	Voltamperometrías cíclicas en H ₂ SO ₄ 1M	66

5.3.1.2	Voltamperometrías cíclicas en diferentes concentraciones de KCl.....	70
5.3.2	<i>Caracterización electroquímica del carbón Vulcan XC-72, en diferentes concentraciones de electrolito soporte.</i>	72
5.3.2.1	Determinación de la Capacidad por Cronoculometría en KCl.....	74
5.3.2.2	Determinación de la capacitancia por espectroscopia de impedancia electroquímica.	75
5.3.2.3	Medidas cronoculometricas de Ferrocianuro de Potasio en electrodos de carbón	78
5.3.2.4	Determinación del área accesible bajo condiciones de restricción por transporte de masa en HPC-400- Medidas cronoculometricas de Ferrocianuro de Potasio.....	80
5.3.3	<i>Determinación de áreas electroquímicamente activas por adsorción de quinona en carbono vítreo.</i> 82	
5.3.3.1	Determinación del área electroquímicamente activa por adsorción de quinona en el HPC-400	83
CAPÍTULO VI.		90
6	AUTOENSAMBLADOS CAPA POR CAPA.....	90
6.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y REEMPLAZO GALVÁNICO POR PLATINO.....	90
6.1.1	<i>Autoensamblados capa por capa</i>	94
6.1.2	<i>Autoensamblado capa por capa. Ensamble de nanopartículas de plata - reemplazo galvánico por Platino – Caracterización electroquímica</i>	96
6.1.2.1	Caracterización por DEMS del catalizador HPC-500-AgPt. Stripping de CO, electro-oxidación de metanol	98
6.2	ENSAMBLADO DE NP DE PT-PEDOT-PSS	100
6.2.1	<i>Ensamble de nanopartículas de Pt-PEDOT-PSS – Caracterización Electroquímica</i>	101
7	CAPÍTULO VII.	106
CATALIZADORES DE PTRU, SOPORTADOS EN CARBÓN.....		106
7.1	CATALIZADORES DE PTRU OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN DIRECTA	107
7.1.1	<i>Síntesis y Caracterización de los catalizadores HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu, y el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu.</i> 107	
7.1.2	<i>Caracterización electroquímica, stripping de CO, electro-oxidación de metanol, a 25°C...</i> 111	
7.1.3	<i>Caracterización electroquímica, “stripping” de CO, electro-oxidación de metanol, a 60°C</i> 116	
7.2	CATALIZADORES DE PTRU SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN INVERSA	121
7.2.1	<i>Síntesis y caracterización Catalizadores HPC-X-PtRu</i>	121
7.2.2	<i>Formación de películas</i>	126
7.2.3	<i>Caracterización por DEMS. Stripping de CO, electro-oxidación de Metanol, a 25°C</i>	127
7.2.4	<i>Caracterización por DEMS. Stripping de CO, electro-oxidación de Metanol, a 60°C</i>	133
7.3	CATALIZADORES DE PTRU SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN INVERSA, SOPORTADO SOBRE PC-400	139
CAPÍTULO VIII.		144

8	CATALIZADORES DE PTPD, SOPORTADOS EN CARBÓN	144
8.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE PTPD SOPORTADOS EN HPC.....	145
8.2	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES HPC-PTPD	148
8.3	PTPD COMO CÁTODO - REDUCCIÓN DE OXIGENO, CATALIZADORES TOLERANTES AL METANOL	154
9	CONCLUSIONES	160
	REFERENCIAS	166

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Celda de combustible de electrolito polimérico con un diseño convencional GDE.....	14
Figura 2. Molde de Nanopartículas de oxido de silicio.	19
Figura 3. Secuencias propuestas para la oxidación de metanol en electro catalizadores basados en Pt ⁶⁷	20
Figura 4. Mecanismo para la electro-oxidación de metanol sobre electrodos de Pt, (Modificado de referencia 23).	22
Figura 5. Espectros de impedancia básicos y sus correspondientes circuitos equivalente (De acuerdo con R. D. Armstrong y colaboradores) ¹⁰¹	29
Figura 6. Circuito eléctrico equivalente sencillo.....	29
Figura 7. Respuesta esquemática de impedancia electroquímica representada en un diagrama Nysquist. Para sistemas con transferencia de carga simple bajo control difusional ¹⁰⁶	30
Figura 8. Circuito equivalente de Randles. W es la impedancia de Warburg ^{101,103}	31
Figura 9. Energía de ionización relativa de la sección transversal y energías de ionización para hierro y uranio. (Líneas largas: son proporcionales a la sección transversal de ionización, caen por debajo del nivel de fermi y son proporcionales a la energía de ionización). ¹⁰⁹	34
Figura 10. Diagrama del proceso fotoeléctrico (arriba) y el proceso Auger (abajo).	35
Figura 11: Autoensamblado capa-por-capas de polielectrolitos. ¹¹⁶	38
Figura 12. Espectrómetro de masas acoplado a la celda electroquímica, para la caracterización superficial de los catalizadores sintetizados. Equipo utilizado en las estancias en la Universidad de La Laguna.....	52
Figura 13. Esquema del equipo utilizado durante los experimentos de DEMS.....	52
Figura 14. Fotografía de una celda de tres electrodos acopladas al Espectrofotómetro de masas.....	53
Figura 15. Configuración del electrodo de trabajo utilizado en el DEMS	54
Figura 16. Der. Grafico distribución de tamaño de las Nanoesferas de SiO ₂ de 400 nm de diámetro, determinado por dispersión de luz dinámica. Izq. Imagen SEM de las nanopartículas de SiO ₂	57

Figura 17. Imagen de HR-TEM del carbón obtenido por eliminación del molde de sílice antes de la pirolisis de la resina (PC-400). Inserto, imagen HR-TEM de alta magnificación en el que se muestra la nanoestructura de la pared del poro.	58
Figura 18. <i>Principal</i> , imagen HR-TEM del carbon macroporoso obtenido por pirolisis de RF en presencia del molde de silica (HPC-400), seguida por la eliminación del molde. Inserto, alta magnificación mostrando la nanoestructura de la pared del poro.	59
Figura 19. Imágenes del carbón obtenido sin la utilización del molde. Imagen de la Izq. resina antes de la carbonización; Der. Carbón obtenido después de la carbonización.	60
Figura 20. Imagen HR-TEM del carbon obtenido por pirolisis de RF en ausencia del molde de silica	61
Figura 21. Imagen SEM del carbon obtenido utilizando SDS en la formación del opalo de SiO ₂ previo a la impregnación	62
Figura 22. Isotermas de adsorción (lleno) y desorción (sin llenar) de nitrógeno para los carbones sintetizados. B) Las curvas de distribución de tamaño de poro, fueron calculadas de la rama de la isoterma de adsorción de nitrógeno por el método de BJH	63
Figura 23. Voltamperograma cíclico en H ₂ SO ₄ 1 M, 5 mV/s del carbón poroso obtenido por pirolisis de RF en presencia del molde de sílice (línea negra) y en ausencia de este molde (línea azul); Corriente expresada en Fg ⁻¹	65
Figura 24. CVs del carbón HPC-400 en H ₂ SO ₄ 1 M a diferentes velocidades de barrido	66
Figura 25. Espectros XPS para C 1s A) HPC 300; B) HPC-400; C) HPC-500. O 1s D) 300; E) HPC-400; F) HPC-500.....	70
Figura 26. Voltamperometrías cíclicas del carbón HPC-400 en KCl 1M a diferentes velocidades de barrido.....	70
Figura 27. Voltamperometrías cíclicas del carbón HPC-400 en KCl 0,1M (A) KCl 0,01M (B) a diferentes velocidades de barrido.....	71
Figura 28. A. Grafico de la capacidad vs la velocidad de barrido para diferentes concentraciones de KCl 1M ●, KCl 0,1M▲, KCl 0,01M▼, y H ₂ SO ₄ 1M ■. B Grafico de la capacidad relativa vs la velocidad de barrido para cada sistema. El valor de 100% fue tomado como referencia a 10 mVs ⁻¹	72
Figura 29. Voltamperometrías cíclicas del carbón Vulcan XC-72 en H ₂ SO ₄ 1 M (A), KCl 1 M (B), KCl 0,1 M (C) KCl 0,01 M (D) a diferentes velocidades de barrido.....	73
Figura 30. Representación de Cottrell, para la cronoculometría del HPC-400 en KCl 0,1 M, a 0,6 V, 600 seg.....	75
Figura 31. Modelo propuesto para el ajuste de los datos de impedancia	76

Figura 32. Grafico de Nyquist para el HPC-400 entre 0,1 mHz y 10 kHz a 0.65 V _{RHE} in 1 M H ₂ SO ₄	76
Figura 33. (A) Evolución de la parte real de la capacitancia vs frecuencia (B) Evolución de la parte imaginaria de la capacitancia vs. frecuencia	77
Figura 34. Representación de Cottrell para las cronoculometrías (disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro) a diferentes concentraciones de ferrocianuro de potasio: 1 mM (negra), 0,1 mM (roja), 0,01 mM (azul), y en ausencia de ferrocianuro de potasio (verde). Pulso de de cero a 0,6 V, duración= 300 seg.....	79
Figura 35. Representación de Cottrell para las cronoculometrías en el HPC-400 a diferentes concentraciones de ferrocianuro de potasio, 1 mM M (negra), 0,1 mM (roja), 0,01 mM (azul) y en ausencia de ferrocianuro de potasio (verde), a 0,6 V vs Ag/AgCl, 600 seg.....	81
Figura 36. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre carbono vítreo (d = 3 mm), en H ₂ SO ₄ 1 M, t _{ad} = 20min, 20 mVs ⁻¹	82
Figura 37. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre carbono vítreo (d = 7 mm), en H ₂ SO ₄ 1M, t _{ad} = 30 min, 20 mVs ⁻¹	83
Figura 38. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre HPC-400 en H ₂ SO ₄ 1 M, t _{ad} = 4 h, 10 mVs ⁻¹	84
Figura 39. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre HPC-400 en H ₂ SO ₄ 1 M, t _{ad} = 8 días, 10 mVs ⁻¹	85
Figura 40. Espectro UV-vis de las NP Ag-Tyr	91
Figura 41. A) Imagen SEM de NP Ag-Tyr, B) Stripping de Plata, 100 mVs ⁻¹ , H ₂ SO ₄ 1 M	91
Figura 42. Síntesis de nanoesferas de Pt por reemplazo galvánico de nanopartículas de Ag (modificado de referencia 118)	92
Figura 43. A) Imagen SEM reemplazo galvánico de NP Ag-Tyr por Pt, B) Voltamperometría cíclica de NP de Pt obtenidas por reemplazo galvánico, en H ₂ SO ₄ 1 M, 200 mVs ⁻¹	93
Figura 44. Voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre el electrodo de Pt sintetizado por reemplazo galvánico de NP Ag-Tyr, Solución = H ₂ SO ₄ 1 M / CH ₃ OH 1 M, T = 25°C, v =20 mVs ⁻¹	94
Figura 45. Stripping del autoensamblado capa por capa de NP Ag-Tyr/PDAMAC (3 capas), línea negra. Ensamble sobre Carbón vítreo sin activar, línea roja. Ensamble sobre Carbón vítreo activado. Solución = H ₂ SO ₄ 1 M, v = 100 mVs ⁻¹	95
Figura 46. Voltamperometría cíclica del HPC-500-AgPt, En H ₂ SO ₄ 0,5 M, 20mVs ⁻¹	97
Figura 47. Difractograma XRD para el catalizador HPC-500-AgPt.....	98

Figura 52. CV (A) y MSCV (B) para la formación de CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-500-AgPt. Electrolito soporte 0.5 M H ₂ SO ₄ ; E _{ad} = 0.20 V; ν = 2 mV s ⁻¹ T = 25°C.....	99
Figura 53. A) Voltamperometría cíclica para el MPC-500-AgPt en 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ , 25 °C, 2 mV s ⁻¹ (B) Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), (C) Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60).	100
Figura 54. Voltamperometría cíclica del autoensamblado capa por capa de NP PT-PEDOT-PSS/PDADMAC (6 capas), En H ₂ SO ₄ 1 M, 20 mVs ⁻¹	101
Figura 55. Voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre el electrodo autoensamblado capa por capa de NP PT-PEDOT-PSS/PDADMAC (6 capas), H ₂ SO ₄ 1 M / Metanol 1 M, 25 °C, ν : 20 mVs ⁻¹	101
Figura 56. IZQ. STM, DER. AFM, de las NP de Pt-PEDOT-PSS; Soportadas sobre una lamina de oro policristalino.....	102
Figura 57. Voltamperometría cíclica del HPC-500-Pt-PEDOT-PSS, En H ₂ SO ₄ 1 M, ν : 10 mVs ⁻¹	103
Figura 58. Voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre el electrodo HPC-500-Pt-PEDOT-PSS. Solucion = H ₂ SO ₄ 1 M /H ₂ O/ Metanol 1 M. T = 60°C. ν = 10 mVs ⁻¹	104
Figura 59. Difractogramas XRD para los catalizadores HPC-PtRu sintetizados por el método directo.....	109
Figura 60. Espectros XPS para Pt 4f A) HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu; B) HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu; Ru 3p C) HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu D)) HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu	110
Figura 61. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (línea continua), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (línea discontinua) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolito soporte 0,5 M H ₂ SO ₄ ; E _{ad} = 0,20 V; ν = 2 mV s ⁻¹ T = 25°C.....	112
Figura 62. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (A), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (B), línea punteada Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (C), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (D), Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60). ν = 2 mV s ⁻¹ ; 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ , T = 25 °C.....	113
Figura 63. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizador comercial PtRu-Etek (A), línea punteada Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), línea continua corriente Faradámica., Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60) (B). ν = 2 mV s ⁻¹ ; 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25 °C.....	114
Figura 64. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm ² . (B) Corriente expresada como actividad en	

A/g. En los catalizadores de HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (línea negra), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (línea azul), y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea roja) a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25°C.....	115
Figura 65. Cronoamperometrías (A, C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante la electro-oxidación de metanol HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (línea continua), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (línea punteada) (A, B). PtRu/C ETEK (C, D). a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25°C. ..	115
Figura 66. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (línea continua), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (línea discontinua) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolito soporte 0,5 M H ₂ SO ₄ ; E _{ad} = 0,20 V; ν = 2 mV s ⁻¹ T= 60°C.....	116
Figura 67. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (A), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (B), línea punteada Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (C), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (D), Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60). ν = 2 mV s ⁻¹ ; 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60 °C.....	117
Figura 68. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizador comercial PtRu-Etek (A), línea punteada Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), línea continua corriente Faradámica., Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60) (B). ν = 2 mV s ⁻¹ ; 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60 °C.....	118
Figura 69. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm ² . (B) Corriente expresada como actividad en A/g. En los catalizadores de HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (línea negra), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (línea azul), y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea roja) a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60°C.....	119
Figura 70. Cronoamperometrías (A,C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu (línea negra), HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu (línea azul) (A, B). PtRu/C ETEK (C, D). a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60°C. ..	119
Figura 71. Imagen SEM de una Partícula del carbón poroso I (HPC-400)	122
Figura 72. Imágenes SEM de los carbones: Izq. HPC-300; Der. HPC-500	123
Figura 73. Izq. Imagen TEM ampliada mostrando presencia de las NP de catalizador sobre la estructura reticular del carbón obtenido. Der. Imagen con mayor magnificación donde se puede apreciar el tamaño de las NP del catalizador HPC-400-Pt 2%.....	123
Figura 74. Difractogramas XRD para los catalizadores HPC-PtRu sintetizados por el método inverso	124

Figura 75. Espectros XPS para Pt 4f A) HPC-300-PtRu; B) HPC-400-PtRu; C) HPC-500-PtRu Ru 3p D) HPC-300-PtRu; E) HPC-400-PtRu; F) HPC-500-PtRu	125
Figura 76. <i>Principal</i> . Imagen SEM de una sección de la película de HPC-400-Pt/Ru. Inserto, pequeñas estructuras compuestas de fragmentos de carbón observadas en la región periférica del electrodo	127
Figura 77. Stripping de CO para los catalizadores HPCs-PtRu. Impregnación Inversa. $E_{ad} = 0,2 V_{ERH}$, $t_{ad} = 600$ seg, $v = 2$ mVs ⁻¹ ; 0,5 M H ₂ SO ₄	128
Figura 78. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolito soporte 0,5 M H ₂ SO ₄ ; $E_{ad} = 0,20$ V; $t_{ad} = 600$ seg; $v = 2$ mV s ⁻¹	129
Figura 79. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-300-PtRu (A), HPC-400-PtRu (B), HPC-500-PtRu (C), línea punteada Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-300-PtRu (D), HPC-400-PtRu (E), HPC-500-PtRu (F), Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60). $v = 2$ mV s ⁻¹ ; 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ ; T = 25 °C.	130
Figura 80. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm ² . (B) Corriente expresada como actividad en A/g. En los catalizadores de HPC-300-PtRu (línea roja), HPC-400-PtRu (línea negra), HPC-500-PtRu (línea azul) y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea verde) a 0,55 V _{RHE} , 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25°C.	132
Figura 81. Cronoamperometrías (A, C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A, B). PtRu/C ETEK (C, D). a 0,55 V _{RHE} , 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25°C.	133
Figura 82. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO ₂ (<i>m/z</i> 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolito soporte 0,5 M H ₂ SO ₄ ; $E_{ad} = 0,20$ V; $v = 2$ mV s ⁻¹ T= 60°C.....	134
Figura 83. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-300-PtRu (A), HPC-400-PtRu (B), HPC-500-PtRu (C), línea punteada Corriente Iónica CO ₂ (<i>m/z</i> 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-300-PtRu (D), HPC-400-PtRu (E), HPC-500-PtRu (F), Corriente Iónica formiato de metilo (<i>m/z</i> 60). $v = 2$ mV s ⁻¹ , 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60 °C.	135
Figura 84. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm ² . (B) Corriente expresada como actividad en	

A/g. En los catalizadores de HPC-300-PtRu (línea roja), HPC-400-PtRu (línea negra), HPC-500-PtRu (línea azul) y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea verde) a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60°C.	136
Figura 85. Cronoamperometrías (A, C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO ₂ (m/z 44) durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A, B). PtRu/C-ETeK (C, D). a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 60°C.	137
Figura 86. CV para la formación de CO ₂ durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre PC-400-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul). Electrolito soporte 0,5 M H ₂ SO ₄ ; E _{ad} = 0,20 V; v = 2 mV s ⁻¹ T= 25°C.	140
Figura 87. Electro-oxidación de metanol (A) CVs durante la oxidación de metanol, v = 2 mV s ⁻¹ , 0,5 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25 °C (B) Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm ² a 0,55 V _{RHE} ; 0,5 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . T = 25°C. En los catalizadores HPC-400-PtRu (línea azul), PC-400-PtRu (línea negra).	141
Figura 88. Imágenes SEM de: A) HPC-300-PtPd, B) HPC-400-PtPd; C) HPC-500-PtPd y D) HR-SEM HPC-400-PtPd.	145
Figura 89. Difractogramas XRD para los catalizadores HPC-PtPd sintetizados por el método del borohidruro.	146
Figura 90. Espectros XPS para Pt 4f A) HPC-300-PtPd; B) HPC-400-PtPd; C) HPC-500-PtPd Pd 3d D) HPC-300-PtPd; E) HPC-400-PtPd; F) HPC-500-PtPd.	147
Figura 91. Stripping de CO para el catalizador PtPd-Etek. E _{ad} = 0,2 V _{ERH} , t _{ad} = 10 min 2 mVs ⁻¹ , 0,5 M H ₂ SO ₄	149
Figura 92. Stripping de CO para los catalizadores MPCs-PtPd. E _{ad} = 0,2 V _{ERH} , t _{ad} = 10 min 20 mV/s, 0,5 M H ₂ SO ₄	150
Figura 93. Voltamperometría cíclica para la oxidación de ácido fórmico 0,5 M para los catalizadores MPCs-PtPd. 20 mVs ⁻¹ ; 0,5 M H ₂ SO ₄	151
Figura 94. Cronoamperometrías para la oxidación de Ácido fórmico 0,5 M a 0,55 V _{RHE} ; H ₂ SO ₄ 0,5 M; t= 600 s. T = 25°C.	153
Figura 95. Cronoamperometrías expresadas como actividad por unidad de masa para los catalizadores HPC-PtPd y el Catalizador comercial a 0,55 V _{RHE} en 0,5 M HCOOH + 0,5 M H ₂ SO ₄ , 25 °C.	153
Figura 96. CV metanol 0,5 M para los catalizadores HPCs-PtPd, HPC-300-PtPd (línea fina), HPC-400-PtPd (línea gruesa) y HPC-500-PtPd (línea discontinua). v = 20mVs ⁻¹ ; 0,5 M H ₂ SO ₄	155

Figura 97. Cronoamperometría a $0.55 V_{RHE}$. Durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea roja) y HPC-500-PtRu (línea verde), PtPd/C ETEK (línea azul). $0.5 M CH_3OH / 0.5 M H_2SO_4$. $T = 25^\circ C$ 156

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de las diferentes celdas de combustible ³²	13
Tabla 2. Comparación de los diseños de ánodos alternativos y convencionales, empleados en DMFC.	16
Tabla 3. Concentraciones requeridas para la síntesis de nanopartículas de SiO ₂ de diferentes tamaños. Solución 1: TEOS en etanol absoluto, Solución 2: H ₂ O + NH ₄ OH en etanol absoluto	41
Tabla 4. Nomenclatura asignada a los carbones obtenidos utilizando moldes de SiO ₂ , HPC hace referencia al carbón poroso jerárquico (de sus siglas en inglés " <i>Hierarchical porous carbon</i> "), PC hace referencia a carbón poroso (de sus siglas en inglés " <i>Porous carbon</i> ")	42
Tabla 5. Parámetros estructurales de los carbones porosos jerárquicos, obtenidos de las medidas de isothermas de adsorción desorción de nitrógeno	64
Tabla 6. Capacidades diferenciales para diferentes electrolitos soporte, y diferentes concentraciones de KCl.	67
Tabla 7. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el C 1s y el O 1s	69
Tabla 8. Capacidades diferenciales para el carbón Vulcan XC-72 para diferentes electrolitos soporte, y diferentes concentraciones de KCl.	74
Tabla 9. Resumen de los valores obtenidos en los experimentos de cronoculometría del Ferrocianuro de Potasio sobre el electrodo de carbono vítreo.....	79
Tabla 10. Resumen de los valores obtenidos en los experimentos de cronoculometría de Ferrocianuro de Potasio en el electrodo de HPC-400	81
Tabla 11. Resumen de las principales características morfológicas y físicas de los catalizador HPC-Dir-PtRu	108
Tabla 12. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el Ru 3p y el Pt 4f.....	110
Tabla 13. Datos Voltametrías cíclicas a 2 mVs ⁻¹ y cronoamperometrías en metanol a 0,55 mV, 600 seg (CH ₃ OH 0,5 M / H ₂ SO ₄ 0,5 M)	120
Tabla 14. Resumen de las principales características morfológicas y físicas de los catalizador HPC-PtRu.....	124
Tabla 15. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el Ru 3p y el Pt 4f para los catalizadores HPC-300-PtRu; HPC-400-PtRu; HPC-500-PtRu	126
Tabla 16. Datos Voltametrías cíclicas a 2 mVs ⁻¹ y cronoamperometrías en metanol a 0,55 mV, 600 seg (CH ₃ OH 0,5 M / H ₂ SO ₄ 0,5 M)	138

Tabla 17. Resumen de las principales características morfológicas y físicas de los catalizador HPC-PtPd.....	146
Tabla 18. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el Pd 5d y el Pt 4f para los catalizadores HPC-300-PtPd; HPC-400-PtPd; HPC-500-PtPd.	148
Tabla 19. Caracterización electroquímica de los catalizadores, obtenidos en estado estacionario después de 600 seg. (0,55 V _{RHE} ; 25 °C).....	157

GLOSARIO

Abreviación	Significado
ϕ :	Ángulo de fase
A:	Área
AC:	Corriente alterna
AFC:	Celdas de Combustible Alcalinas
AFM:	Microscopía de Fuerza Atómica
BE:	Energía de enlace del orbital atómico
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH:	Barrett-Joyner-Halenda
C:	Capacitancia
C_D :	Capacidad de la doble capa eléctrica
C_d :	Capacidad diferencial
CV:	Voltamperogramas cíclicos
CVMS:	Voltamperogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa
DEFC:	Celdas de Etanol Directo
DLS:	dispersión de luz dinámica (dynamic light scattering)
DEMS:	Espectrometría Diferencial de Masas Electroquímica
DMFC:	Celdas de Combustible de Metanol Directo
E :	Potencial
EDX:	Energía dispersiva de rayos X
EFC:	Elemento de fase constante
EIS:	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
f_0 :	Máxima energía de disipación
F:	Constante de Faraday 96487 C
GDL:	Capa Difusora del Gas
$h\nu$:	Energía del fotón
HPC:	Carbones porosos jerárquicos
HRTEM:	Microscopía por transmisión de electrones de alta resolución
IR:	Espectroscopia infrarroja
k^{CO_2} :	Constante de celda
L:	Inductancia
MCFC:	Celda de Combustible de Carbonato Fundido
MEA:	Ensamble electrodo membrana

MeOH:	Metanol
N:	Numero de electrones
NQ:	2-hidroxi-1,4-naftoquinona
NP Ag-Tyr:	Nanopartículas de Plata con capping de tirosina
PAFC:	Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico
PC:	Carbones porosos
PDADMAC:	Cloruro de polidimetil amonio
PEDOT-PSS:	Poli (3,4-etilendioxitiofeno) poli (estirenosulfonato)
PEMFC:	Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico
Pt (pc):	Platino Policristalino
Q_f^T:	Carga faradámica
R:	Resistencia
R_E:	Resistencia óhmica
R_p:	Resistencia de polarización
R_{TC}:	Resistencia a la transferencia de carga
SDS:	Dodecil sulfato de sodio
SEM:	Microscopio Electrónico de Barrido
SOFC:	Celdas de Combustible de Oxido Solido
STM:	Microscopio de efecto túnel
τ_0:	Constante de tiempo de relajación del supercapacitor
T:	Línea de transmisión
TEOS:	Tetraetoxisilano
XPS:	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x
XRD:	Difracción de rayos X
W:	Elemento de Warburg
ω:	Frecuencia
Z:	Impedancia
Z'':	Impedancia imaginaria
Z':	Impedancia real

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

En la actualidad, aproximadamente el 80% del consumo energético mundial es obtenido a partir de la combustión de los llamados combustibles fósiles (Petróleo, carbón, gas natural). Los principales focos de contaminación por el uso de estos combustibles se encuentran en el sector transporte y la industria en general. La utilización de estos combustibles tiene entre las desventajas más importantes:

1. La combustión de carbón, petróleo y gas natural, genera una alta emisión de gases de efecto invernadero como: el dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos, siendo el dióxido de carbono el de mayor relevancia. El cual contribuye paulatinamente al aumento de la temperatura, y como consecuencia se incrementa el fenómeno de calentamiento global.
2. Las reservas de combustibles fósiles se agotan con una tasa cada vez más rápida.

Teniendo en cuenta estos factores, se están buscando nuevas alternativas energéticas que disminuyan la emisión de gases contaminantes, entre una de estas alternativas tecnológicas y amigables con el ambiente se encuentran las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos que permiten la conversión de la energía química de una sustancia en energía eléctrica y calor, mediante un proceso electroquímico¹. Dentro de las celdas de combustible de baja temperatura se encuentran; las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico

(PEMFC), celdas de combustible de metanol directo (DMFC), y las celdas de etanol directo (DEFC)².

Las celdas de combustible poseen eficiencias muy elevadas con respecto a las fuentes tradicionales de generación de energía eléctrica. En los procesos convencionales, la energía química del combustible se transforma en primer lugar en la energía térmica de un fluido, posteriormente en energía mecánica de un eje (turbina o motor) y finalmente en energía eléctrica, mientras que en las celdas se pasa directamente de energía química a energía eléctrica sin las conversiones intermedias de energía térmica o mecánica, fenómeno que las hace interesantes como una fuente de energía "limpia". Además, el combustible y el oxidante no reaccionan en un proceso rápido de combustión, sino que reaccionan por etapas en electrodos separados (un cátodo y un ánodo). Un electrolito separa los dos electrodos y la velocidad de reacción queda limitada por el tiempo en que tardan las especies en difundir. Otro factor importante que se deriva de lo anterior es que las celdas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot³, alcanzando rendimientos superiores a los procesos convencionales. En unidades comerciales que operan a bajas corrientes se pueden alcanzar eficiencias de más del 50%. Otra característica es que las eficiencias en las celdas de combustible son especialmente altas a pequeña escala, esto las hace ideales para su empleo en dispositivos portátiles. Por esta razón tienen el potencial de reemplazar las baterías, cuya energía es limitada por la cantidad de reactivos almacenados⁴.

Dentro de esta tecnología emergente se abren diversas ramas de estudio que buscan mejorar el desempeño de estos dispositivos. En la actualidad se está trabajando en el desarrollo de membranas poliméricas, así como en mejorar el diseño de catalizadores anódicos y catódicos. En las celdas de baja temperatura como las mencionadas previamente, se presenta el inconveniente de que los materiales electrocatalíticos útiles para ser utilizados en el proceso de electro-oxidación de metanol en medio ácido son muy limitados. En el caso particular de DMFCs se utiliza principalmente platino y aleaciones de platino con otros metales, tales como: PtRu, PtOs, PtSn, PtW, PtMo. Entre ellos, las aleaciones de PtRu son las que mejores resultados han presentado^{5,6}



La utilización de Pt puro como catalizador presenta el inconveniente de que el CO (intermediario en la electro-oxidación de metanol) es adsorbido en los mismos sitios activos que se necesitan para la reacción de oxidación de metanol, esto genera una disminución en la cinética, porque el mismo solo es eliminado a elevados sobrepotenciales y, por lo tanto, la superficie es bloqueada por el CO adsorbido. En Pt puro⁷ la reacción de oxidación en la superficie de este metal incluye varios pasos: 1) Adsorción de metanol; 2) activación del enlace C-H (disociación del metanol) 3) adsorción de agua; 4) activación del agua; 5) oxidación del CO. Para la oxidación del CO adsorbido en la superficie del Pt es necesario que se dé la formación del hidroxilo superficial (M-OH) por activación del agua. Esto requiere de elevados sobrepotenciales, lo cual limita la utilización de Pt puro⁷.

Cuando el Pt está aleado con un segundo metal, como por ejemplo Ru, la velocidad de la reacción aumenta considerablemente⁸. Esto tiene que ver con el mecanismo de oxidación del metanol considerado arriba. Un segundo metal, como por ejemplo Ru, más fácilmente oxidable que Pt, puede proveer de especies oxigenadas a más bajos potenciales, lo que permite la oxidación del CO adsorbido y la reactivación de la superficie⁹.

Un punto muy importante a tener en cuenta es que la actividad del catalizador aumenta cuando se incrementa su área superficial activa¹⁰ lo que, además de la composición, estructura y el grado de aleación de material catalítico, en el caso de nanopartículas dispersas sobre un soporte, la actividad catalítica es fuertemente dependiente del tamaño de las mismas y de su dispersión. Por esta razón, como soporte se emplean sustratos de elevada área superficial, buscando buenas dispersiones, pequeños tamaños de partículas y estabilidad de las mismas. Por ejemplo, cuando los catalizadores soportados son comparados con los catalizadores masivos, los soportados muestran mayor actividad y estabilidad.

Generalmente se utilizan como soporte nanopartículas de carbón, porque son relativamente estables tanto en medio ácido como en medio básico, presentan buena conductividad eléctrica y un área superficial específica elevada². Las características físicas y químicas de los materiales carbonosos tienen una influencia marcada en el metal soportado (tamaño de nanopartícula, morfología, grado de aleación, estabilidad y dispersión)². El soporte carbonoso también puede afectar el desempeño del catalizador en la celda de combustible, restringiendo en mayor o menor medida el transporte de masa, la conductividad electrónica en la capa catalítica, el área

electroquímicamente activa y la estabilidad de la nanopartícula durante la operación de la celda¹¹. Por todas estas razones es muy importante la optimización de los soportes carbonosos.

Para obtener un catalizador activo frente a una determinada reacción, es necesario seleccionar cuidadosamente algunas características del soporte, tales como el área específica superficial, la morfología, porosidad, estabilidad frente a la corrosión, conductividad eléctrica, presencia de grupos funcionales superficiales², etc. Se utilizan diversos tipos de materiales carbonosos como por ejemplo carbón grafitizado¹², carbón dopado con nitrógeno en la capa grafitica¹³, carbón mesoporoso¹⁴ y nanotubos de carbón¹⁵. Sin embargo, el material más ampliamente utilizado es el negro de carbono conocido como Vulcan XC-72, este material posee un área superficial elevada ($230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)² ya que consiste en nanopartículas de carbón de entre 30 y 60 nm de diámetro. Es necesario tener en cuenta que la preparación de catalizadores soportados sobre Vulcan XC-72 es afectada por la distribución y tamaño de poro, así como también por el número de grupos funcionales en la superficie del carbón^{16,17,18,19,20}. Por ejemplo, en el proceso convencional de impregnación (deposición del metal sobre el soporte)²¹, una porción de las nanopartículas metálicas crecen en el interior de los microporos del Vulcan XC-72. Las partículas ancladas en el interior de los microporos tienen muy poca o ninguna actividad electroquímica, esto es debido a restricciones en la difusión de los reactivos que no permiten el acceso a estos sitios. Esta es una de las razones de por qué algunos catalizadores preparados con este método presentan bajas actividades, aun cuando la carga catalítica (entendida como la relación en masas de metal/carbón) es elevada. Cuando el tamaño de partícula es más grande que el tamaño del microporo, no hay bloqueo de los microporos. Anderson y colaboradores¹⁷ compararon dos métodos de síntesis de nanopartículas de Pt, el método de impregnación y el método coloidal. El método coloidal consiste en disolver el precursor metálico, el agente reductor y un estabilizante en una fase continua o en un dispersante. El dispersante puede cumplir las dos funciones, ser tanto agente reductor como estabilizante²². En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los precursores metálicos, del agente reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Los resultados mostraron que con el método coloidal se obtenía una saturación de Pt a un 10 wt% de carga metálica mientras que, con el

método de impregnación fue del 10 al 40 wt% indicando un crecimiento de partículas en el interior de los microporos.

Además de lo anterior, el contacto entre las nanopartículas metálicas y el nafión en la capa catalítica del ensamble electrodo-membrana (MEAs), también se ve afectado por el tamaño de poro y la distribución de la partícula de carbón usada como soporte. El ionómero de nafión tiene un tamaño de micela $> 40 \text{ nm}^{16}$. Por lo tanto las nanopartículas que están ancladas en poros menores a 40 nm no tienen acceso al nafión, y por lo tanto no contribuyen a la actividad electroquímica.

La actividad del catalizador depende del área específica superficial del carbón, pero además depende en mayor grado del área electroquímicamente activa accesible. Un estudio realizado por Rao y colaboradores¹⁹ sobre el efecto de la porosidad en la actividad específica de catalizadores de Pt-Ru/C para la oxidación de metanol, mostró que cuando aumenta la cantidad de poros con un tamaño inferior a los 20 nm , las partículas que crecen en el interior de estos poros tienen un contacto pobre con las micelas de Nafión®, que se traduce, en un bajo desempeño del catalizador.

En el diseño de ánodos para DMFC se están empezando a utilizar los carbones mesoporosos como soporte de los catalizadores metálicos²³. Un ánodo requiere una zona de reacción de tres fases en escala nanométrica, dado que la reacción electroquímica ocurre en la superficie de la nanopartícula metálica, e involucra el transporte de protones (a través de la membrana) y electrones. Además de esto, necesita un transporte eficiente de reactivos en fase líquida (CH_3OH , H_2O) y productos en fase gaseosa (CO_2). La presencia de microporos ($< 2 \text{ nm}$) en soportes carbonosos (como por ejemplo el Vulcan XC-72), afecta el buen aprovechamiento del catalizador, debido a que no hay un buen transporte de masa de reactivos y productos. Cuando los macroporos son más grandes de 50 nm , el área superficial se ve disminuida y a su vez hay un aumento de la resistencia eléctrica²³. Los carbones mesoporosos ($2\text{-}50 \text{ nm}$) son atractivos para ser utilizados como soporte de catalizadores y tienen el potencial para incrementar la dispersión del catalizador. La elevada actividad de estos catalizadores no solo se debe a la gran área superficial y los volúmenes grandes de poro, los cuales favorecen el grado de dispersión del catalizador, sino que también tienen un sistema de poros interconectados que permiten un transporte eficiente de reactivos y productos.

Para la optimización del catalizador es necesario, por lo tanto, utilizar soportes carbonosos dotados de una elevada área superficial, que se logra por la inclusión de niveles de porosidad en el interior de la estructura carbonosa, como microporos, mesoporos y macroporos. Los micro y mesoporos contribuyen en gran medida al aumento del área superficial de la estructura aportando sitios de fijación para las nanopartículas catalíticas; los macroporos, si bien no contribuyen al aumento del área superficial, pueden mejorar las condiciones de transporte de masa al interior del carbón²⁴, permitiendo el acceso a todos los sitios catalíticos tanto de reactivos como productos. Se ha propuesto que un soporte carbonoso con un sistema de poros interconectados puede mejorar las condiciones de difusión de reactivos y productos, generando un aumento del desempeño del catalizador en celdas de combustible^{25,26}



1.2 Justificación

Los catalizadores comerciales para celdas de combustible de metanol directo (DMFC) consisten en nanopartículas metálicas de PtRu soportadas sobre Vulcan XC-72, las características de este soporte hacen que el catalizador este bien disperso, logrando un área superficial elevada, pero este hecho no se ve reflejado en el desempeño del catalizador para la electro-oxidación de metanol, debido a que se obtienen densidades de corriente bajas, así como también bajas actividades por unidad de masa. Las bajas densidades de corriente son atribuidas a los efectos de difusión que tienen lugar en el entorno de la partícula catalítica, provocando una baja concentración local de metanol. Adicionalmente, durante la electro-oxidación de metanol se generan subproductos de reacción como el ácido fórmico y el formaldehído, los cuales tienen la posibilidad de competir con el metanol por los sitios de adsorción²⁷. A pesar de las bajas densidades de corriente, las películas finas y compactas tienen la ventaja que pueden generar conversiones elevadas para la electro-oxidación de metanol a CO₂ (cerca del 100% para PtRu/C E-TEK), obteniéndose un buen aprovechamiento del combustible.

Con el objetivo de mejorar el desempeño del catalizador (nanopartículas de PtRu entre 3 y 5 nm) frente a la oxidación de metanol en medio ácido, se pueden utilizar soportes jerárquicos de carbono. Cuando se habla de estructura jerárquica se refiere a la distribución multimodal de poros (combinación de meso/macroporos). Se ha propuesto que en un sistema optimizado, esta estructura mejora las condiciones de transporte de masa al interior de la estructura carbonosa, donde los macroporos funcionan como canales que permiten la difusión tanto de reactivos en fase líquida, como de productos en fase gaseosa; y los mesoporos contribuyen a la difusión e incrementan el área superficial del carbono, proporcionando mayor cantidad de sitios de anclaje para el catalizador².

Sin embargo, una correcta comparación entre distintos sistemas es difícil, debido a que, en general, se altera más de una variable simultáneamente (por ejemplo el método de síntesis, el tamaño de nanopartículas, etc.). Por esta razón, la mejor forma de observar el papel que juegan los soportes jerárquicos en el desempeño del catalizador es por comparación con otro soporte de carbón, donde el centro catalítico es similar y solo difieren en la variable de análisis, por ejemplo: ausencia/presencia de mesoporosidad.

Una forma diferente, y por lo tanto complementaria, de evaluar el rol de la estructura macro-mesoporosa del soporte en electrocatálisis, sería realizar la misma comparación (estructura macro-mesoporosa vs soporte tradicional), pero cambiando el centro catalítico y experimentando con alguna reacción distinta (por ejemplo electro-oxidación de ácido fórmico sobre PtPd) para evaluar luego el desempeño relativo del conjunto de sistemas. La comparación de catalizadores distintos que solo tienen en común el soporte, con un sistema similar pero con distinto soporte, permitiría corroborar el papel que juega la estructura del mismo en el desempeño del catalizador. Sin embargo, llevar adelante estas comparaciones requiere afrontar y solucionar una cantidad importante de desafíos. Se deben obtener soportes con estructura reproducible, y luego se deben modificar con el catalizador apropiado al tipo de reacción que se estudiará en cada caso. Además, los catalizadores así obtenidos deben tener sus características esenciales similares (composición, tamaño de partícula, carga relativa de metal, etc.) a aquel con el que se pretende comparar.

Existe un detalle adicional que debe ser considerado. Los soportes de carbón a comparar son radicalmente distintos. Mientras que la síntesis de los catalizadores soportados sobre nanopartículas de carbón (por ejemplo sobre Vulcan XC-72) afronta un proceso de reducción de metal (por ej. Pt) en la interface liquido-sólido del exterior de las nanopartículas de carbón, en el caso de un catalizador mesoporoso el mismo proceso debe transcurrir en el interior de una macropartícula porosa, con las correspondientes restricciones de difusión y accesibilidad. Para que los dos soportes en cuestión puedan ser evaluados correctamente, ambos procesos de reducción del precursor catalítico deben ocurrir sin alterar significativamente la dispersión del mismo, proporción de carga, tamaño y naturaleza de las nanopartículas y superficies obtenidas, etc. Además, y debido que esto debe hacerse extensivo a otros catalizadores (Pt, PtRu, PtPd), la obtención de los materiales apropiados y la elección o diseño de los métodos de síntesis correctos representan dos de los desafíos centrales a afrontar en esta tesis.

1.3 Objetivos

La presente Tesis pretende entender el rol que desempeña la estructura porosa del soporte en los procesos electrocatalíticos, así como su incidencia en el rendimiento de los mismos. Para ello se propone los siguientes objetivos

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar materiales con estructura jerárquica de poros, y estudiar su utilidad como soporte inerte en reacciones electrocatalíticas de interés en celdas de combustible de baja temperatura.

1.3.2 Objetivos específicos

- ✓ Desarrollar catalizadores micro/mesoporosos de Pt y sus aleaciones con metales de interés en electrocatálisis.
- ✓ Combinarlos con estructuras micro/mesoporosas ordenadas de materiales de Carbón para formar estructuras mixtas con funciones específicas.
- ✓ Caracterización de las estructuras mixtas desarrolladas por técnicas electroquímicas y espectroscópicas in-situ y ex-situ.
- ✓ Estudiar los procesos electrocatalíticos que ocurren y su relación con la estructura porosa del soporte de carbón.
- ✓ Construcción de electrodos para ensayos y evaluación de las posibilidades reales de integración de estos materiales en una DMFC.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Las celdas de combustible son una alternativa para la generación de energía eléctrica²⁸ con eficiencia elevada y bajo impacto ambiental. Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química almacenada en un combustible (por ej. hidrógeno o metanol) en energía eléctrica y calor, y son particularmente atractivas como fuente de potencia en dispositivos electrónicos portátiles y en el transporte^{29,30,31}.

Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo con el electrolito utilizado y el combustible, lo cual determina la reacción del electrodo y el tipo de iones que transportan la corriente a través del electrolito. Appleby y Foulkes³² observaron que en teoría cualquier sustancia capaz de oxidarse químicamente, y que pueda ser suministrada de forma continua (como un fluido) puede ser quemada galvánicamente como un combustible en el ánodo de una celda de combustible. Las celdas de combustible que se están desarrollando usan hidrógeno gaseoso, o un gas rico en este elemento, como combustible. El hidrógeno tiene buena reactividad para las reacciones anódicas, y puede ser producido químicamente de una gran variedad de combustibles renovables o de origen fósil. Algunos ejemplos son el gas natural, metanol, etanol, biogás, propano, y H₂ obtenido por electrolisis de agua. El oxidante más común es el oxígeno gaseoso, el cual es tomado directamente del aire³².

2.1 Tipos de celdas

Existe una gran variedad de celdas de combustible. La clasificación más común de estas celdas es por el tipo de electrolito usado, estas celdas incluyen **1)** celda de combustible de electrolito polimérico (PEFC), **2)** celdas de combustible alcalinas (AFC), **3)** celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), **4)** celda de

combustible de carbonato fundido (MCFC), y 5) celdas de combustible de oxido solido (SOFC) ³². La elección del electrolito determina el rango de temperatura de operación de la celda. Por otro lado, la temperatura de operación de la celda y las propiedades fisicoquímicas y termo mecánicas de los materiales usados en los componentes de la misma (electrodos, electrolito, interconectores, colectores de corriente, etc.) establecen o condicionan la vida útil de la misma. Los electrolitos acuosos están limitados por la temperatura de operación, inferior a 100°C debido a su presión de vapor y rápida degradación de las membranas a temperaturas mayores. Además, la temperatura de operación juega un papel determinante en el grado de procesamiento del combustible³². En la tabla 1 se puede observar un resumen de las características principales de las celdas de combustible.

Tabla 1. Resumen de las diferentes celdas de combustible³²

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de intercambio iónico	Hidróxido de potasio móvil o inmovilizado en matriz de asbesto	Ácido fosfórico líquido inmovilizado en SiC	Carbonato fundido inmovilizado en LiAlO ₂	Oxido solido (cerámica), ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃
Electrodos	Carbón	Metales de transición	Carbón	Níquel y oxido de Níquel	Materiales cerámicos-metálicos
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Material de Electrodo	El Material del Electrodo
Interconector	Carbón o Metal	Metal	Grafito	Acero inoxidable o Níquel	Níquel, cerámica, o acero
Temperatura de operación	40 – 80 °C	65°C – 220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Carga transportada Por la membrana	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Componentes principales de la celda	Basados en Carbón	Basados en Carbón	Basados en grafito	Basados en acero inoxidable	Cerámica
Manejo del agua como producto	Evaporación	Evaporación	Evaporación	Producto Gaseoso	Producto Gaseoso
Manejo del calor como producto	Procesado del Gas + enfriamiento del medio líquido	Procesado del Gas + Circulación del electrolito	Procesado del Gas + enfriamiento del medio líquido o Generación de vapor	Reformación interna + Procesado del Gas	Reformación interna + Procesado del Gas

2.2 Celdas de combustible de metanol directo (DMFCs)

En la actualidad las celdas de combustible de metanol directo se están estudiando y desarrollando con el fin de remplazar o interactuar con las baterías en diferentes aplicaciones. Esto es debido, principalmente, a la alta densidad de energía del metanol (MeOH), el cual se obtiene fácilmente a partir de gas natural o de fuentes renovables. Otras ventajas radican en la conveniencia de operar con un combustible líquido, y el diseño simple de la celda³³.

Las celdas de combustible convencionales de metanol directo (DMFC) tienen un diseño similar a las celdas de combustible de hidrógeno, la única diferencia radica en el material catalítico del ánodo (Pt-Ru en lugar de Pt). El ánodo consiste de una capa de catalizador y una capa difusora del gas (GDL, figura 1). La capa de catalizador se prepara por pulverización o pintura de una tinta de catalizador sobre la GDL o sobre la membrana intercambiadora de protones³⁴.

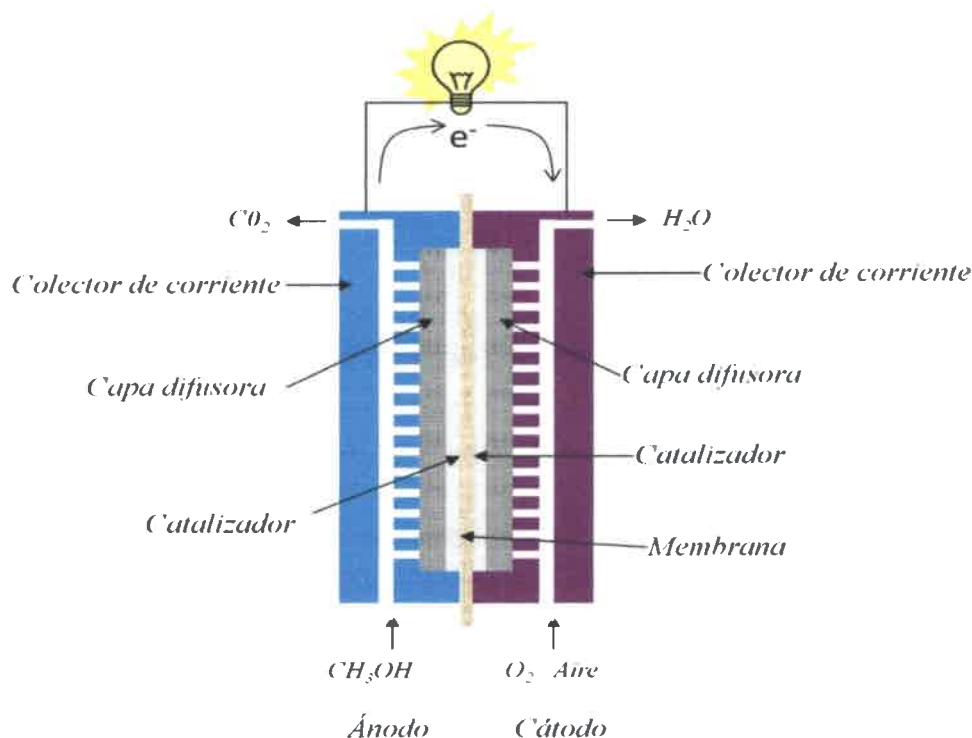


Figura 1. Celda de combustible de electrolito polimérico con un diseño convencional GDE

La DMFC es abastecida por una solución líquida acuosa de metanol que muchas veces incluye un electrolito soporte (por ej. H_2SO_4). La celda es alimentada

con el combustible a través de canales de flujo incorporados al final de los colectores de corriente y penetra en la capa de difusión hasta llegar a la capa de catalizador, donde ocurre la reacción de oxidación. Una de las principales limitaciones es que el metanol que no reacciona puede pasar a la membrana e interferir con la reacción del cátodo³⁵. Este proceso es conocido como "crossover".

El transporte de reactivos en celdas de combustible es uno de los principales problemas a resolver. Una manera de disminuir el crossover de metanol, es trabajar con una disolución de metanol en lugar de utilizarlo puro, pero cuando se disminuye la concentración del mismo se genera una polarización por transporte de masa, sobre todo a elevadas densidades de potencia, lo que disminuye el desempeño de la celda³⁶.

Existen muy pocos estudios acerca del transporte de metanol al ánodo,^{37,38,39,40} debido a que es un proceso complejo de transporte de masa en el que interviene una fase liquido-gas. Esta interfase liquido-gas consiste en una disolución de metanol y el dióxido de carbono gaseoso generado durante la electro-oxidación del alcohol³⁶. El dióxido de carbono es transportado por difusión y/o convección hacia el exterior, junto con el metanol que no reaccionó y los intermediarios de reacción generados. El dióxido de carbono gaseoso puede afectar el rendimiento de la celda por un aumento de la resistencia óhmica, por un lado, y porque puede bloquear los pasos de transferencia de masa⁴¹.

La reacción que ocurre en el ánodo de una DMFC es:



Los protones generados en el ánodo pasan a través de la membrana hacia el cátodo, donde se combina con los electrones y el oxígeno reduciéndose este último a agua:



La reacción global de la celda en una DMFC es la producción de dióxido de carbono más agua:



Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas. aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de energía



Una alternativa para mejorar el desempeño de las DMFC es utilizar soportes con elevada área superficial que permita anclar catalizadores nanoparticulados y/o con una elevada porosidad que facilite una eliminación más eficiente del CO₂ generado. En la tabla 2 se presentan algunos diseños alternativos de ánodos encontrados en la literatura, para catalizadores de PtRu soportados en: mallas de titanio^{42,43}, nanotubos de carbón, nanocables^{44,45} y carbón nanoporoso⁴⁶. El uso de ánodos alternativos mejora el desempeño de las celdas de combustible, obteniéndose valores que van desde 600 mWm⁻² para un diseño convencional, hasta 1700-2200 mWm⁻² para los soportados en carbón poroso hexagonal y nanocables de carbono. Hay que tener en cuenta que, además, el desempeño de la celda está fuertemente influenciado con la temperatura de operación, la carga del catalizador, la presión de oxígeno, la concentración de metanol, y el flujo de electrolito⁴¹

Tabla 2. Comparación de los diseños de ánodos alternativos y convencionales, empleados en DMFC.

Área del electrodo / carga del Catalizador y composición	Reactivos y condiciones	Diseño del electrodo (1. Alternativa 2. Convencional)	Densidad de potencia [Wm ⁻²]
9cm ² ánodo: 1 gm ⁻² PtRu(1:1); cátodo: 10 gm ⁻² Pt	2M CH ₃ OH + 0.5M H ₂ SO ₄ ; 12 cm ³ min ⁻¹ air, 1000 cm ³ min ⁻¹ ; ~100 kPa (abs) ; T = 363K	1. PtRu sobre malla deTi 2. GDE (Vulcan XC-72) ⁴²	600; 700
(Área no especificada) ánodo: 64gm ⁻² PtRu(1:1); cátodo: 43gm ⁻² PtRu(1:1)	1M CH ₃ OH; O ₂	1. Cup-stacked carbon nanotubos; 2. GDE (Vulcan XC-72) ⁴⁴	900 (333 K), 1450 (363 K); 600 (333 K), 670 (363 K)
2cm ² ánodo: 30gm ⁻² PtRu(1:1) cátodo: 50 gm ⁻² Pt	2M CH ₃ OH; 1 cm ³ min ⁻¹ ; O ₂ , 500 cm ³ min ⁻¹ ; T = 343K GDE (E-Tek)	1. PtRu (carbón poroso hexagonal) 2. GDE (E-Tek) ⁴⁵	1700; 1200
2cm ² ánodo: 20gm ⁻² PtRu(1:1); cátodo: 50 gm ⁻² Pt	2M CH ₃ OH; 1 cm ³ min ⁻¹ ; O ₂ , 500 cm ³ min ⁻¹ ; T = 333 K.	1. PtRu nanocables de carbono; 2. GDE (Vulcan XC-72); 3. GDE (E-Tek)	2200; 1500; 1200

2.3 Carbones porosos como soporte de catalizadores para ánodos en DMFC

2.3.1 Requerimientos del soporte.

La comercialización de las DMFCs se ha visto impedida por desafíos técnicos, principalmente:

- 1) La lenta cinética de las reacciones de oxidación de metanol en las temperaturas a las que se puede operar una celda de membrana (60 - 80 °C)
- 2) El paso del metanol a través de la membrana.
- 3) La disponibilidad limitada y alto costo del Pt.

Uno de los desafíos más importantes en diseño de las celdas de combustible, es el desarrollo de catalizadores libres de Pt o catalizadores con un bajo contenido de este metal⁴⁷. Para construir un electrodo eficiente, las partículas catalíticas deben tener dimensiones de unos pocos nanómetros, ser idealmente monodispersas y poder ser soportadas en carbones porosos. En el caso de las nanopartículas es necesario que estas logren una elevada actividad en masa y sean resistentes al envenenamiento por CO. Para reducir la carga de catalizador y aumentar su eficiencia catalítica, se hace necesario disponer de una alta dispersión del catalizador, y por lo tanto de una elevada área superficial del soporte.⁴⁸ Además de la elevada área superficial (la cual puede ser obtenida por la inclusión de poros en la matriz de carbón), un soporte para ser empleado en celdas de combustible debe tener una buena conductividad eléctrica, un alto porcentaje de mesoporos (2-50 nm), que permita un área superficial accesible para el catalizador así como al ionómero de nafión y a su vez permitir la difusión tanto de reactivos como de productos².

Se debe tener en cuenta que, además del efecto en la dispersión que origina el soporte sobre el catalizador, también existe un efecto de interacción entre el catalizador y el soporte, debido a que el catalizador está anclado en el soporte. Por lo tanto, el soporte puede influenciar la actividad del catalizador. Este efecto de interacción puede ser explicado de dos maneras:

- 1- El soporte puede modificar el carácter electrónico de las nanopartículas, el cual puede afectar las reacciones características en los sitios activos presentes en la superficie del catalizador.

- 2- El segundo es un efecto geométrico: el soporte puede modificar la forma y geometría de las partículas catalíticas.

Estos efectos pueden cambiar la actividad de los sitios catalíticos en la superficie del metal y modificar el número de sitios activos presentes⁴⁹. Además, las características del soporte también pueden determinar las propiedades electroquímicas del catalizador, ya que condiciona el transporte de masa, el área electroquímicamente activa, y la estabilidad de la nanopartícula metálica durante la operación de la celda^{50, 51}.

Se están estudiando distintos materiales soporte a base de carbón. La naturaleza de este soporte es de gran importancia, así como su interacción con el metal debido a que, como se mencionó anteriormente, la interacción metal-soporte determina algunas de las propiedades del catalizador tales como dispersión, estabilidad y morfología de las nanopartículas metálicas^{52,53,54}. De todos los tipos de carbones utilizados como soportes, las nanopartículas de carbón (por ejemplo el carbón Vulcan XC-72R) son la variante más empleada en la preparación de electrocatalizadores comerciales para DMFCs. Este material muestra una alta distribución de mesoporos y una alta conductividad eléctrica⁵⁵. Sin embargo, y aunque el Vulcan XC-72R tiene un área superficial específica adecuada, exhibe propiedades insuficientes. Entre otros factores adversos, se encuentran la distribución del tamaño de poro y la estructura química de su superficie. Por esta razón, se están estudiando nuevos materiales de carbón no convencionales, tales como los nanotubos de carbón⁵⁴, carbones mesoporosos ordenados⁵⁶, xerogeles de carbón y aerogeles de carbón^{11,54}

2.3.2 Carbones con meso / macroporosos ordenados

Los materiales con poros se clasifican en: microporosos ($\Phi_{\text{poro}} < 2\text{nm}$), mesoporosos ($\Phi_{\text{poro}} = 2-50\text{nm}$), o macroporosos ($\Phi_{\text{poro}} > 50\text{nm}$). Estos materiales son de gran interés y tienen múltiples aplicaciones. Se emplean como soporte para catalizadores^{57,58,59}, sistemas de separación⁶⁰, materiales de baja constante dieléctrica⁶¹, materiales para almacenamiento de hidrógeno^{62,63} y cristales fotónicos.⁶⁴ Se emplea carbón porque en términos generales tiene algunas ventajas, entre las que se cuentan su excelente estabilidad química, mecánica y térmica. Para la síntesis de carbones con poros ordenados periódicamente se están empleando moldes de

zeolitas⁶⁵, materiales porosos⁶⁶ y cristales coloidales⁶⁷. También se pueden emplear, como moldes durante la síntesis de carbón, nanoestructuras de sílice⁶⁸. Las mismas se sintetizan utilizando arreglos micelares de moléculas de surfactante que actúan como agentes directores de la estructura durante la polimerización de la sílica⁶⁹. Los arreglos coloidales cristalinos que se basan en la agregación ordenada de sílice esférica o nanopartículas de polímeros, han sido usados como moldes para la síntesis de nuevos materiales macroporosos, incluyendo materiales inorgánicos⁷⁰, metales⁷¹, polímeros⁶⁵.

En la síntesis de carbón en la que se utiliza como molde un ópalo de sílice porosa sólida⁷² (Figura 2), se le adiciona en los espacios interpartícula un precursor, el cual es luego carbonizado bajo condiciones no oxidativas. Posteriormente el molde es disuelto con ácido fluorhídrico o hidróxido de sodio para generar carbones porosos. Después del proceso de réplica, se obtiene como resultado una matriz de carbón porosa. Los materiales usados como moldes son requeridos para interconectar lo que más tarde serán los poros del sistema, y el espaciado entre los mismos es ocupado por el carbón, lo que otorga integridad estructural después de la remoción del molde. Este tipo de carbón tiene aplicaciones potenciales en celdas de combustible^{25,67}.

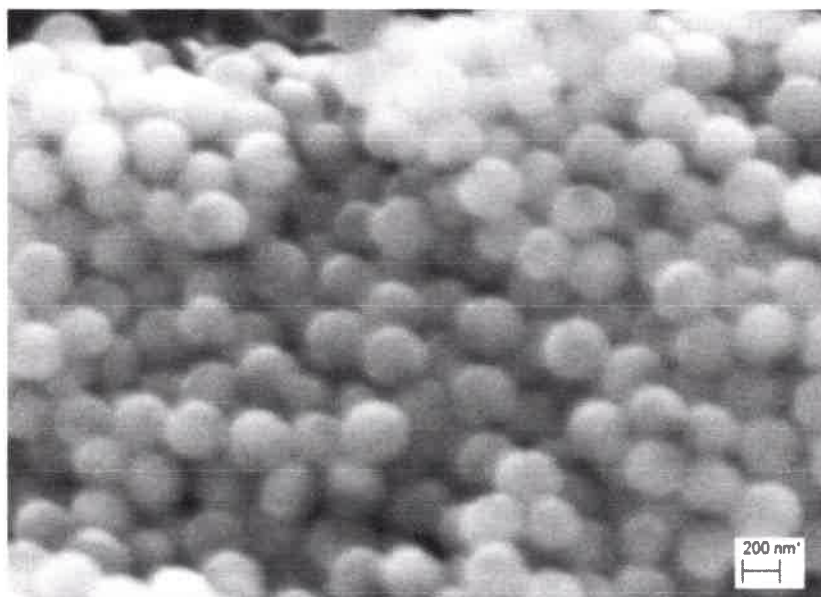


Figura 2. Molde de Nanopartículas de oxido de silicio.

2.3.3 Oxidación de metanol sobre catalizadores soportados en carbón

Durante la reacción de oxidación de metanol no necesariamente ocurre la conversión completa a CO_2 . Por espectroscopia infrarroja (IR)⁷³ y espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS)⁷⁴ se han detectado especies adsorbidas como CO o CH_xO durante la oxidación de metanol en catalizadores a base de Pt. También se han identificado subproductos o intermediarios de reacción tales como ácido fórmico y formaldehído^{75,76}. El mecanismo propuesto para la oxidación del metanol consiste en la deshidrogenación de metanol y adsorción de CO sobre la superficie del Pt, con una posterior oxidación de las especies de CO_{ads} a CO_2 . Alternativamente, puede ocurrir por una reacción paralela de conversión directa a CO_2 ⁷⁷, o a través de la oxidación del metanol a ácido fórmico y formaldehído:



El ácido fórmico y el formaldehído son especies solubles que pueden re-adsorberse en la superficie del catalizador y oxidarse para dar CO_2 , en la figura 3, se observa las secuencias de pasos posibles para la reacción de oxidación de metanol⁷⁸.

Se ha encontrado que a altas temperaturas y altas concentraciones de metanol se forma dimetoximetano como producto de reacción, el dimetoximetano se genera a partir de la reacción del metanol con el formaldehído.⁷⁹

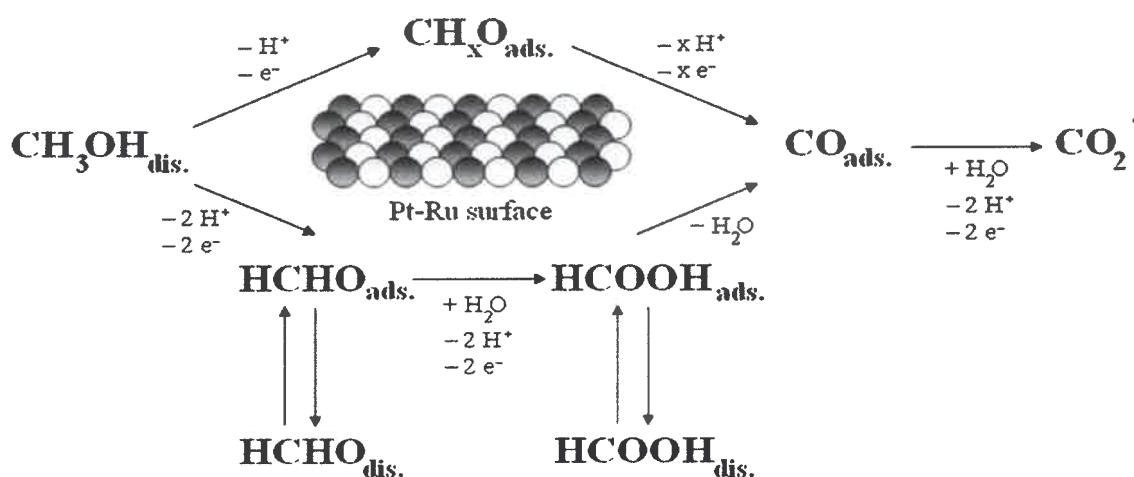


Figura 3. Secuencias propuestas para la oxidación de metanol en electrocatalizadores basados en Pt⁷⁸

La eficiencia en corriente para la reacción de oxidación de metanol, y el grado de obtención de los diferentes productos de reacción depende de las condiciones experimentales y el tipo de electrodo o catalizador. Por ejemplo, para la reacción de oxidación de metanol sobre electrodos de platino plano ocurre una oxidación parcial de metanol a formaldehído y ácido fórmico, bajo condiciones de transporte de masa y temperatura ambiente⁸⁰. Por otro lado, en electrodos con una alta área superficial de Pt, el producto mayoritario de reacción es el CO₂^{81,75}.

Se pueden observar en la figura 4 los diferentes pasos de reacción para la producción de CO₂, y su influencia con las características del electrodo. La producción de CO₂ está relacionada con la formación de especies CO_{ad} (pasos A–B). Estos estudios muestran que en electrodos de Pt (pc - policristalino) plano y platino mesoporoso (MP) bajo condiciones de flujo tienen eficiencias de conversión de CH₃OH a CO₂ del orden del 30%, debido a la gran contribución de reacciones en paralelo que generan productos disueltos (pasos C-D). En cambio, en electrodos con alta carga de Pt y en ausencia de flujo se observa una alta eficiencia de conversión a CO₂ (aproximadamente 80%). Esto se puede explicar asumiendo que bajo condiciones de difusión restringida, existe mayor probabilidad de que los productos disueltos puedan interaccionar con la superficie del electrodo y reabsorberse, (paso E), haciendo que la cantidad de CO_{ad} aumente durante el proceso de oxidación de metanol, y por lo tanto la eficiencia de CO₂²⁷. Con los resultados obtenidos en este trabajo (*Planes, 2007*), se puede ver una relación inversa entre la densidad de corriente y la conversión de CO₂. Cuando las densidades de corriente son elevadas (caso en el cual no hay difusión restringida, como por ejemplo: electrodos de Pt (pc) plano y platino mesoporoso (MP) o en presencia de flujo de electrolito), la eficiencia para la conversión de metanol a dióxido de carbono es muy baja, mientras que, cuando las densidades de corriente son bajas, la conversión de dióxido de carbono es alta (sistemas con difusión restringida, como por ejemplo: electrodos con alta carga de Pt o en ausencia de flujo de electrolito), esta eficiencia elevada se da por la posibilidad de reabsorción de subproductos de reacción con posterior oxidación a dióxido de carbono, incrementándose así la eficiencia²⁷.

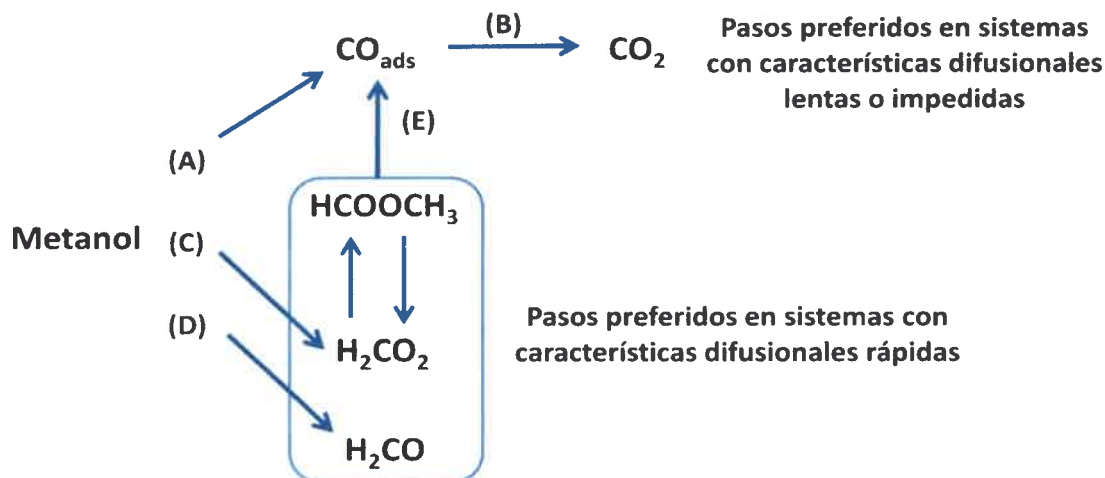


Figura 4. Mecanismo para la electro-oxidación de metanol sobre electrodos de Pt, (Modificado de referencia 23).

2.3.4 Aleaciones de Pt-Ru

Como se puede deducir del mecanismo de reacción, los catalizadores que se utilizan en DMFCs tienen problemas relacionados con la formación de monóxido de carbono y otras especies que poseen la estructura CH_xO , ya que estas especies son fuertemente adsorbidas en la superficie del electrodo, bloqueando su capacidad catalítica y aumentando los sobrepotenciales de reacción (son venenos catalíticos). Para subsanar estos problemas y evitar el sobrepotencial requerido para eliminar el CO_{ad} , se han desarrollado catalizadores tolerantes al CO, basados principalmente en Pt-Ru (Pt-Ru/C), que son sintetizados por métodos de impregnación.⁸² Los métodos de impregnación más comunes son el de reducción con borohidruro de sodio⁸³, y el método de reducción del polio⁸⁴, usando como precursores las sales correspondientes de los metales para generar las nanopartículas metálicas.

El Ru se hace necesario por la incapacidad del Pt de formar Pt-OH a bajos potenciales. Estas especies oxigenadas del tipo (Pt-OH) son necesarias para la oxidación de Pt-CO, pero solo se forman en cantidades apreciables a partir de los +0,7 V vs RHE.⁸⁵ La ventaja de trabajar con catalizadores bimetálicos de Pt-Ru/C es que permite alcanzar una alta tolerancia hacia los venenos catalíticos (CO/CH_xO) debido a que el Ru puede promover la oxidación del CO_{ad} a potenciales más negativos⁸⁶. El

efecto se debe a que el Ru se oxida más fácilmente que el Pt, generando especies hidroxilo adsorbidas por la descarga electroquímica del agua⁸⁷:



Las moléculas de CO o los intermediarios adsorbidos de la forma CH_xO que envenenan los átomos de Pt vecinos, son oxidados por la interacción de las especies hidroxiladas de rutenio por el mecanismo bifuncional⁸³:



También se plantea un efecto de “promoción” en la aleación de Pt-Ru debido a la modificación de la estructura electrónica por la introducción de los átomos de Ru, permitiendo que el enlace Pt-CO sea más débil⁸⁴. Teniendo en cuenta que durante la oxidación de metanol se genera CO como intermediario, se debe suponer que el desempeño del catalizador está afectado por las abundancias relativas, sobre la superficie, de ambos metales. De hecho, la reacción entre el Pt-CO y el Ru-OH es considerada el paso determinante de la velocidad, aunque también se habla de una restricción debido a la adsorción disociativa del metanol⁸⁸. De acuerdo con el mecanismo bifuncional, se espera que la relación molar 1:1 de Pt-Ru sea la combinación óptima para obtener el mejor desempeño de una DMFC⁷⁹.

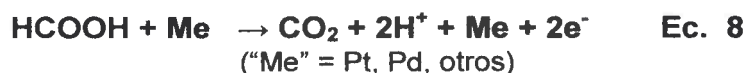
2.4 Catalizadores de PtPd - aplicación en celdas de combustible de ácido fórmico directo.

La electro-oxidación de ácido fórmico, al igual que la reacción de oxidación de metanol, es de interés en electrocatálisis, sobre todo en celdas de combustible de baja temperatura. Este interés se origina porque el ácido fórmico es un combustible líquido, posee elevado potencial de circuito abierto (1,45 V), y además presenta un bajo crossover a través de la membrana debido a la repulsión de la forma parcialmente disociada del HCOOH (anión formiato) y los grupos sulfónicos de la membrana de Nafion^{89,90,91}.

La reacción de oxidación de ácido fórmico se ha estudiado sobre diversos catalizadores, tales como monocristales de Pt^{92,93,94}, Pt Policristalino^{95,96}, o electrodos

bimetálicos con base de Pt^{97,98,99,100}. Se generan ciertos problemas cuando se usa Pt puro como catalizador. El más importante de ellos, es el envenenamiento de la superficie por CO adsorbido. Este tipo de problema requiere, para su solución, de catalizadores bimetálicos. Se han estudiado diferentes catalizadores modelo, Pt modificado con Pd^{101,101b,102}, Bi^{98,103,101a} y Sb^{98,99,103}, los cuales pueden reducir el envenenamiento y/o aumentar la actividad catalítica para la oxidación de ácido fórmico. Son particularmente efectivas las aleaciones de Pt/Pd, ya que además de mostrar actividad para la oxidación de ácido fórmico, el Pd también genera un efecto electrónico sinérgico sobre el Pt, favoreciendo la oxidación del ácido fórmico por la vía directa¹⁰⁴.

Se conoce que la electro-oxidación del ácido fórmico ocurre por un mecanismo de dos pasos. El primero involucra un paso directo; y el segundo, un paso a través de CO. En el paso directo el ácido fórmico se deshidrogena directamente para formar CO₂ vía uno o más intermediarios activos:



El segundo paso ocurre cuando el ácido fórmico se adsorbe sobre la superficie del metal para dar CO adsorbido, luego es seguido por dos pasos electroquímicos¹⁰⁵.



Se sabe que el Pd promueve el paso directo para la oxidación del ácido fórmico (Ecuación 8) pero, por otro lado, se ha observado un decaimiento continuo en los experimentos de corriente vs tiempo para la oxidación del ácido fórmico en varios medios cuando el Pd es usado como ánodo. Este efecto está relacionado con la presencia de otros agentes que envenenan la superficie como el formiato¹⁰⁶, Sulfato¹⁰⁷, y otros aniones¹⁰⁸. El Pt promueve el mecanismo indirecto (Ecuaciones 9-11).

Cuando se trata de construir un electrodo que sea eficiente para una reacción de interés (en este caso para la electro-oxidación de ácido fórmico), no solo la composición del catalizador es importante. Las partículas catalíticas deben tener



dimensiones de unos pocos nanómetros, y ser idealmente monodispersas. Además es necesario que estas logren una elevada actividad en masa, y sean resistentes al envenenamiento por CO. Esto se logra por medio de un soporte de elevada área superficial, que permite una buena dispersión del catalizador. Son muy pocos los estudios que han sido publicados sobre la síntesis e investigación de catalizadores soportados en carbón para la electro-oxidación de ácido fórmico¹⁰⁹

CAPÍTULO III

TÉCNICAS NO CONVENCIONALES

3.1 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método de impedancia de corriente alterna (AC). Se trata de una técnica que ha ganado popularidad en los últimos años, y que inicialmente se utilizó para la determinación de la capacitancia de doble capa¹¹⁰ y en polarografía AC¹¹¹. En la actualidad se utiliza para caracterizar los procesos de electrodo y las interfaces complejas. Esta técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de pequeña amplitud de potencial $E + \Delta E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$, y de frecuencia variable ω , al material estudiado, con $\Delta E < 5mV$. Como respuesta se obtiene el registro de la respuesta en corriente $I = \Delta I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \Phi)$, donde Φ es el ángulo de fase¹¹². La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida¹¹³:

$$Z = \frac{E}{I} \quad \text{Ec. 12}$$

Por lo tanto,

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \Phi)} = Z \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \Phi)} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde E es el potencial, I es la intensidad, ω es la frecuencia y Φ es el ángulo de fase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z y un desfase Φ .

En su expresión más simple, el electrodo (de hecho, la celda electroquímica) actúa como una impedancia compleja, denominada impedancia faradéica o

electroquímica, que se puede expresar como $Z = Z' + jZ'' = R - j/\omega C$, donde $j = \sqrt{-1}$, R es la resistencia y C la capacitancia conectadas en serie. Para el ángulo de fase se tiene¹¹²:

$$\Phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad \text{Ec. 14}$$

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- 1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria ($-Z''$), frente a la parte real (Z'), de los componentes resueltos de $|Z|$ como una función del potencial del electrodo. En esta representación cada punto de la grafica corresponde a las coordenadas (Z'' , Z') determinadas a una frecuencia experimental dada. Este tipo de grafico usualmente muestra uno o más intercepciones en el eje real (Z'), los cuales corresponden a las resistencias óhmicas y/o faradáticas del sistema¹¹⁴. Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- 2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) en función del logaritmo de la frecuencia, estas graficas generalmente muestran una o varias inflexiones sobre los rangos de frecuencia característicos, los cuales corresponden a las frecuencias de los procesos eléctricos o procesos de relajación. Otra forma de representar los diagramas de Bode es graficando la fase (Φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$)¹¹⁴. La información que se obtiene de este tipo de representación permite visualizar el comportamiento del sistema en función de la frecuencia¹¹⁴.

Para el análisis de los procesos de electrodo es muy útil obtener el espectro de impedancias, ya que la interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. En la figura 5 se muestran 4 espectros de impedancia básicos con sus respectivos circuitos equivalentes.¹¹²

Caso A): Capacidad de la doble capa eléctrica.

$$Z = \frac{-j}{\omega C_D} \quad \text{Ec. 15}$$

Caso B): Capacidad de la doble capa eléctrica, cuando la celda tiene una resistencia óhmica R_E

$$Z = R_E \frac{-j}{\omega C_D} \quad \text{Ec. 16}$$

Caso C): cuando un electrodo con una capacidad de doble capa eléctrica C_D en simultáneo con una reacción del electrodo con una resistencia de polarización R_P (También se conoce como R_{TC} , resistencia a la transferencia de carga)

$$Z = \left(\frac{1}{R_P} + j\omega C_D \right)^{-1} = \frac{R_P}{1 + \omega^2 C_D^2 R_P^2} - \frac{j\omega C_D R_P^2}{1 + \omega^2 C_D^2 R_P^2} \quad \text{Ec. 17}$$

Caso D): el mismo caso que en C pero se incluye la resistencia óhmica de la celda R_E

$$Z = R_E \frac{R_P}{1 + \omega^2 C_D^2 R_P^2} - \frac{j\omega C_D R_P^2}{1 + \omega^2 C_D^2 R_P^2} \quad \text{Ec. 18}$$

Las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización, la capacitancia de la doble capa eléctrica y la resistencia del electrolito.

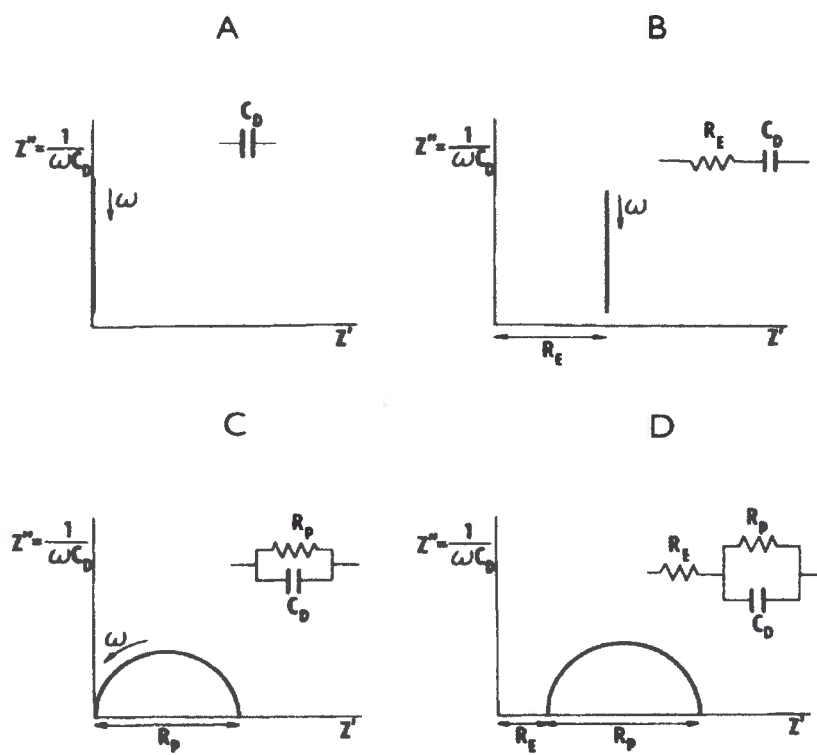


Figura 5. Espectros de impedancia básicos y sus correspondientes circuitos equivalente (De acuerdo con R. D. Armstrong y colaboradores)¹¹²

Los datos experimentales pueden ser ajustados con circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning¹¹³, según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la figura 6:

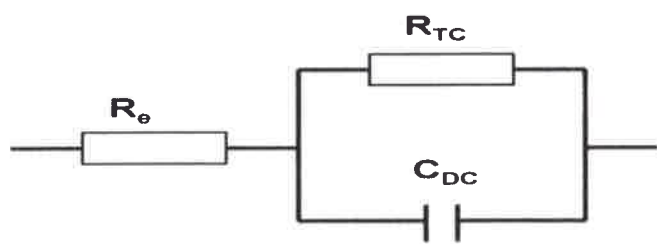


Figura 6. Circuito eléctrico equivalente sencillo

El circuito equivalente representado en la figura 6, corresponde al más sencillo con el que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_{TC} y una capacitancia C_D , ambas en serie con otra resistencia R_E ^{115,116}.

$$Z(\omega) = R_E + \frac{1}{\frac{1}{R_{TC}} + i\omega C_D} \quad \text{Ec. 19}$$

R_E (resistencia del electrolito), se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_{TC} es el término de la resistencia a la transferencia de carga.

Para sistemas con transferencia de carga simple bajo control difusional se obtiene un grafico de Nyquist del tipo que se muestra en la figura 7, este tipo de sistema puede ser caracterizado por el circuito equivalente de la figura 8¹¹², este arreglo de resistencias con W en paralelo con la capacitancia de doble capa se denomina circuito de Randles¹¹⁴. Donde W es la impedancia de Warburg que corresponde al proceso de difusión.

La impedancia del sistema es:

$$Z = R_E \frac{1}{j\omega C_D + 1/(R_p + W)} \quad \text{Ec. 20}$$

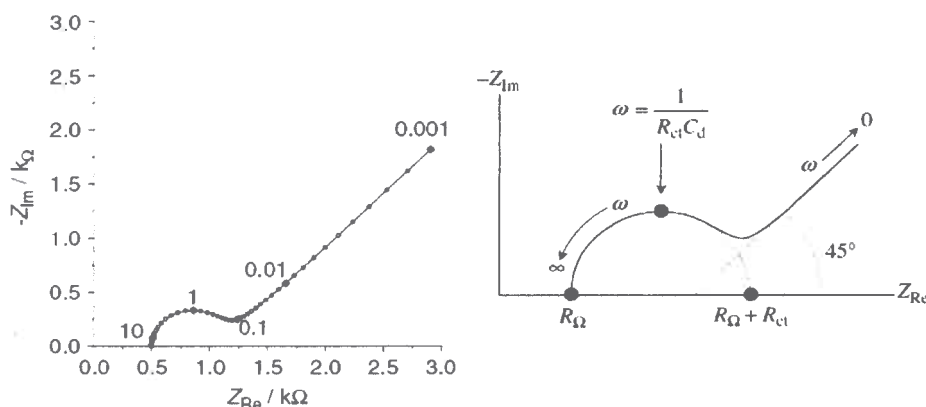


Figura 7. Respuesta esquemática de impedancia electroquímica representada en un diagrama Nysquist. Para sistemas con transferencia de carga simple bajo control difusional¹¹⁷

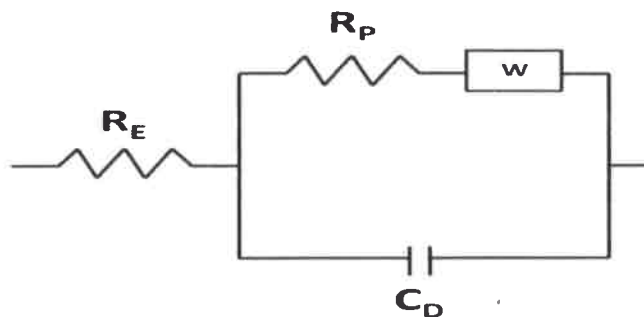


Figura 8. Circuito equivalente de Randles. W es la impedancia de Warburg^{112,114}

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico a partir de circuitos básicos para obtener una primera aproximación. Los datos de impedancia de un electrodo pueden ser analizados a través de circuitos equivalentes compuestos de: resistencia (R), capacitancia (C), elemento de fase constante (EFC), inductancia (L), línea de transmisión (T) y elemento de Warburg (W)¹¹³.

3.1.1 Modelo complejo de la capacitancia

Una alternativa para describir un sistema capacitivo es en términos de resistencia $R(\omega)$ y la capacitancia $C(\omega)$ en función de ω . La impedancia del circuito equivalente es:

$$Z = R(\omega) + \left[\frac{1}{jC(\omega)\omega} \right] \quad \text{Ec. 21}$$

El sistema completo puede ser identificado con una capacitancia K:

$$Z = R(\omega) + \left[\frac{1}{jC(\omega)\omega} \right] = \frac{1}{jK\omega} \quad \text{Ec. 22}$$

Y,

$$K = \left[\frac{C(\omega)}{1+jR(\omega)\omega} \right] \quad \text{Ec. 23}$$

$$K = \left[\frac{C(\omega)}{1+R^2(\omega).C^2(\omega).\omega^2} \right] - \left[\frac{iC^2(\omega).R(\omega).\omega}{1+R^2(\omega).C^2(\omega).\omega^2} \right] \quad \text{Ec. 24}$$

La ecuación 24 define una parte real y una parte imaginaria de la capacitancia K, por lo que es posible reescribir la ecuación 24 en su forma compleja:

$$K = C' - jC'' \quad \text{Ec. 25}$$

$$C' = \left[\frac{C(\omega)}{1+R^2(\omega).C^2(\omega).\omega^2} \right] \quad \text{Ec. 26}$$

$$C'' = \left[\frac{iC^2(\omega).R(\omega).\omega}{1+R^2(\omega).C^2(\omega).\omega^2} \right] \quad \text{Ec. 27}$$

De las ecuaciones 26 y 27 se puede observar que C' es la capacitancia dependiente de la frecuencia, y C'' es la parte imaginaria de la capacitancia, donde aparece R, y describe las perdidas en el capacitor¹¹⁸. Otra alternativa es describir el capacitor como un todo usando los datos de impedancia:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j(\omega).C(\omega)} \quad \text{Ec. 28}$$

La impedancia Z(ω), puede ser escrita en su forma compleja:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Ec. 29}$$

Combinando las ecuaciones 28 y 29:

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega + (jZ'(\omega) - Z''(\omega))} = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad \text{Ec. 30}$$

Es posible definir:

$$C(\omega) = C'(\omega) + jC''(\omega) \quad \text{Ec. 31}$$

Permitiendo obtener:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Ec. 32}$$

$$C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Ec. 33}$$

Donde $C'(\omega)$, es la parte real de la capacitancia $C(\omega)$, el valor de $C'(\omega)$, a baja frecuencia corresponde la capacitancia de la celda, que puede ser medida a corriente constante¹¹⁸.

3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos x, conocida también como espectroscopía para análisis químico (ESCA) es una técnica empleada para determinar el estado de oxidación y la composición superficial de un material¹¹⁹. Esta técnica consiste en la irradiación de rayos x sobre una muestra y su posterior análisis de los electrones emitidos, normalmente se utilizan rayos x de $MgK\alpha$ (1253,6 eV) o $AlK\alpha$ (1486,6 eV). Es una técnica superficial con muestreos del orden de 1 a 10 micrómetros ya que los fotones tienen limitaciones en el poder de penetración sobre sólidos. Estos fotones interactúan con los átomos en la región superficial de la muestra por efecto fotoeléctrico, lo que genera la emisión de electrones. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad \text{Ec. 34}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico de donde viene el electrón, y Φ_s es la función trabajo del espectrómetro¹²⁰.

La energía de enlace es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que se ha emitido, permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red)

provocan un cambio apreciable (entre 1-3 eV). En la figura 9 se puede apreciar la variedad de procesos de ionización para el hierro y el uranio.

El nivel de fermi corresponde a la energía de enlace 0 (por definición), y lo que está debajo del nivel de fermi en la figura 9, indica la energía relativa remanente del ión después de la emisión del electrón, o la energía de enlace del electrón. La longitud de las líneas indica la probabilidad relativa de que ocurran varios procesos de ionización. Por otro lado, los niveles p, d y f se desdoblan, permitiendo que queden vacancias en el $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ en una proporción 1:2 para los niveles p, 2:3 para los d, y 3:4 para los niveles f¹²⁰.

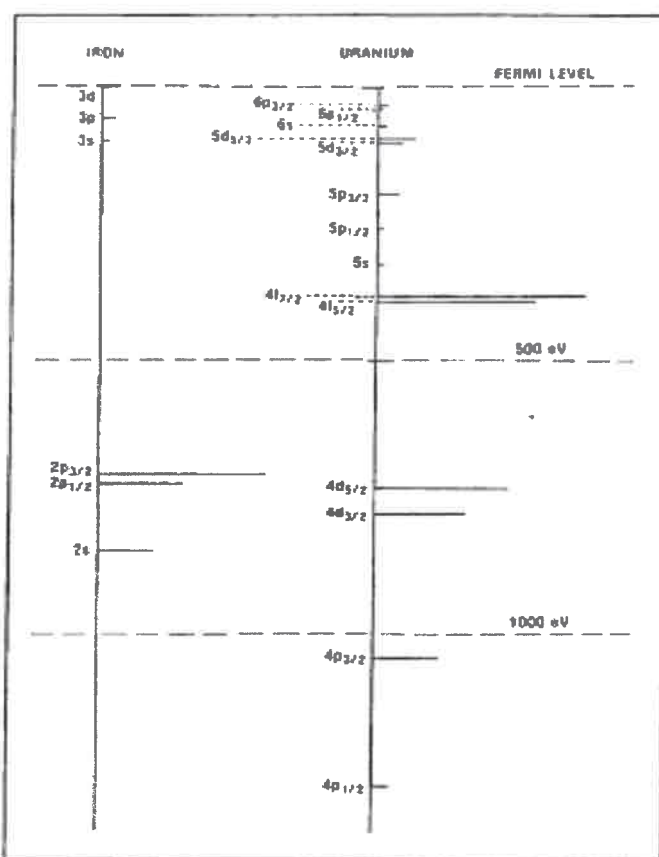


Figura 9. Energía de ionización relativa de la sección transversal y energías de ionización para hierro y uranio. (Líneas largas: son proporcionales a la sección transversal de ionización, caen por debajo del nivel de fermi y son proporcionales a la energía de ionización).¹²⁰

Adicionalmente a los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, también se emiten electrones Auger, debido a la relajación de los iones energéticos que se generan después de la fotoemisión. Esta emisión de electrones Auger ocurre después de 10^{-14} segundos transcurrido el evento fotoeléctrico. (El proceso de emisión de un fotón de rayos X fluorescente es el proceso que menor probabilidad tiene de ocurrir para este rango de energía, este se da en menos de un uno por ciento de las veces). En el proceso Auger, mostrado en la figura 10, un electrón de una capa externa cae a un orbital interno vacante y se emite un segundo electrón, llevando el exceso de energía. El electrón Auger posee una energía cinética igual a la diferencia entre la energía inicial del ión y la energía final del ión doblemente cargado, y esta es independiente del modo de la ionización inicial, así la fotoionización normalmente permite la emisión de dos electrones, un fotoelectrón y un electrón Auger. Por supuesto, la energía de los electrones emitidos no puede exceder la energía de los fotones ionizados.

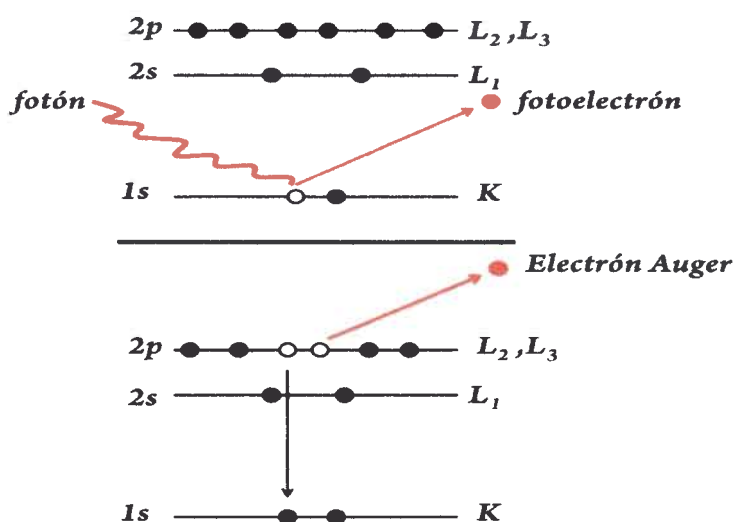


Figura 10. Diagrama del proceso fotoeléctrico (arriba) y el proceso Auger (abajo).

Los electrones tienen mayor probabilidad de interactuar con la materia que los fotones, la longitud del paso de los fotones está en el orden de los micrómetros, y la de los electrones están en el orden de decenas de angstroms. Así, mientras la ionización ocurre en la profundidad de unos pocos micrómetros, solo los electrones que son originados entre las decenas de angstroms por debajo de la superficie del sólido,

pueden dejar la superficie sin pérdida de energía, son estos electrones los que producen picos en el espectro y son más útiles, los electrones que generan pérdidas durante el proceso antes de emerger quedan en el background (línea de base).

Los electrones que dejan la muestra son detectados por un espectrómetro de electrones de acuerdo a su energía cinética. El analizador normalmente es operado como una “ventana” de energía, aceptando solo los electrones que tienen la energía en el rango fijo de esta ventana, referido como un paso de energía. La búsqueda de diferentes energías está acompañada por la aplicación de un campo electrostático variable, antes de alcanzar el analizador¹²⁰. Este voltaje de retardo puede ser variado desde cero hasta la energía del fotón, los electrones son detectados como eventos discretos, y el número de electrones para un tiempo dado de detección y energía es almacenado digitalmente o registrado usando un circuito análogo.

3.3 Espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS)

La espectrometría de masas diferencial electroquímica se utiliza para identificar productos o intermediarios de reacciones faradáicas. Esta técnica puede ser usada para caracterizar submonocapas de adsorbatos en la superficies de electrodos poli/monocristalinos, por la desorción de estos adsorbatos¹²¹.

La técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) permite la detección de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas provenientes de los productos volátiles generados en los procesos electroquímicos, con una gran sensibilidad en un corto tiempo de respuesta. La identificación en el espectrómetro de masas se hace por el cociente entre su masa (m) y su carga (z). El análisis instantáneo del espectro de masas de estas sustancias durante su producción en la celda electroquímica constituye el vínculo directo entre la corriente que circula y la reacción que tiene lugar en el electrodo^{122,123,124}.

El hecho de disponer de una celda electroquímica conectada a un espectrómetro de masas permite registrar simultáneamente los voltamperogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa (CVMS: (m/z) – potencial; y los voltamperogramas cíclicos (CVs): corriente faradáica - potencial. La intensidad de la señal de masa ofrece

en muchas investigaciones una respuesta más sensible a las condiciones superficiales que un voltamperograma cíclico donde muchas veces el tipo de respuesta obtenido es más del tipo cualitativo.

3.3.1 Análisis cuantitativo por Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)

Para los análisis cuantitativos de producción de CO_2 a partir de metanol utilizando DEMS, se requiere la calibración de cada sistema en particular. Dicha calibración consiste en oxidar una monocapa adsorbida de CO para generar CO_2 . Como es un proceso de 2 electrones que se supone con eficiencia igual a 1 (es decir, toda molécula de CO que se oxida lo hace a CO_2), se puede obtener la constante K^{CO_2} que relaciona la corriente faradéica con la iónica para la $m/z = 44$ (CO_2) según la ecuación 35

$$K^{\text{CO}_2} = \left[2 \frac{Q_i^{\text{CO}_2}}{Q_f^{\text{CO}_2}} \right] \quad \text{Ec. 35}$$

Donde Q_f es la carga faradéica correspondiente a la oxidación de CO a CO_2 , Q_i es la integral de la corriente de masas Espectrométrica para el CO_2 , y 2 es el número de electrones que intervienen en la oxidación de CO a CO_2 . De la misma manera, la eficiencia en corriente E para la electro-oxidación de metanol a CO_2 es determinada según la ecuación:

$$E^{\text{CO}_2} = \frac{6 \times Q_i^{\text{CO}_2}}{K^{\text{CO}_2} \times Q_f^T} \quad \text{Ec. 36}$$

Donde Q_f^T es la carga asociada a todos los procesos faradéicos que ocurren en la superficie.

3.4 Autoensamblados capa por capa

La técnica de ensamblado capa por capa es muy utilizada para la construcción de materiales nanoestructurados y películas delgadas multicapa. Este método posee

con buena precisión a escala nanométrica, permitiendo la incorporación de elevadas fracciones de nanopartículas¹²⁵.

La formación de multicapas autoensambladas electrostáticamente fue propuesta por Decher en 1991.¹²⁶ Las técnicas de ensamblado capa por capa se basan en la adsorción secuencial de capas de carga opuesta sobre una superficie por interacción electrostática. Con base en esto pueden ser ensamblados 3 tipos diferentes de sistemas:

- 1) Polímero-Polímero
- 2) Polímero-Nanopartícula
- 3) Nanopartícula-Nanopartícula

A continuación se muestra en la figura 11 un ciclo del proceso de deposición:

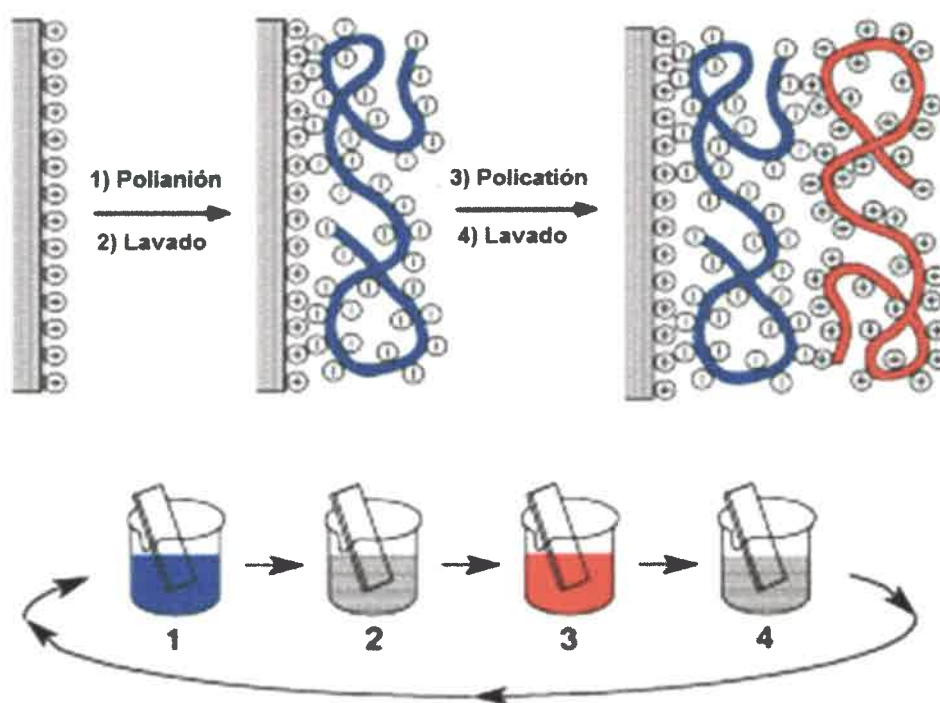


Figura 11: Autoensamblado capa-por-capla de polielectrolitos.¹²⁷

En el primer paso, el sustrato (en este caso vidrio) es sumergido en una solución que contiene el componente de carga opuesta, generalmente se usan polielectrolitos



cargados, para permitir el cubrimiento de un área elevada en la superficie del sustrato¹²⁵. En el paso dos el sustrato se sumerge en el solvente para eliminar el exceso de polielectrolito y lo que esta débilmente ligado al sustrato. Posteriormente el sustrato es sumergido en un componente que tenga carga opuesta al polielectrolito utilizado en el punto 1, para después sumergirlo nuevamente en el solvente. Una vez terminado este ciclo se obtiene una bicapa. Este proceso se puede repetir varias veces hasta obtener la cantidad de capas deseadas.

CAPÍTULO IV.

MÉTODOS, EQUIPOS Y MATERIALES

4.1 Síntesis de carbones porosos utilizando como molde Nanoesferas de sílice.

4.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice

Para la síntesis de Nanoesferas de oxido de Silicio (SiO_2) se prepararon 2 disoluciones. La disolución 1: 100 mL 0,4 M (tetraetoxisilano (TEOS), $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 98%, Aldrich) en etanol absoluto; y la solución 2: 100 mL de una disolución etanólica de hidróxido de amonio 1,2 M, agua destilada 34 M. Las dos soluciones se mezclaron de manera simultánea, la solución se mantuvo en agitación durante 6 horas, posteriormente las nanopartículas fueron lavadas con etanol absoluto¹²⁸.

Ajustando las condiciones de síntesis, se obtuvieron nanopartículas de oxido de silicio de diferentes tamaños (aproximadamente 70 nm, 120 nm, 300 nm, 400 nm y 500 nm), para ello se utilizaron diferentes concentraciones de hidróxido de amonio, tal como se puede ver en la Tabla 3 (disolución 2). Los diámetros de las nanopartículas de SiO_2 se determinaron por dispersión de luz dinámica ("dynamic light scattering" DLS, Malvern 4700. con un goniómetro y un correlacionador 7132), con un laser de argón a una longitud de onda de 488 nm. Todas las medidas se realizaron con un ángulo de dispersión de 90°.

Tabla 3. Concentraciones requeridas para la síntesis de nanopartículas de SiO₂ de diferentes tamaños. Solución 1: TEOS en etanol absoluto, Solución 2: H₂O + NH₄OH en etanol absoluto

SiO ₂ (nm)	Solución 1	Solución 2	
	TEOS (mol/L)	H ₂ O (mol/L)	NH ₄ OH (mol/L)
70	0,4	34	0,2
120	0,4	34	0,3
300	0,4	34	0,4
400	0,4	34	1,2
500	0,4	34	3,04

4.1.2 Síntesis de carbones porosos jerárquicos y carbones porosos

4.1.2.1 Carbones porosos jerárquicos (HPC)

Para la síntesis de los carbones porosos jerárquicos se utilizaron moldes rígidos formados por nanoesferas de óxido de silicio (SiO₂) de diferentes tamaños (70, 120, 300, 400 y 500 nm),¹²⁸ las que fueron depositadas por sedimentación hasta formar un sólido. Luego el solvente fue evaporado a 110 °C y el sólido (ópalo) obtenido fue tratado térmicamente a 1000 °C durante 4 horas para obtener poros interconectados. Estos materiales fueron luego impregnados con la resina resorcinol/formaldehído (precursora de carbón). Esta resina está constituida por la mezcla de 1 gr de resorcinol (SAFC, 98%), 1,6 mL de formaldehído (Cicarelli, 36,5-38%), y 0,4 mL de carbonato de sodio 0,1 M como catalizador; luego se carbonizó a 900 °C bajo condiciones no oxidativas durante 24 h. el molde de SiO₂ fue removido por tratamiento con ácido fluorhídrico diluido o hidróxido de sodio.

4.1.2.2 Carbones porosos (PC)

Los carbones porosos son obtenidos por modificación del método para sintetizar los carbones porosos jerárquicos, esta modificación consiste en eliminar el molde rígido antes de la carbonización es decir, una vez obtenido el compuesto SiO₂/resina. Al igual que para el HPC, el SiO₂ es eliminado por tratamiento con HF o NaOH diluido. Una vez que el molde ha sido eliminado, se procede a la carbonización del material bajo las mismas condiciones del punto anterior.

Las imágenes SEM de los carbones porosos fueron obtenidas con un microscopio Carl Zeiss EVO 10-MA, acoplado a un microanalizador de EDS (Oxford-INCA).

Tabla 4. Nomenclatura asignada a los carbones obtenidos utilizando moldes de SiO₂, HPC hace referencia al carbón poroso jerárquico (de sus siglas en inglés "*Hierarchical porous carbon*"), PC hace referencia a carbón poroso (de sus siglas en inglés "*Porous carbon*")

Molde SiO ₂ (nm)	Nomenclatura para el carbón obtenido
70	HPC-70
120	HPC-120
300	HPC-300
400	HPC-400
400 (Molde eliminado antes de la carbonización)	PC-400
500	HPC-500

4.1.3 Preparación de las tintas utilizadas en la caracterización electroquímica de los sistemas estudiados.

Para el análisis electroquímico tanto de los carbones como de los catalizadores soportados, se preparó una suspensión acuosa de 2,0 mg mL⁻¹ del catalizador soportado o del carbón a estudiar, el cual se dispersó por ultrasonido en 15 µL de Nafión (5 wt.% Aldrich) y 500 µL de agua destilada.

4.1.4 Medidas electroquímicas, Celda convencional de tres electrodos.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas utilizando un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30, en una celda convencional de tres electrodos: como electrodo auxiliar se utilizó una placa de carbón vítreo de elevada área superficial; como electrodo de trabajo, un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro; como electrodo de referencia, se utilizó el electrodo normal de hidrógeno RHE para las medidas en medio ácido. Para medidas realizadas en medio neutro se utilizó el electrodo de Ag/AgCl como referencia.

4.1.5 Caracterización electroquímica de los carbones porosos (HPC)

Se realizó voltamperometría cíclica para determinar el área electroactiva de los materiales carbonosos sintetizados. En este estudio se hace una evaluación electroquímica del área del carbón. Estas medidas nos dan una idea aproximada de la superficie accesible para cualquier proceso electroquímico en medio acuoso.

La capacitancia diferencial fue calculada de acuerdo a:

$$C_d = i/v \quad \text{Ec. 37}$$

Donde i es la corriente y v es la velocidad de barrido. Si i es expresado en amperios y v en Vs^{-1} , la capacidad se calcula en faradios.

Con la ayuda de esta fórmula, la corriente de una voltamperometría cíclica puede ser expresada como capacidad diferencial. La capacitancia nos da una idea comparativa de la extensión del área electroactiva. La conversión de la corriente a valores capacitivos es posible debido a que la contribución relativa de la corriente pseudocapacitiva mostrada por la superficie es muy pequeña y, por lo tanto, no se requieren factores de corrección para su consideración, como se verá más adelante.

4.1.5.1 Caracterización electroquímica en diferentes concentraciones de electrolito soporte.

Para observar el comportamiento de la doble capa del HPC-400 (carbón obtenido utilizando como molde NP de SiO_2 de 400 nm) se realizaron voltamperometrías cíclicas en H_2SO_4 1 M entre 0,2 y 1 V vs RHE a diferentes velocidades de barrido, en un intervalo que va desde $1 Vs^{-1}$ a $0,1 Vs^{-1}$. Este tipo de experimento se realizó también en diferentes concentraciones de KCl (1; 0,1 y 0,01 M), pero en este último caso se utilizó como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Sobre el electrodo de trabajo (disco carbón vítreo de 3 mm de diámetro) se depositó 20 μL de la tinta que contiene el HPC-400. Para eliminar el oxígeno disuelto en electrolito se burbujeó N_2 .

4.1.5.2 Caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica

Para la caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica del HPC-400, se utilizó como electrolito soporte H_2SO_4 1 M, Estas medidas fueron realizadas utilizando un PC4 Potenciostato-Galvanostato-ZRA (Gamry Instruments, Inc) y un software para impedancia CM 300. Las medidas fueron realizadas con una perturbación de voltaje sinusoidal de 1 mV. Para la simulación del circuito y el fiteo de los datos se utilizó el software de análisis EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy. (Gamry Instruments) provisto por el fabricante.

4.1.5.3 Determinación del coeficiente de difusión del ferrocianuro de potasio en electrodos de carbón

4.1.5.3.1 Cronoculometría del ferrocianuro de potasio en carbono vítreo

Se realizaron medidas del coeficiente de difusión sobre un electrodo de carbón vítreo plano, con un diámetro de 3 mm. Se utilizó ferrocianuro de potasio 10^{-3} M en KCl 0,1 M, como electrodo de referencia Ag/AgCl, y como contra electrodo un alambre de Pt de elevada área superficial. Los experimentos se realizaron variando la concentración de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SIGMA-ALDRICH), entre 10^{-3} M y 10^{-5} M, se realizó un salto de potencial de 0 V hasta 0,6 V vs Ag/AgCl, durante 300 segundos.

4.1.5.3.2 Cronoculometría del ferrocianuro de potasio en electrodo de HPC-400

Se realizaron medidas cronoculométricas en ferrocianuro de potasio utilizando como electrodo de trabajo el carbón poroso jerárquico HPC-400. Para ello, 20 μL de la tinta fueron depositados sobre un carbono vítreo. Estos ensayos fueron realizados bajo las mismas condiciones del análisis anterior. La diferencia está en el segundo salto de potencial, el cual se realizó durante 10 min (600 s). Los resultados del coeficiente de difusión del ferrocianuro de potasio (en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) obtenidos en el disco de carbón plano fueron utilizados como referencias para determinar el área en cm^2 del carbón HPC-400.

4.1.5.4 *Determinación de áreas electroquímicamente activas por adsorción de quinona*

4.1.5.4.1 *Determinación de áreas electroquímicamente activas por adsorción de quinona en carbono vítreo*

Un método para calcular áreas electroquímicamente activas se basa en la propiedad de las quinonas de adsorberse en la superficie del carbón, para esto se preparó una solución de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (NQ) (SIGMA-ALDRICH $C_6H_6O_3$ PM= 174.16) 10^{-5} M en agua destilada.

Un electrodo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro (denominado GC-2) fue pulido con alúmina de $0,3 \mu\text{m}$ y luego con alúmina de $0,05 \mu\text{m}$. Posteriormente se llevó a ultrasonido durante 3 min en agua destilada con el fin de eliminar la alúmina que haya quedado en el carbón.

La primera prueba electroquímica es un blanco del carbón en ácido sulfúrico 1 M. Una vez comprobado electroquímicamente el estado de la superficie, el electrodo se lavó con agua destilada y finalmente el GC-2 se sumergió en la solución que contenía la NQ por 20 minutos. Pasado este tiempo, el electrodo se retiró de la disolución y se lavó con agua destilada.

Para la determinación de la relación entre carga y área electroquímica después de la adsorción de la NQ, se realizó una voltamperometría en una disolución de ácido sulfúrico 1 M previamente desoxigenada, entre 0,1 V y 0,6 V vs. Ag/AgCl, y a una velocidad de 20 mVs^{-1} . Estos experimentos se realizaron por quintuplicado, los datos obtenidos de la carga de la NQ fueron promediados, y este valor final se dividió por el área geométrica del carbón utilizado. Los resultados quedan así expresados en valores de μCcm^{-2} . Estos valores iniciales fueron utilizados para calcular el área de otro electrodo de carbono vítreo de área conocida ($d = 7 \text{ mm}$) con el fin de validar la técnica. Para esto, el carbono vítreo (GC-3) fue previamente pulido con el mismo procedimiento utilizado en el GC-2, la diferencia en el procedimiento de adsorción de la NQ fue en el tiempo de adsorción el cual fue realizado durante 30 min.

4.1.5.4.2 Determinación del área electroquímicamente activa del carbón poroso jerárquico por adsorción de quinona:

Para la determinación del área electroquímicamente activa del carbón poroso HPC-400, se depositaron 20 μL de la tinta HPC-400 sobre una placa de carbono vítreo. Esta tinta fue secada a temperatura ambiente en atmosfera de nitrógeno, para luego proceder a la adsorción de NQ por un periodo de 8 días. Este lapso de tiempo prolongado nos permite asegurar que los procesos difusivos son suficientes como para garantizar que el proceso de adsorción ocurre en la totalidad de la estructura porosa del carbón.

Finalmente, el área fue calculada por integración de la zona de oxidación de la quinona en el barrido anódico, asumiendo para ello una carga de 15,52 μC por cm^2 de carbón (dato obtenido y validado en superficies de carbono vítreo plano, según se discute en el punto anterior).

4.1.6 Determinación de los estados de oxidación de los carbones porosos jerárquicos HPC (300, 400, 500nm) por XPS

La determinación de los estados de oxidación del carbón, la presencia y cantidad de oxígeno presente en los carbones sintetizados y la relación atómica C/O se determinó por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) K-ALPHA (Thermo Scientific). Para la obtención de los espectros se utilizó radiación Al-K α (1486,6eV), spot con diámetro de 400 nm, a 3 mA \times 12 kV. El analizador hemisférico alfa fue operado en un modo de energía constante. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso o transmisión de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos. Como consecuencia de la acumulación de cargas positivas durante la adquisición de los espectros, y teniendo en cuenta la naturaleza carbonosa de las muestras, el pico correspondiente al nivel C1s se utiliza como patrón de referencia de los desplazamientos del espectro por el efecto de carga. Esto permite una precisión de la determinación de las líneas espectrales de $\pm 0,1$ eV.

4.2 Estrategias para la incorporación de catalizadores en el carbón poroso jerárquico (HPC)

4.2.1 Autoensamblado capa por capa.

4.2.1.1 Síntesis de Nanopartículas de Plata

Una estrategia interesante para disminuir la cantidad de Pt e incrementar su superficie específica (manteniendo su estabilidad) es realizar estructuras del tipo cascara o corazón-cascara. En este enfoque, es interesante el empleo de nanopartículas de Ag debido a que puede ser fácilmente intercambiada por Pt¹²⁹, Au o sus aleaciones para dar estructura del tipo cascara¹³⁰

La síntesis de nanopartículas de plata se llevó a cabo por modificación del método propuesto por Selvakannan¹³¹, que consiste en la adición de 10 mL de nitrato de plata 10^{-3} M (AgNO_3 99,8%, Cicarelli) a una solución 10 mL de tirosina 10^{-3} M ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$, 99%, Fluka). Esta mezcla se diluyó hasta 100 mL con agua destilada. Posteriormente se le adicionó hidróxido de potasio (KOH) (Cicarelli, 85%) 10^{-1} M hasta pH 10. La solución se llevó a ebullición bajo agitación constante hasta alcanzar una coloración amarilla, cuya tonalidad es característica de la formación de las nanopartículas de plata. Estas Nanopartículas fueron caracterizadas por UV-Vis.

Adicionalmente se realizó un control, el cual consistía en llevar a cabo la reacción en ausencia de hidróxido de potasio, donde no se observó cambio de color.

4.2.1.2 Caracterización electroquímica de las NP Ag-Tyr y Reemplazo galvánico por Pt

Las nanopartículas de plata obtenidas (NP Ag-Tyr), se concentraron por centrifugación. Posteriormente se depositaron 10 μL de NP Ag-Tyr sobre un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, y se secaron bajo atmósfera de nitrógeno. Para realizar el reemplazo galvánico de la plata por platino se adicionó 10 μL de H_2PtCl_6 (8% wt, Aldrich) y se dejó en reposo durante 90 min. El electrodo fue lavado con agua destilada y luego tratado con una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) (Merck,

25%) 1 M durante 20 min. Se lavó y posteriormente se trató con ácido nítrico (HNO_3) 1 M durante 20 min.

El reemplazo galvánico fue corroborado por voltamperometría cíclica, utilizando un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30. La CV se realizó en medio acuoso, utilizando como electrolito soporte ácido sulfúrico 1 M (H_2SO_4 , 95-98%, Cicarelli); como electrodo de referencia se utilizó el electrodo normal de hidrógeno RHE, y como electrodo auxiliar una placa de carbón vítreo. Posteriormente se realizó una CV en presencia de metanol 1 M (grado HPLC, Sintorgan) / H_2SO_4 1 M para observar si las nanopartículas obtenidas presentaban actividad para la reacción de oxidación de metanol.

4.2.2 Síntesis de nanopartículas de platino utilizando un polímero redox

Se sintetizaron nanopartículas de platino partiendo de una solución 10^{-3} M de ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 , se le adicionó Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) poli (estirenosulfonato) (PEDOT-PSS) al 10%, en presencia de hidrógeno, durante 12 horas, las nanopartículas obtenidas fueron lavadas con agua destilada.

Para caracterizar las nanopartículas de Pt y ensayar la capacidad de realizar autoensamblados con las mismas, se utilizó cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC). Los autoensamblados se llevaron a cabo sobre un disco de carbón vítreo el cual fue sumergido en una solución que contenía PDADMAC con una concentración de 1 mg mL^{-1} durante 20 min. El carbón se lavó con agua destilada y posteriormente se sumergió en una solución que contenía las nanopartículas de platino durante 20 min. Finalmente, el electrodo fue lavado con agua destilada. Este procedimiento se realizó 6 veces. Para corroborar el autoensamblado de PDADMAC-Pt se realizó CV utilizando como electrolito soporte H_2SO_4 1M.

4.2.3 Ensamble de nanopartículas sobre el HPC-500

4.2.3.1 Ensamblado de NP de Ag-Tyr sobre el HPC-500- reemplazo galvánico por Pt

Para incorporar las NPs de Ag-Tyr dentro de HPC-500, en la estructura porosa del carbón se utilizó la técnica de autoensamblado capa por capa. Con tal fin se

pesaron 40 mg de HPC-500, al cual luego se le adicionó un polielectrolito cationico, el PDADMAC (1 mg/mL^{-1}) y finalmente se llevó a ultrasonido durante media hora. Cumplido este tiempo, se realizaron sucesivos lavados con agua destilada para eliminar el excedente de PDADMAC no adsorbido a la superficie del carbón y se adicionó 200 μL de NP Ag-Tyr 10^{-4} M. La mezcla HPC-500-PDADMAC + NP Ag-Tyr se dejó 24 horas para permitir el ensamble de las NP. Luego el compuesto HPC-500-PDADMAC/Ag-Tyr fue lavado con agua destilada para remover el exceso de nanopartículas no adsorbidas y se adicionó una alícuota de H_2PtCl_6 10^{-3} M, dejando el sistema en reposo durante 24 horas para permitir el remplazo galvánico de la Ag por el Pt. Finalmente, se lavó la mezcla con agua destilada, se secó y se almacenó para su posterior análisis.

4.2.3.2 Ensamble de nanopartículas de Pt-PEDOT-PSS sobre el HPC-500

Para el ensamble de las NP de Pt obtenidas utilizando PEDOT-PSS sobre el carbón HPC-500 se utilizó PDADMAC, el cual fue adicionado a 40 mg de carbón. Esta mezcla fue llevada a ultrasonido durante 30 min. Posteriormente se realizaron sucesivos lavados con agua destilada y se adicionó 200 μL de NP Pt-PEDOT-PSS 10^{-3} M. La adsorción continuó durante 24 horas, y fue lavado con agua destilada, se secó y se almacenó para su posterior análisis.

4.2.4 Impregnación de carbones porosos (HPC) por el método del ácido fórmico

4.2.4.1 Impregnación directa

Los carbones porosos obtenidos fueron impregnados por el método del ácido fórmico¹³². Este consiste en la adición de ácido fórmico a pH básico (formiato de sodio) a los carbones, para luego tratarlos con ultrasonido durante 15 min. Luego, la solución que contiene el material carbonoso y el agente reductor es calentada a una temperatura entre 80-85°C, y se le hacen adiciones sucesivas de H_2PtCl_6 y $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en proporción 1:1 hasta llegar a un 20% de carga metálica con relación al peso del carbón. Se continúa el calentamiento a 80°C durante media hora con agitación constante, y posteriormente se dejan en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas.

4.2.4.2 Impregnación inversa

El material carbonoso a impregnar es, morfológicamente, muy distinto a una nanopartícula de carbón. La diferencia más importante a tener en cuenta en el proceso de impregnación, es que la mayor proporción de su área electroquímicamente activa se encuentra dentro del material, muy por debajo de la "superficie" exterior de la macropartícula de carbón. Por esta razón se ensayó un método alternativo de impregnación utilizando ácido fórmico como reductor, donde se ha alterado el orden en el que se realiza el agregado de reactivos.

Esta modificación consiste en adicionar primero los precursores metálicos (H_2PtCl_6 y $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en proporción 1:1 y con un porcentaje del 20% de carga metálica con relación al peso del carbón. Luego de media hora de agitación, la suspensión se calentó a una temperatura entre 80-85°C. Cuando la solución alcanzó esta temperatura se realizó adiciones sucesivas de ácido fórmico pH 12, ajustado con NaOH (formiato de sodio), hasta llegar al volumen final deseado. La agitación continuó durante 48 horas a temperatura ambiente.

El proceso se utilizó con los HPC de 300 nm, 400 nm, 500 nm. Además, también se impregnó el carbón PC-400, con H_2PtCl_6 y $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en proporción 1:1 y con un porcentaje del 20% de carga metálica con relación al peso del carbón.

4.3 Síntesis de los catalizadores HPCs PtPd

Para la síntesis de los catalizadores HPCs-PtPd, se pesaron 100 mg del carbón HPC-X (donde X = 300, 400 o 500 nm) y se le adicionó una mezcla que contenía H_2PtCl_6 y PdCl_2 en una proporción 1:1 en 50 mL de agua. Esta mezcla se dejó en agitación por aproximadamente 12 horas. Transcurrido este tiempo, se ajustó el pH a 5 por adición de NaOH (volumen final 70 mL aprox.), y se continuó la agitación durante 6 horas. La reducción se realizó utilizando NaBH_4 (50 mg / 50 mL de H_2O) como agente reductor, adicionando 1 mL cada 3 min y se dejó en agitación durante 24 horas aprox. Finalmente se filtró, se lavó con agua destilada, y se secó para su posterior uso.

Nota: el PdCl_2 fue disuelto por adición de HCl concentrado, y posterior adición de agua.

4.4 Caracterización electroquímica

Para el análisis electroquímico de los carbones impregnados, se depositó una alícuota de la suspensión que contenía el catalizador sobre un disco de carbón vítreo ($\phi=3$ mm) de modo de cubrir toda la superficie del mismo, y luego el electrodo fue secado a temperatura ambiente en presencia de nitrógeno. Los blancos se realizaron en ácido sulfúrico 0,5 M. El área electroactiva se calculó por stripping de una monocapa de CO adsorbida a 0,2 V durante 10 min. La solución fue burbujeada con Argón con el fin de eliminar el oxígeno disuelto y el CO en solución. Se realizaron voltamperometrías cíclicas a 20 mVs^{-1} , en H_2SO_4 0,5 M / / CH_3OH 0,5 M, y cronoamperometrías a un potencial de 550 mV durante 10 min.

Los catalizadores activos para la reacción de oxidación de ácido fórmico fueron evaluados por voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0,5 M / HCOOH 0,5 M a una velocidad de 20 mVs^{-1} y posteriormente cronoamperometrías a un potencial de 550 mV y 600 mV, durante 10 min.

Las Corrientes están expresadas en densidades de corriente J (μAcm^{-2}), calculados a partir de la corriente medida I (A) y el área electroactiva S (cm^2). S se estima a partir del stripping de CO.

4.5 Caracterización electroquímica por DEMS. Stripping de CO y electro-oxidación de metanol

El análisis de los productos volátiles y gaseosos generados durante la electro-oxidación de metanol: ácido fórmico (detectado como formiato de metilo) y dióxido de carbono, se realizó utilizando la técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). Este trabajo fue realizado durante las pasantías realizadas en la Universidad de la Laguna (Tenerife, España).

En la literatura se ha descrito el diseño del DEMS^{121,132}. Para los experimentos discutidos en este trabajo, se conectó una celda electroquímica a una cámara que contiene un espectrómetro cuadrupolar de masas (QMS) con un detector (PFEIFFER VACUUM QMS 200). Para permitir una detección diferencial, la mayor parte de los productos de reacción son evacuados del MS por una bomba de diafragma. La presión final requerida para la medida ($\sim 5,5 \times 10^{-5}$ atm) se obtiene por medio de una bomba turbomolecular. En la figura 12 se observa una fotografía del

espectrómetro de masas acoplado a la celda electroquímica, y en la figura 13 se muestra un esquema de las principales partes del equipo utilizado y como están conectados entre sí.



Figura 12. Espectrómetro de masas acoplado a la celda electroquímica, para la caracterización superficial de los catalizadores sintetizados. Equipo utilizado en las estancias en la Universidad de La Laguna

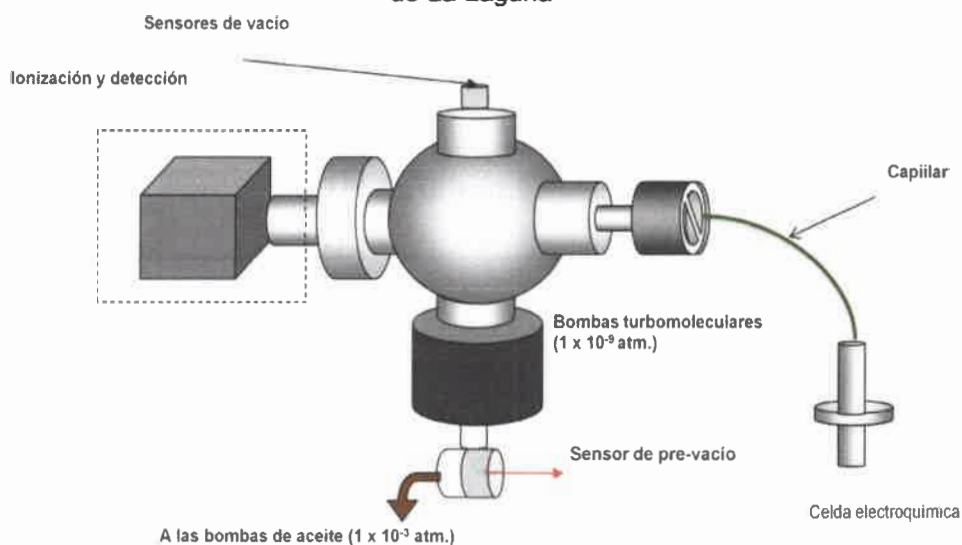


Figura 13. Esquema del equipo utilizado durante los experimentos de DEMS.

En la literatura se puede encontrar diferentes descripciones de una celda electroquímica utilizada en DEMS.^{27, 133} Desde el punto de vista puramente electroquímico, se trata de una celda con arreglo de tres electrodos (Figura 14), con la particularidad de que el electrodo de trabajo tiene una perforación en su centro que permite insertar un capilar bloqueado en su extremo por una delgada lámina de Teflón poroso (hidrofóbico) (Figura 15). Sobre este electrodo se deposita el material a estudiar. Por simplicidad se utiliza como referencia un electrodo de hidrógeno preparado en el electrolito soporte. Como contra electrodo se utilizó una barra de grafito de elevada área superficial. El electrodo de trabajo consiste en un disco de carbón vítreo ($\phi = 8$ mm), el cual posee un hueco de 3 mm de espesor en el centro, a través del cual se inserta la sonda del masas cubierta con una membrana porosa. El catalizador se deposita como una fina capa sobre la membrana que está en contacto con el carbón. La membrana actúa como interface entre el electrolito y el sistema de vacío. Este sistema permite analizar las muestras bajo condiciones de difusión lenta y convección natural ($v: 0,002$ Vs⁻¹). Las especies gaseosas producidas en la superficie electroactiva son seguidas por espectrometría de masas. Todos los potenciales son reportados versus RHE.

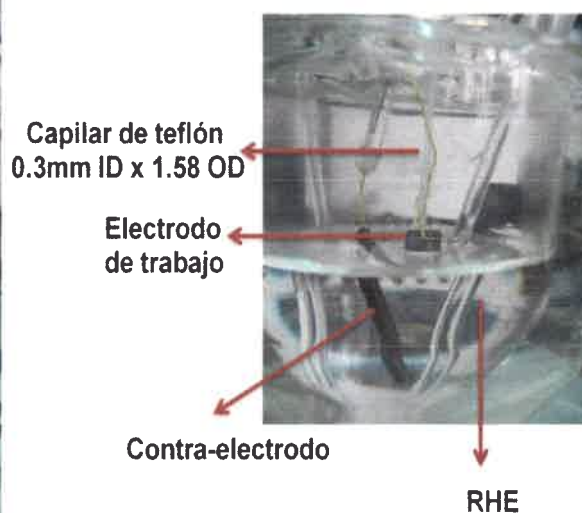


Figura 14. Fotografía de una celda de tres electrodos acopladas al Espectrofotómetro de masas

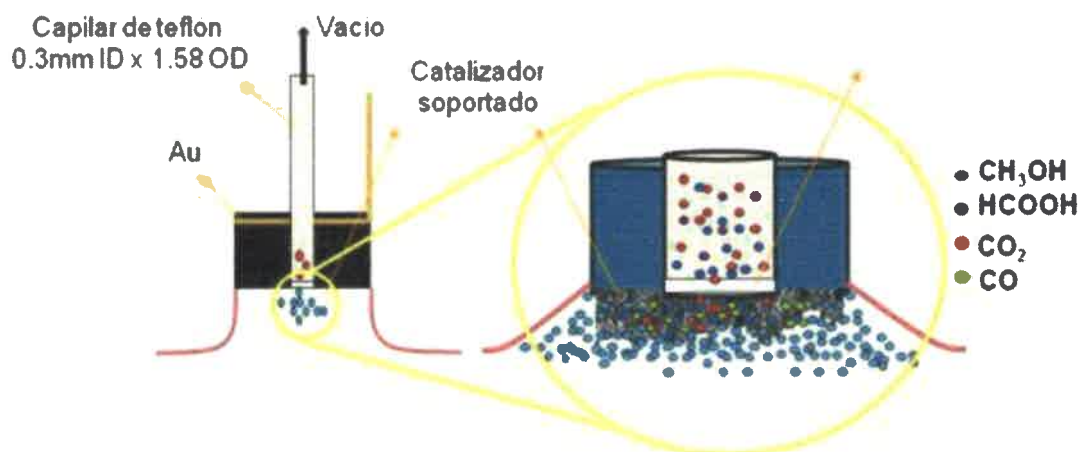


Figura 15. Configuración del electrodo de trabajo utilizado en el DEMS

Los catalizadores fueron preparados a partir de una suspensión acuosa que contiene 2 mgmL^{-1} del catalizador en $15 \mu\text{L}$ de Nafión (5 wt. %, Aldrich) y $500 \mu\text{L}$ de agua destilada. Una alícuota ($10 \mu\text{L}$) de la suspensión fue depositada sobre el carbón vítreo y secada a temperatura ambiente bajo atmosfera de Ar.

Las áreas electroquímicas de los catalizadores fueron medidas a partir del stripping de CO por integración del pico de oxidación, asumiendo una carga de $420 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Estas áreas electroactivas fueron luego utilizadas para calcular las densidades de corriente J (mAcm^{-2}). El CO fue adsorbido a un potencial $0,2 \text{ V}$, burbujeando este gas en el electrolito durante 15 min. El exceso de CO fue eliminado de la disolución por burbujeo de gas Ar durante 20 min. Manteniendo el control del potencial. Finalmente se cicla entre $0,05 \text{ V}$ y $0,80 \text{ V}$ a 2 mVs^{-1} y se integra la corriente del pico de oxidación.

La reacción de oxidación de metanol se caracterizó por voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los voltamperogramas fueron realizados en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ entre $0,05$ y $0,80 \text{ V}$ a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} , estos experimentos fueron realizados a 25° y 60°C . El potencial superior se fijó en $0,80 \text{ V}$, debido a que a potenciales mayores se producen cambios irreversibles en la composición del catalizador debido a un incremento en la concentración superficial de Pt por disolución del Ru^{134} . Las curvas cronoamperométricas $j-t$ fueron registradas en la misma solución a $0,55 \text{ V}$ durante 600 s.



CAPÍTULO V.

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

5.1 Síntesis y caracterización de las NP de SiO₂.

Como se detalló anteriormente, se sintetizaron nanopartículas de SiO₂ de diferentes tamaños por hidrólisis de TEOS en etanol, en presencia de agua e hidróxido de amonio¹²⁸. En esta síntesis, dos soluciones de igual volumen fueron mezcladas rápidamente. Una solución contenía etanol y TEOS; y la segunda solución, etanol agua/hidróxido de amonio. La mezcla de reacción se torna opalescente durante los primeros dos minutos, indicando la formación de las partículas de SiO₂, la reacción continuó en agitación durante 6 horas. Después de concluida la reacción, la NP fueron lavadas en etanol absoluto.

La caracterización se realizó mediante dispersión de luz dinámica. Los resultados se pueden observar en la figura 16. Los datos obtenidos por DLS muestran que las nanopartículas tienen un diámetro de 401 nm con un índice de dispersión de 0,0327 (~3 %), lo que nos muestra que las nanopartículas obtenidas son prácticamente monodispersas. Este resultado concuerda con los observados por SEM; donde se puede apreciar esferas monodispersas de alrededor de 390 nm. (Figura 12). Para obtener el ópalo de SiO₂, la solución que contiene las nanopartículas de SiO₂ es centrifugada y secada a 100 °C, Después de la sedimentación de las nanopartículas de SiO₂ y posterior tratamiento térmico a 1000 °C por 4 horas, se obtuvo un sólido de color blanco (ópalo de esferas de óxido de silicio interconectadas).

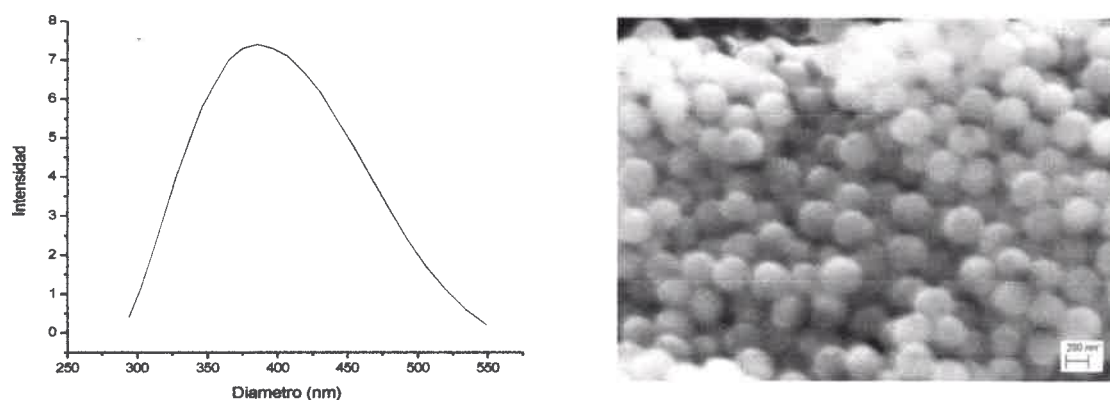


Figura 16. Der. Grafico distribución de tamaño de las Nanoesferas de SiO_2 de 400 nm de diámetro, determinado por dispersión de luz dinámica. Izq. Imagen SEM de las nanopartículas de SiO_2

5.2 Síntesis de carbones porosos

Las contracciones en volumen de las resinas resorcinol/formaldehído (RF) debidas a la transformación de una resina aromática (conteniendo C, H y O) en un sólido de carbón, son fácilmente observables por comparación entre las muestras antes y después de la pirólisis. En nuestro caso, el carbón poroso fue obtenido con la resina infiltrada dentro de un molde rígido formado por nanoesferas de sílice, por lo que la contracción en macroescala es muy baja debido a la presencia de un esqueleto rígido (ópalo SiO_2) que no se puede comprimir.

Después de la impregnación y una vez que la resina ha sido curada (calentamiento a 90°C) el molde rígido puede ser eliminado, o conservado durante la pirólisis para su posterior eliminación. El momento en el cual el molde es eliminado define claramente la obtención de dos tipos de materiales porosos diferentes.

La imagen de HRTEM (figura 17) corresponde a un Carbón poroso de 400 nm (PC-400), obtenido por eliminación del molde antes de la pirólisis, y se observa fácilmente que las nanopartículas al ser removidas de la matriz de carbón producen su réplica inversa, (macroporos en el rango entre 300 a 400 nm). Un aspecto adicional que cabe destacar es la ausencia de mesoporosidad en la pared del poro; en el inserto de la figura 17 se puede observar la textura de la pared, originada por la eliminación del molde rígido antes de la carbonización.

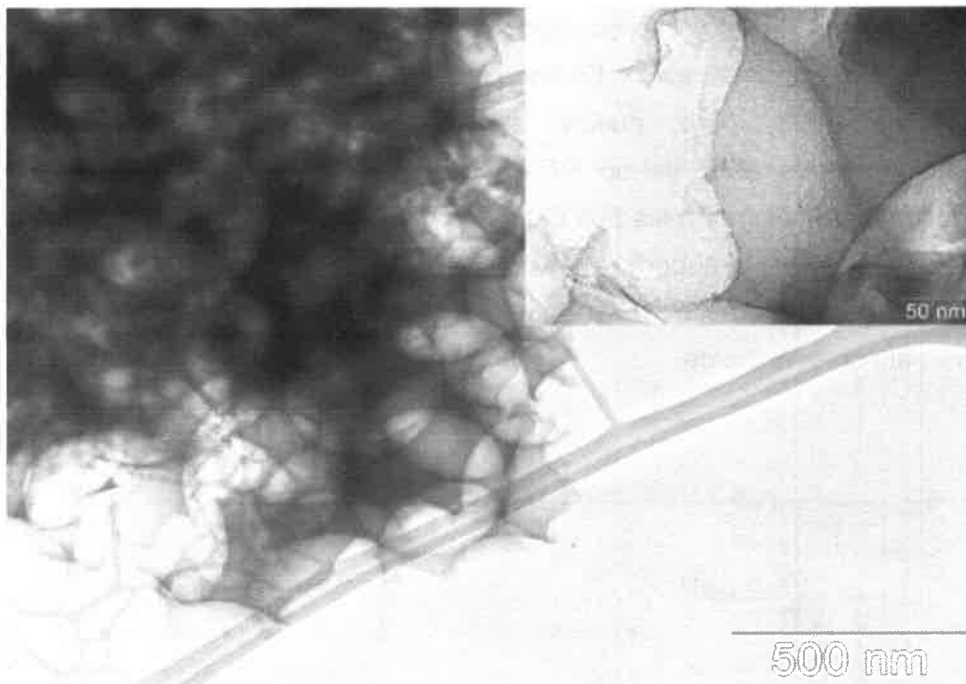


Figura 17. Imagen de HR-TEM del carbón obtenido por eliminación del molde de sílice antes de la pirolisis de la resina (PC-400). Inserto, imagen HR-TEM de alta magnificación en el que se muestra la nanoestructura de la pared del poro.

Cuando la resina es pirolizada en presencia del molde de SiO_2 (Carbón poroso jerárquico de 400 nm HPC-400) se obtiene un material muy diferente. La imagen de HR-TEM de la muestra B (figura 18) muestra una matriz de carbón compuesta de paredes altamente permeables. Un aumento de la magnificación de la imagen muestra que estas paredes mesoporosas están compuestas de retículos de carbón (ver inserto en la figura 18), las “ramas” de carbón poseen un espesor de ~ 10 nm. El material de carbón obtenido muestra así un segundo nivel de porosidad. Este tipo de nanoestructura se asemeja a las que dan origen a los monolitos de carbón, y se han propuesto como los bloques de construcción de la resina, los cuales después de la precipitación forman monolitos más o menos condensados^{135,136}. De hecho, los aerogeles de carbón que son obtenidos por secado supercrítico presentan, en la mesoescala una estructura idéntica. Es de destacar que la composición del precursor polimérico y el tratamiento de las muestras es el mismo en ambas experiencias hasta la solidificación de la resina. La diferencia radica en que al carbón PC-400, el molde le fue eliminado antes de la carbonización. De esta manera se descarta que la

interacción entre el molde y el precursor polimérico sea responsable de las diferentes texturas a escala manométrica¹³⁷. Es poco probable que la diferencia en la morfología de la pared del poro pueda ser una consecuencia directa de la aglomeración/condensación del sol RF en los intersticios del molde de SiO₂, ya que este proceso es el mismo en las dos muestras. Por otro lado, no parece lógico asumir que la existencia de una superficie de contacto elevada y el pequeño volumen de la red de RF puedan cambiar la forma en la cual las nanopartículas de la RF se aglomeran al copiar el molde.

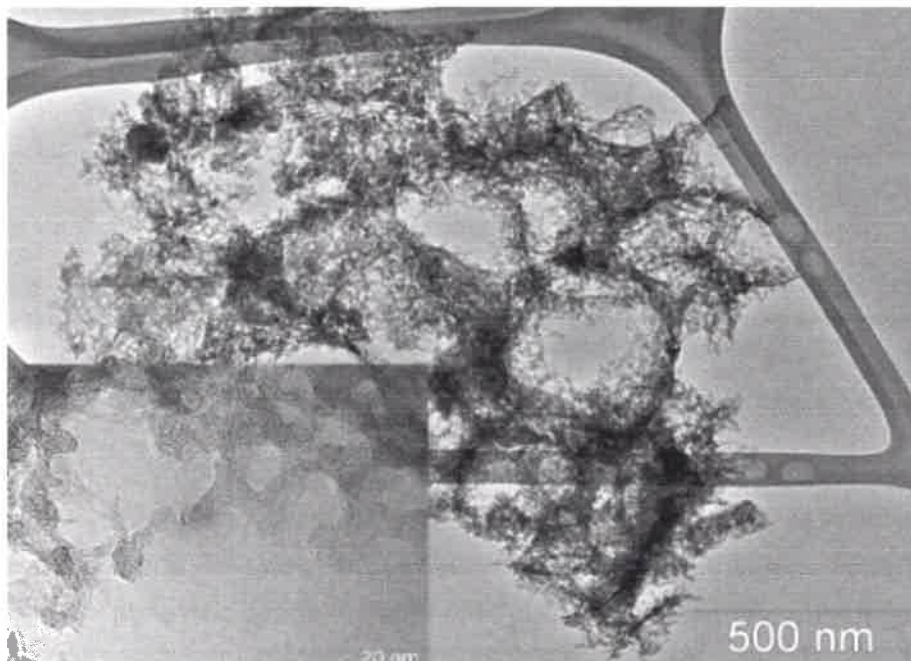


Figura 18. *Principal*, imagen HR-TEM del carbon macroporoso obtenido por pirolisis de RF en presencia del molde de sílice (HPC-400), seguida por la eliminación del molde. *Inserto*, alta magnificación mostrando la nanoestructura de la pared del poro.

De hecho, y en términos de estabilización, se esperaría un resultado inverso. Las elevadas áreas de contacto entre la RF y la sílice, presentes durante la pirolisis, podrían promover la aparición de una superficie plana debido a la estabilización adicional del precursor RF durante el primer paso de carbonización.

Estos resultados pueden ser interpretados de la siguiente forma: la fuerza mecánica y la simetría de los arreglos de sílice previenen que el precursor (resina)

tenga un desplazamiento local o una contracción en la macroescala. Por esta razón, el único mecanismo funcional para la relajación estructural durante la pirolisis opera en la dimensión del poro, y el hecho fundamental es que solo se relajan pequeños dominios de carbón. En esta escala, la reducción de tamaño causada por la densificación del carbón origina una desaglomeración al azar de las nanopartículas que han sido sinterizadas. El resultado final del proceso es la formación de una matriz de carbón interconectada, muy similar a la observada en los aerogeles de carbón. De una simple comparación con los otros carbones macroporos que se han obtenido durante este trabajo, se puede concluir que la función de los moldes es mucho más compleja que la que se conocía hasta este momento.

En la literatura se han publicado trabajos muy interesantes¹³⁸ y resúmenes¹³⁹ en los cuales se discute diferentes estrategias para generar carbones con estructuras jerárquicas, en los cuales se utilizan una combinación de diferentes moldes. Sin embargo, el efecto de las contracciones del material y su potencial para generar porosidad adicional a escala nanométrica no han sido descriptas hasta el momento.

Para tener una idea del porcentaje de contracción del carbón durante la carbonización, se sintetizó otro carbón, pero en este caso no se utilizó molde; se colocó la resina precursora de carbón en un tubo de ensayo. La resina obtenida se observa en la figura 19 (izquierda), y presenta una coloración naranja. Este disco de resina precursora de carbón posee un diámetro de aproximadamente 0.9 mm. Después de la carbonización se observa una disminución en el diámetro del carbón (Figura 19, derecha) de aproximadamente el 30%.



Figura 19. Imágenes del carbón obtenido sin la utilización del molde. Imagen de la Izq. resina antes de la carbonización; Der. Carbón obtenido después de la carbonización.

En la figura 20 se observa una imagen HR-TEM del carbón, donde se puede apreciar que no hay poros en la estructura y que el carbón no presenta planos grafíticos. Este tipo de carbono vítreo parece concordar con la estructura fuleroide propuesta por Harris¹⁴⁰.

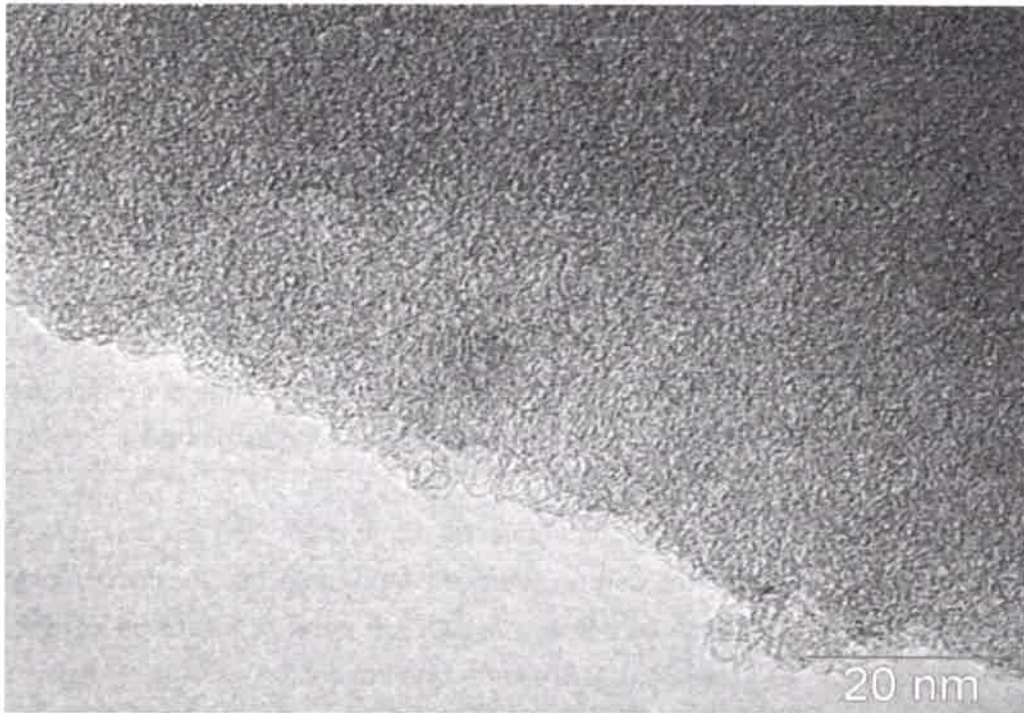


Figura 20. Imagen HR-TEM del carbon obtenido por pirolisis de RF en ausencia del molde de silica

Adicionalmente se observó que la presencia de un surfactante puede generar estructuras porosas de carbón mas ordenadas. Para esto, las nanopartículas de SiO_2 fueron suspendidas en una solución de dodecilsulfato de sodio al 1 % en agua, con agitación constante durante 24 horas. Posteriormente se decantó y se formó el ópalo. En este caso, el empaquetamiento de las nanopartículas genera arreglos hexagonales. Después de la impregnación con la resina y posterior carbonización se obtienen estructuras del tipo mostrado en la figura 21.

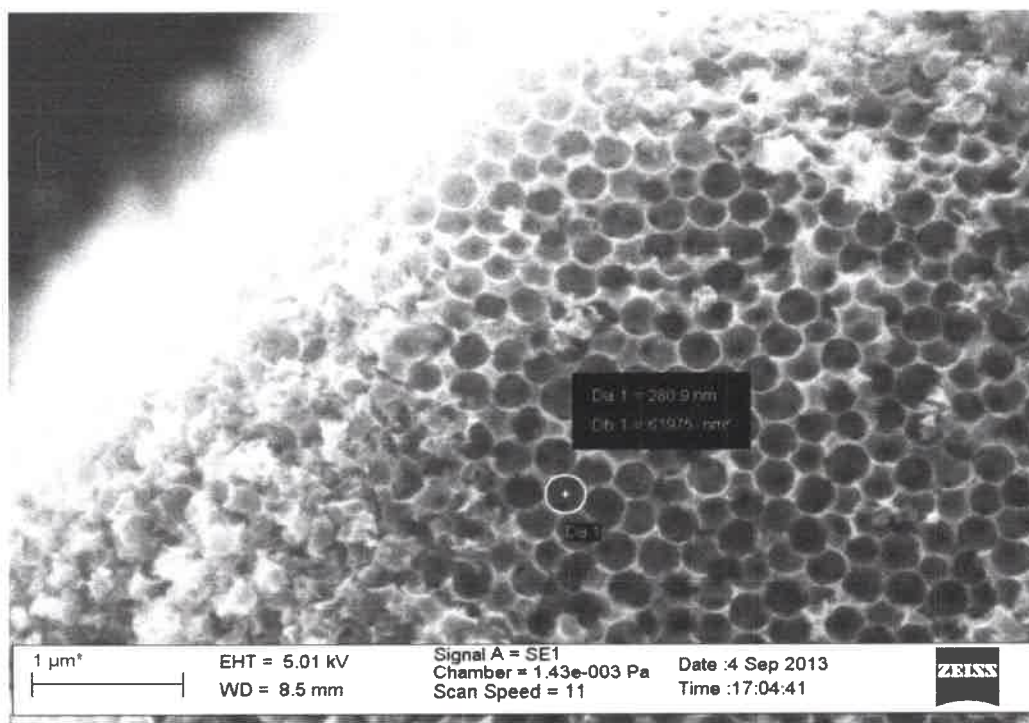


Figura 21. Imagen SEM del carbon obtenido utilizando SDS en la formación del opalo de SiO₂ previo a la impregnación

Hasta el momento hemos observado las ventajas que presenta el molde rígido para la obtención de materiales carbonosos con distribución modal o bimodal de poros, que se logra por eliminación del molde antes o después de la pirolisis. Una ventaja adicional está en el control de la porosidad que ofrece este tipo de molde. Las esferas de óxido de silicio se pueden sintetizar en tamaños que van desde los 70 nm hasta los 500 nm con muy baja polidispersidad, permitiendo variar el tamaño del macroporo en la matriz carbonosa resultante. Haciendo uso de esto, se sintetizaron materiales carbonosos utilizando esferas de óxido de silicio de 300 y 500 nm; denominados HPC-300 y HPC-500.

Los carbones porosos jerárquicos sintetizados HPC-X (X= 300, 400 y 500), muestran isothermas típicas de adsorción-desorción de nitrógeno, con su correspondiente distribución de tamaños (Figura 22). Las isothermas de nitrógeno observadas para los tres sistemas se clasifican como isothermas tipo II (de acuerdo a la nomenclatura IUPAC¹⁴¹), característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos o con mesoporos grandes o macroporos. Las isothermas tipo II representan el caso de adsorción en mono-multicapa¹⁴¹.

Las áreas superficiales específicas son calculadas de las medidas BET de adsorción de nitrógeno (Brunauer-Emmett-Teller), obteniéndose los valores reportados en la tabla 5, donde se observa que el carbón con mayor área superficial específica es el HPC 400 con $535 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que el HPC 300 y HPC 500 presentan áreas de 155 y $215 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No está muy claro a que se deba la disminución en el área en el HPC 300 y el HPC 500, debido a que los carbones son sintetizados siguiendo el mismo procedimiento. La diferencia está en el tamaño de las esferas de SiO_2 .

El carbón HPC 300 presenta una distribución de tamaño de poro de $3,5 \text{ nm}$ y 94 nm calculada por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda), el HPC 500 a $3,9 \text{ nm}$ y 98 nm , mientras que el HPC-400 presenta una distribución de tamaño de poro a 108 nm , no se observan mesoporos por este método. Sin embargo se observa en la tabla 5 que el HPC-400 es el que mayor valor de volumen de mesoporos presenta ($0.782 \text{ cm}^3/\text{g}$), con relación a los otros dos carbones.

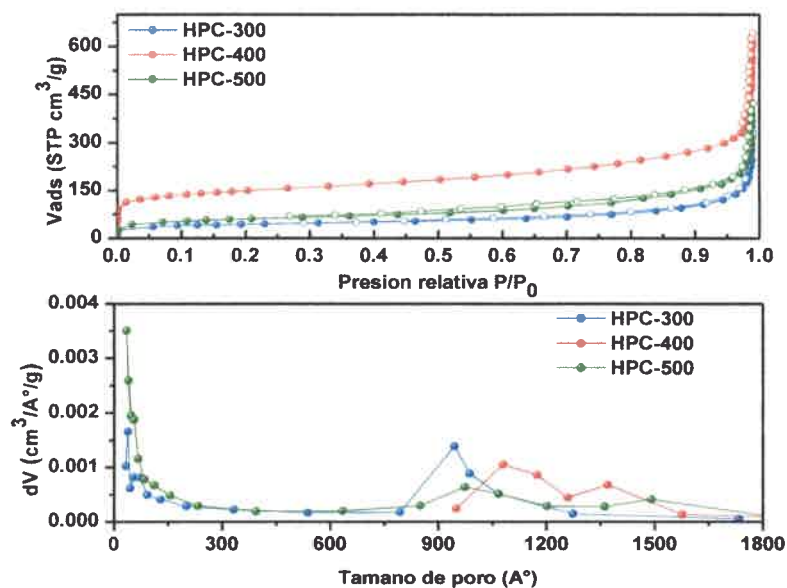


Figura 22. Isothermas de adsorción (lleno) y desorción (sin llenar) de nitrógeno para los carbones sintetizados. B) Las curvas de distribución de tamaño de poro, fueron calculadas de la rama de la isoterma de adsorción de nitrógeno por el método de BJH

Tabla 5. Parámetros estructurales de los carbones porosos jerárquicos, obtenidos de las medidas de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

	Area superficial especifica ^a (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _t ^c (cm ³ /g)	D _p ^d (nm)
HPC-300	155	0.070	0.443	0.513	3.9
HPC-400	535	0.215	0.782	0.997	108
HPC-500	215	0.095	0.559	0.654	3.5

^a Determinado por teoría de BET.

^b Determinado por Dubini-Radushkevich.

^c Volumen adsorbido a p/p_0 de 0.984.

^d Determinado por el método de desorción de BJH.

5.3 Caracterización electroquímica del soporte (HPC-400)

Las medidas de la capacidad de doble capa nos ofrecen un valor semicuantitativo de la extensión del área electroactiva. Cuando el molde de SiO₂ fue removido después de la pirolisis (HPC-400), la curva del CV (línea azul figura 23) muestra una capacidad diferencial de 130 Fg⁻¹ de carbón, asociada a la elevada área superficial. Este valor de capacidad es muy similar al reportado en carbones porosos CMK¹⁴². De estos valores, se estima un área electroactiva superficial de alrededor de 870 m²g⁻¹ (basado en 15 μFcm⁻²)¹⁴³. Cuando el molde de SiO₂ es removido después de la solidificación del compuesto silica-resina, pero antes de la pirolisis (PC-400), el voltamperograma muestra una capacidad diferencial de aprox. 30 Fg⁻¹ carbón (ca. 200 m²g⁻¹), cerca de un cuarto del primer valor (líneas negra en figura 23). Esta diferencia en capacidad diferencial está de acuerdo con la morfología observada en el carbón. La inclusión de un nivel adicional de porosidad en el tamaño de la macroescala aumenta la superficie accesible en la formación de la doble capa.

La conversión de corriente a valores capacitivos es posible debido a la insignificante contribución pseudocapacitiva (faradámica) mostrada por la superficie. Dada la baja contribución de la pseudocapacitancia, se puede pensar que la pirolisis produce un material que posee una baja cantidad de grupos funcionales sobre la superficie del carbón¹¹⁴, hecho que será corroborado más adelante. Por otro lado, la diferencia en los valores de área obtenidos a partir isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y aquellos obtenidos por métodos electroquímicos es razonable si se

considera que el valor de $15 \mu\text{Fcm}^{-2}$ no tiene en cuenta ningún fenómeno del tipo pseudocapacitivo.

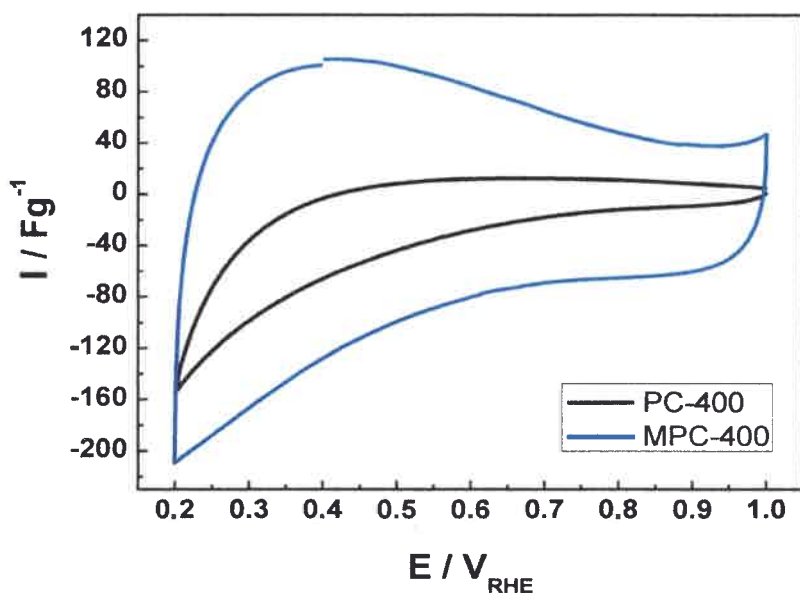


Figura 23. Voltamperograma cíclico en H_2SO_4 1 M, 5 mV/s del carbón poroso obtenido por pirólisis de RF en presencia del molde de sílice (línea negra) y en ausencia de este molde (línea azul); Corriente expresada en Fg^{-1} .

5.3.1 Caracterización electroquímica del carbón HPC-400, en diferentes concentraciones de electrolito soporte.

Dada que la estructura obtenida presenta un importante valor de capacidad de doble capa, es importante conocer cómo responde un sistema poroso de este tipo a parámetros tales como velocidad de barrido y tipo y concentración de electrolito. Además, los valores de capacidad observada hacen del HPC-400 un material con potenciales aplicación en el campo de los capacitores electroquímicos de doble capa. Estos análisis fueron realizados con voltamperometría cíclica.

5.3.1.1 Voltamperometrías cíclicas en H_2SO_4 1M

Para realizar los experimentos de CV se tomó una alícuota de 20 μL de la tinta en suspensión acuosa del HPC-400. Esta tinta fue depositada sobre un disco de carbón de 3 mm de diámetro, las experiencias se realizaron entre 0,2 V y 1 V vs RHE, a diferentes velocidades de barrido entre 1 Vs^{-1} a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$. En la figura 24 se observan los CVs, donde se puede apreciar que todas los voltamperometrías presentan una forma capacitiva, lo que nos permite calcular la capacidad por medio de la integración del voltamperograma. Teniendo en cuenta la velocidad de barrido, se obtiene la carga en Coulomb. Este valor, al ser dividido por el ΔE , arroja los valores de capacidad para cada CV, (tabla 6). Se puede observar que a medida que disminuye la velocidad de barrido se obtienen valores más altos de capacidad.

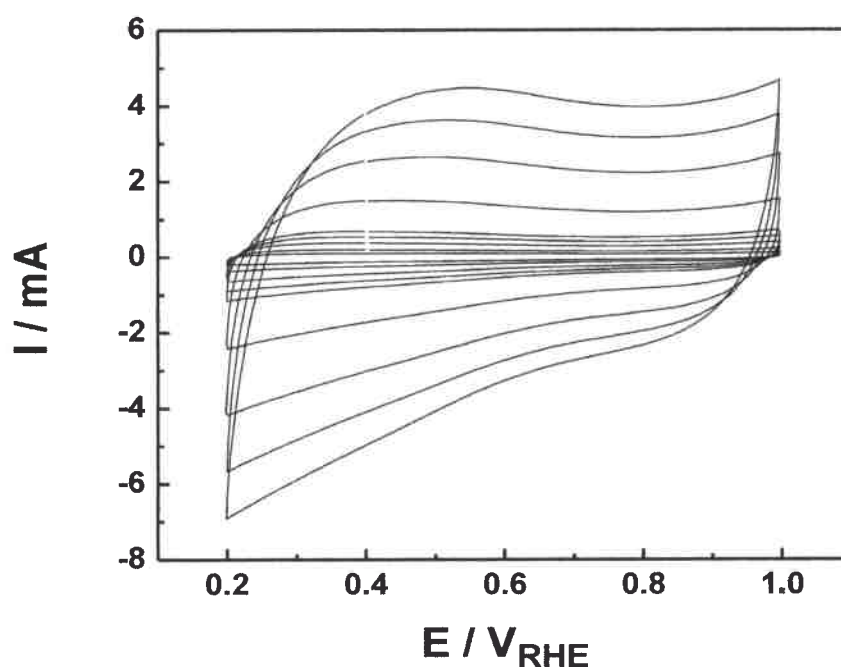


Figura 24. CVs del carbón HPC-400 en H_2SO_4 1 M a diferentes velocidades de barrido entre 1 Vs^{-1} a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$

Tabla 6. Capacidades diferenciales para diferentes electrolitos soporte, y diferentes concentraciones de KCl.

Velocidad mVs⁻¹	H₂SO₄ 1M C / Fg⁻¹	KCl 1M C / Fg⁻¹	KCl 0,1M C / Fg⁻¹	KCl 0,01M C / Fg⁻¹
10	103,91	149,14	73,42	44,16
25	88,84	60,31	65,25	31,84
50	80,67	50,64	52,28	23,52
75	75,60	43,17	38,31	19,28
100	71,95	41,48	40,23	16,45
250	61,88	31,03	26,46	8,84
500	53,12	24,38	17,19	4,81
750	47,92	20,83	12,81	3,22
1000	42,19	18,75	5,69	2,35

No se observa la presencia de picos anchos a 0,4-0,6 V_{RHE}, atribuidos a la presencia de grupos quinónicos superficiales¹⁴⁴, que generan la llamada pseudocapacitancia^{114, 145} de acuerdo a la reacción:



La presencia de estos grupos puede aumentar hasta en un 50% la capacitancia total. La pseudocapacitancia se origina por un proceso faradáico superficial y tiene la característica de que la carga generada durante el proceso de reducción u oxidación es continua y reversible, y es dependiente del potencial del electrodo. Esto quiere decir, que cuando el potencial del electrodo se varía a una velocidad constante, se obtiene una respuesta en corriente también constante. La pseudocapacitancia se puede generar de tres formas¹¹⁴.

1. Deposición a bajos potenciales, donde el grado de adsorción de las especies iónicas en la superficie del electrodo son dependientes del potencial.
2. Intercalación, donde la adsorción de las especies iónicas en el interior de la red del electrodo es dependiente del potencial.
3. Proceso redox (generalmente oxidación/reducción de un oxido) es dependiente del potencial del electrodo.

La pseudocapacitancia de tipo 3 es la más conocida, el caso más estudiado es la oxidación/reducción de la quinona Ec. 38, que se encuentra presente en muchos tipos de carbón.^{146,147}

Se realizó un análisis de XPS para determinar los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón HPC-400, así como de los carbones HPC-300 y HPC-500 que también son utilizados como soporte de catalizadores en el desarrollo de esta tesis, con el fin de observar si existe alguna influencia del tamaño del macroporo en la catálisis. En la tabla 7 se puede encontrar un análisis de la composición obtenida por XPS de los carbones sintetizados, donde se observan los diferentes contenidos de los elementos carbono y oxígeno. En el espectro de alta resolución para el C 1s y el O 1s se aprecian varios picos para los diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno.

La deconvolución y el análisis de los espectros obtenidos se realizaron con el software XPS Peak 41. La deconvolución para el C 1s (figura 25) de los carbones sintetizados da origen a 5 picos para el HPC-300 y 4 picos para el HPC-400 y el HPC-500. Las energías de enlace para el pico 1 están entre 282,71 y 283,6 eV que corresponde al carbón grafitico de hibridación sp². El segundo pico con energía de enlace entre 284,6-284,69 eV tiene que ver probablemente a la distorsión de la hibridación sp². El tercer pico entre 285,8 y 286,3 eV se asigna generalmente a éteres y fenoles, el pico 4 entre 287,42 y 288,57 eV se asigna a los grupos carbonilo o quinona, y el pico 5 a 290,72 eV corresponde al los grupos carboxilo o ester.

Los espectros de O 1s fueron deconvolucionados en 4 picos: pico 1 entre 529,6 a 530,76 eV que corresponde a los grupos quinona; pico 2 a 531,3 a 531,99 eV grupo carbonilo de anhídridos y lactonas y COH de fenoles; pico 3 533-533,47 eV es asignado al oxígeno de los ésteres (-CO-O-R), y el pico 4 a 534-535,15 eV corresponde al oxígeno de los grupos carboxilo y/o agua adsorbida^{142,120}

Analizando los datos de la tabla 7 se observa que los tres carbones poseen grupos oxigenados similares y la variación en el contenido de oxígeno de un carbón a otro es muy pequeña desde 5,25 % para el HPC-500, 7,17% para el HPC-300 y 7,36 % para el HPC-400, los contenidos en oxígeno son similares ya que el método de síntesis de los carbones fue el mismo, el único parámetro que se varió fue el tamaño del molde rígido.

La presencia de diferentes grupos funcionales oxigenados pueden proveer de pseudocapacitancia por un proceso redox. Las quinonas pueden favorecer este proceso por el equilibrio presentado en la Ec. 38, la quinona puede dar valores de pseudocapacitancia desde 2 eV por grupo de quinona, mientras que una capacidad de doble capa equivalente alcanza solo 0,18 eV por átomo superficial de carbón^{114,145}. Esto quiere decir que aun con un pequeño contenido de grupos quinónicos, se pueden tener valores altos de capacitancia por este proceso redox. La presencia de los grupos quinonas es corroborada por XPS, analizando el espectro del O 1s (Tabla 7) la banda a $\pm 530,2$ eV es asignada al grupo carbonilo de la quinona, mientras que la banda a $\pm 531,2$ eV es asignada a otro tipo de carbonilo como anhídridos y lactonas.

Otros grupos superficiales que contienen oxígeno incluyen los grupos alcohol, carboxílico, lactona, fenol o pirona, los cuales pueden ser electroquímicamente activos sobre la superficie del carbón a potenciales menores de 0,6 a 0,7 V vs RHE¹⁴⁸. En general estos grupos dan reducción irreversible pero su presencia puede cambiar la mojabilidad de la superficie y de esta manera afectar la capacitancia¹¹⁴. Por otra parte, la presencia de grupos cargados cambiará el potencial de carga zero de la superficie, afectando la capacidad. La pseudocapacitancia obtenida de estos grupos funcionales no ha sido bien demostrada en la literatura pero no puede ser excluida.

De estos resultados se puede concluir que la capacitancia del carbón HPC-400 no presenta contribución pseudocapacitiva ya que aproximadamente el 1,15 % corresponde al contenido de quinonas en la superficie del carbón.

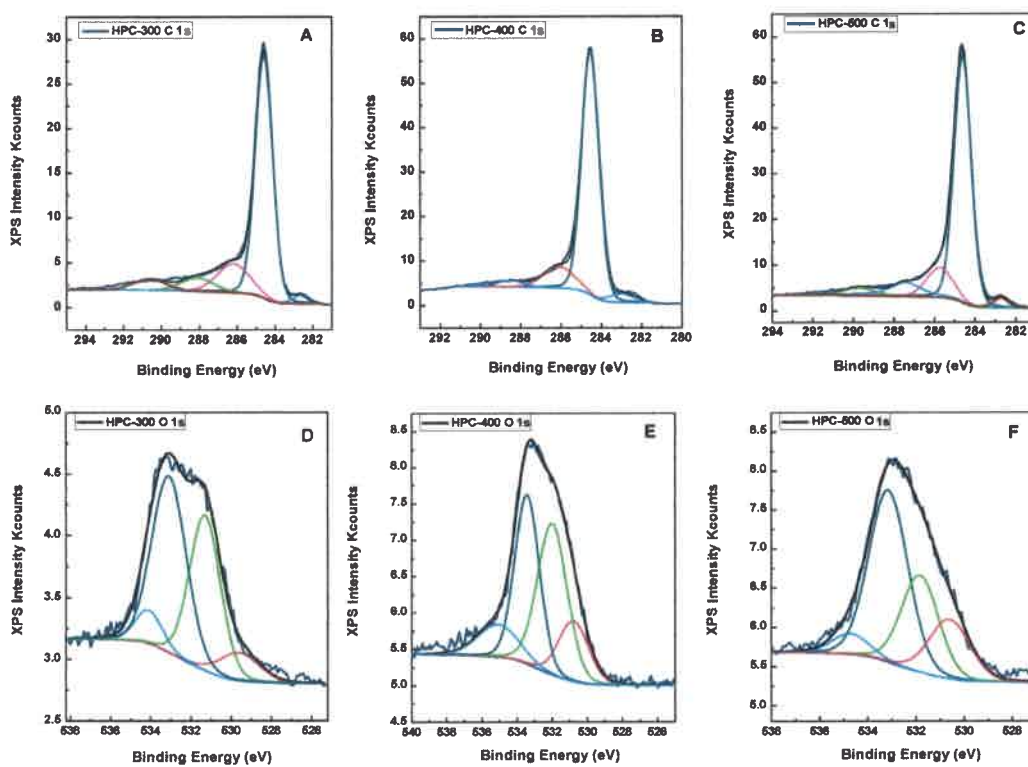


Figura 25. Espectros XPS para C 1s A) HPC 300; B) HPC-400; C) HPC-500. O 1s D) 300; E) HPC-400; F) HPC-500.

C1s	HPC-300			HPC-400			HPC-500		
	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%
C Grafítico sp2	282.8	903.53	1.92	283.1	3220.79	4.19	282.7	2711.5	3.41
Distorsión hibridización sp2	284.7	32928.34	70.02	284.6	61553.14	80.14	284.6	79447.7	76.16
C-OR, Fenol	286.3	7111.11	15.12	286.2	9645.60	12.56	285.8	10829.7	13.63
C=O/ Quinona	288.2	3293.70	7.00	288.6	2388.21	3.11	287.4	2199.13	2.77
RO-C=O / Carboxilo	290.7	2788.99	5.94	-	-	-	-	-	-
O1s	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%
C=O Quinona	529.6	579.95	8.57	530.8	1854.63	15.35	530.6	1679.01	17.97
C=O Anhídridos y lactonas, - COH Fenol	531.3	2518.96	37.22	531.9	4628.05	38.29	531.8	2480.51	26.55
CO-OR Ester	533	3191.58	47.16	533.5	4257.74	35.23	533.1	4656.19	49.84
HO-C=O / OH _{ad}	534	476.166	7.04	535.1	1344.86	11.13	534.7	526.543	5.64
Proporción atómica C/O	17.26			16.78			24.04		
	PORCENTAJE EN PESO			PORCENTAJE EN PESO			PORCENTAJE EN PESO		
	% C	%O		% C	%O		% C	%O	
	92.83	7.17		92.64	7.36		94.75	5.25	

Tabla 7. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el C 1s y el O 1s

La reacción (Ec. 38) requiere la presencia de protones y ocurre en medio ácido. En medio neutro, las quinonas se reducen a aniones radicales a potenciales más catódicos que $0.0 V_{RHE}$. Por lo tanto, una manera de evaluar la carga de cargado de doble capa sin contribución pseudocapacitiva consiste en medir a pH neutro.

5.3.1.2 Voltamperometrías cíclicas en diferentes concentraciones de KCl

Se realizaron diferentes experimentos variando la concentración de electrolito soporte (KCl). Comparando con los resultados obtenidos en H_2SO_4 1 M, es claro que tenemos valores de capacidad menores (ca. 50%) debido a la ausencia de protones en el electrolito.

Por una parte el ión K^+ es de mayor tamaño que el hidrógeno, por lo cual el espacio ocupado en la formación de la doble capa es mayor al que presenta el hidrógeno. Por otra parte, el protón presenta un coeficiente de difusión ca. 10 veces mayor que el K^+ ya que no difunde físicamente sino por un mecanismo de intercambio¹⁴⁹. Cuando comparamos las diferentes concentraciones de KCl (figura 26 y figura 27), se puede observar que a elevadas velocidades aumenta la resistencia a medida que se disminuye la concentración del electrolito, así como la capacidad diferencial se ve disminuida.

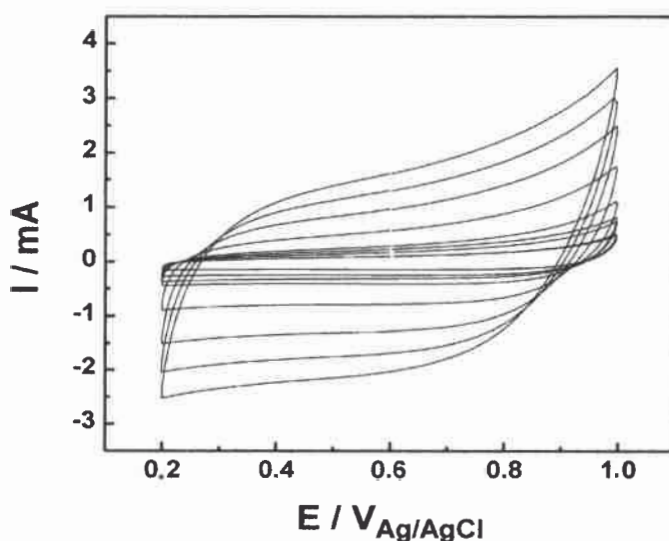


Figura 26. Voltamperometrías cíclicas del carbón HPC-400 en KCl 1M a diferentes velocidades de barrido

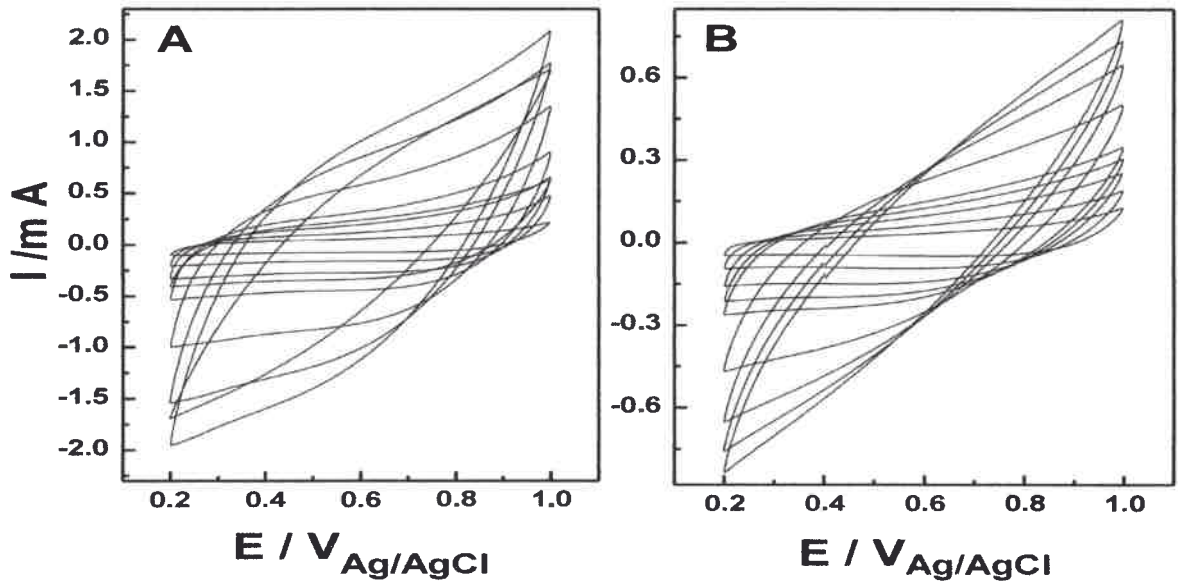


Figura 27. Voltamperometrías cíclicas del carbón HPC-400 en KCl 0,1M (A) KCl 0,01M (B) a diferentes velocidades de barrido

La capacidad de doble capa depende del electrolito soporte, de la solvatación de los iones, y de los distintos niveles de porosidad que presente el material. Como se observa en la figura 28, se presenta un grafico que representa la variación de la capacidad diferencial (Fg^{-1}) con la velocidad de barrido (mVs^{-1}), este gráfico muestra que los valores de capacidad más elevados se obtienen con ácido sulfúrico, probablemente debido a las características de los iones involucrados para la formación de la doble capa y a una probable contribución de pseudocapacidad. Al igual que lo que ocurre con ácido sulfúrico, cuando se emplea KCl como electrolito se observa cómo la capacidad disminuye al pasar de una solución más concentrada de electrolito a una más diluida, este comportamiento tiene que ver con la resistencia aportada por el electrolito en el interior del poro. Aunque se observa una disminución de capacidad con el incremento de la velocidad en todos los casos, en la figura 28 B se puede observar que el efecto es más pronunciado para las disoluciones menos concentradas, donde el aumento de resistividad se traduce en pérdidas de hasta el 90 % de la capacidad total inicial.^{150,151}

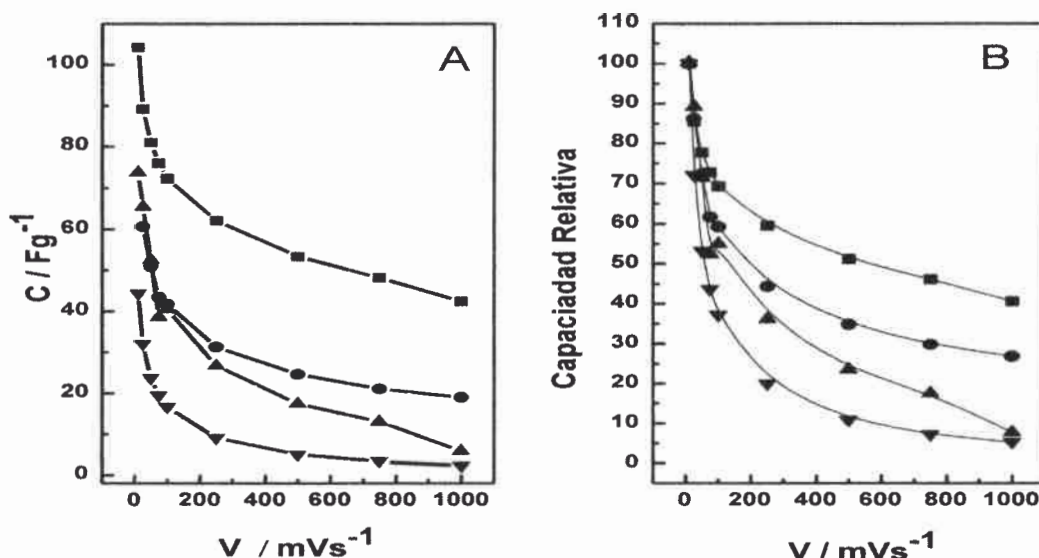


Figura 28. A. Grafico de la capacidad vs la velocidad de barrido para diferentes concentraciones de KCl 1M ●, KCl 0,1M▲, KCl 0,01M▼, y H₂SO₄ 1M ■. B Grafico de la capacidad relativa vs la velocidad de barrido para cada sistema. El valor de 100% fue tomado como referencia a 10 mVs⁻¹

5.3.2 Caracterización electroquímica del carbón Vulcan XC-72, en diferentes concentraciones de electrolito soporte.

En este trabajo de tesis, se utilizan los carbones porosos sintetizados como soportes de catalizadores, y a su vez serán comparados con los catalizadores comerciales, que utilizan como soporte el carbón Vulcan XC-72, lo que permitirá una evaluación del rol del soporte en la actividad catalítica. Para una mejor comparación se hace necesario un estudio del carbón comercial, bajo las mismas condiciones de medida (Velocidad de barrido, concentración de electrolito soporte), para de esta manera observar el comportamiento de la doble capa eléctrica. Para esto, una alícuota de 50 μ L de carbón Vulcan XC-72 (conteniendo una masa de carbón de $2,33 \times 10^{-4}$ g) fue depositada sobre un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000 mVs⁻¹) y en diferentes en concentraciones de electrolito soporte.

Las voltamperometrías registradas se pueden observar en la figura 29 y en la tabla 8 se detallan los valores de capacidad diferencial obtenidos de las diferentes voltamperometrías cíclicas. Podemos apreciar que los voltamperogramas presentan formas más resistivas (no fue posible calcular la capacidad diferencial a

velocidades de barrido altas) en comparación a los obtenidos con el HPC-400, para concentraciones altas de electrolito (1 M y 0,1 M). Los valores de capacidad diferencial son mucho menores. Si comparamos el valor de capacidad medido a 10 mVs^{-1} para ambos sistemas, vemos que para el Vulcan XC-72 se miden $17,83 \text{ Fg}^{-1}$ mientras que en el HPC-400 se miden $103,91 \text{ Fg}^{-1}$, un valor aproximadamente 6 veces mayor. Este fenómeno no está relacionado directamente con el área superficial específica determinada por BET, ya que mientras que el HPC-400 presenta un área de $535 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, el Vulcan XC-72 tiene un área de $230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que es solo ca. 2,3 veces mayor. Es posible que la aglomeración de nanopartículas, en el caso del XC-72, resulte en menor acceso relativo del electrolito. Mientras el HPC-400 es un material monolítico con pasos conductores en toda la masa, el Vulcan XC-72 es nanoparticulado y el área BET solo sería accesible para partículas no conectadas eléctricamente.

El carbón Vulcan no presenta variaciones significativas en capacidad diferencial con la velocidad de barrido, ni con la concentración de electrolito soporte. Esto es razonable si se considera la escasa área superficial desarrollada por este material.

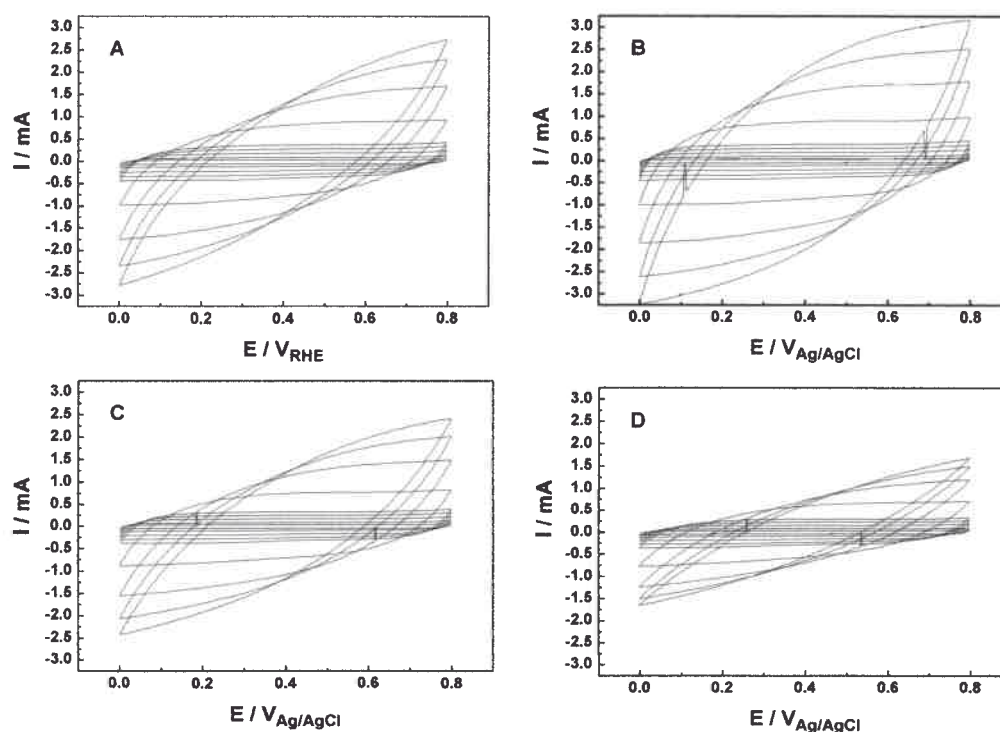


Figura 29. Voltamperometrías cíclicas del carbón Vulcan XC-72 en H_2SO_4 1 M (A), KCl 1 M (B), KCl 0,1 M (C) KCl 0,01 M (D) a diferentes velocidades de barrido

Tabla 8. Capacidades diferenciales para el carbón Vulcan XC-72 para diferentes electrolitos soporte, y diferentes concentraciones de KCl.

Velocidad mVs ⁻¹	H ₂ SO ₄ 1M C / Fg ⁻¹	KCl 1M C / Fg ⁻¹	KCl 0,1M C / Fg ⁻¹	KCl 0,01M C / Fg ⁻¹
10	17,83	19,92	15,01	14,82
25	16,76	17,51	15,36	14,30
50	16,59	16,50	14,27	12,49
75	16,88	15,60	16,62	11,76
100	15,29	14,68	11,91	10,82
250	12,76	12,45	10,49	7,86
500	11,48	10,02	-	-
750	-	-	-	-
1000	-	-	-	-

5.3.2.1 Determinación de la Capacidad por Cronoculometría en KCl

Otra forma de determinar la capacidad del carbón es a partir de medidas cronoculométricas realizadas a tiempos lo suficientemente largos, como para que el electrodo este en equilibrio iónico con la solución y se pueda acceder a toda el área del carbón. Para esto se realizó una cronoculometría al carbón HPC-400 en KCl 0,1 M. Se aplicó un salto de potencial entre 0 y 0,6 V Vs Ag/AgCl durante 600 segundos. En la figura 30 se puede observar un grafico de la representación de Cottrell para la cronoculometría. De la regresión lineal en la parte recta obtenemos un valor de la pendiente de $7,310 \times 10^{-5} \text{ C s}^{1/2}$ y una intercepción en el eje Y= 4,2 mC, este valor se divide por el ΔE y obtenemos un valor de 7 mF. Ahora, si a este último valor lo dividimos por la masa de carbono que se empleó en la medida (80 μg) obtenemos un valor de 87,5 Fg⁻¹. Este valor es mayor al encontrado en las medidas de CV a la velocidad más baja para la misma concentración de electrolito soporte (73,42 Fg⁻¹), o que los obtenidos por extrapolación de los valores a velocidad = 0 (78 Fg⁻¹), la diferencia es baja y la discrepancia es razonable.

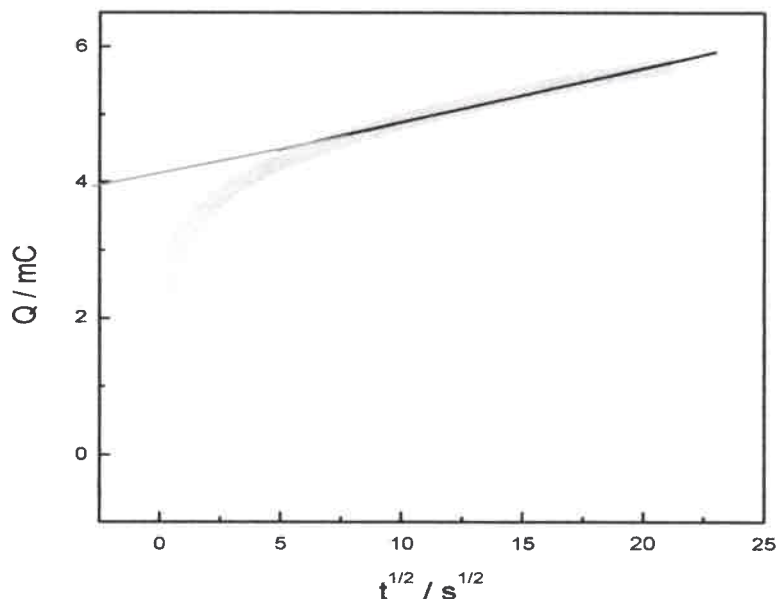


Figura 30. Representación de Cottrell, para la cronoculometría del HPC-400 en KCl 0,1 M, a 0,6 V, 600 seg.

5.3.2.2 Determinación de la capacitancia por espectroscopia de impedancia electroquímica.

Otra forma de investigar las características electroquímicas de una manera cuantitativa de la interfase capacitor-electrolito, es realizando medidas de impedancia espectroscópica AC. La impedancia AC usa una amplitud de potencial muy pequeña que permite una medida lineal del sistema. La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que nos permite estudiar el comportamiento de sistemas porosos. A partir del análisis de impedancia se propone un modelo simple (Figura 31) que representa el comportamiento del material. Este modelo consta de dos elementos de fase constante y dos resistores. Los CPE representan la existencia de fenómenos capacitivos distribuidos, mientras que los resistores dan cuenta de la resistencia del electrolito dentro de la estructura porosa.

En la figura 32 se muestra un gráfico típico de Nyquist para el HPC-400. La respuesta observada en el gráfico muestra a altas frecuencias un semicírculo deformado, mientras que a bajas frecuencias no se obtiene una línea paralela al eje

"y", estos resultados sugieren que el sistema aquí estudiado (HPC-400) no se comporta como una simple capacitancia de doble capa¹⁵².

La desviación a bajas frecuencias generalmente muestra la influencia del transporte de masa, relacionada con la estructura microporosa de la interfase entre el electrodo y el electrolito¹⁵².

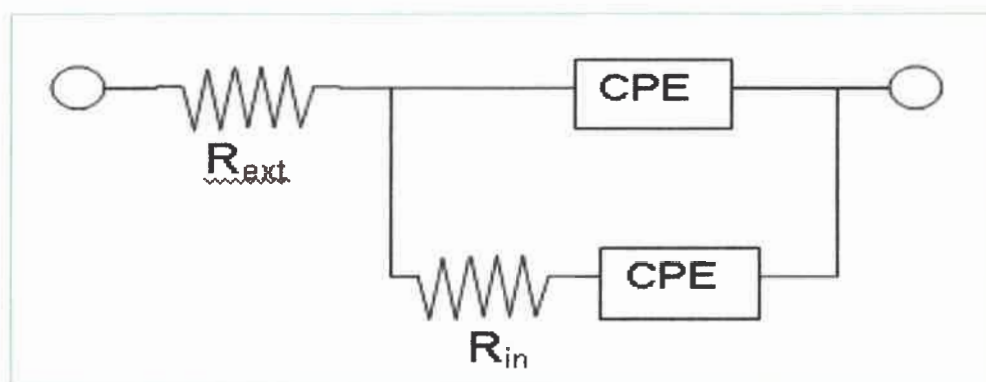


Figura 31. Modelo propuesto para el ajuste de los datos de impedancia

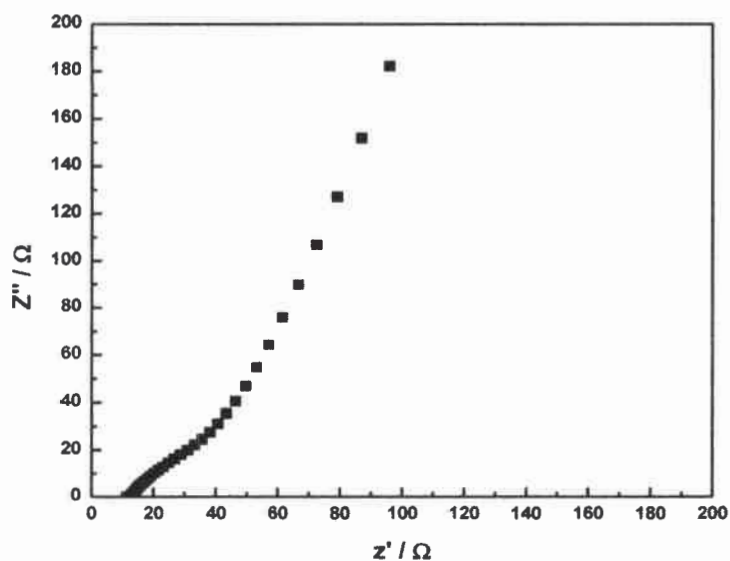


Figura 32. Grafico de Nyquist para el HPC-400 entre 0,1 mHz y 10 kHz a 0.65 V_{RHE} in 1 M H_2SO_4

Para determinar la capacitancia real, se extraen los datos del grafico de Nyquist y utilizando el modelo complejo de la capacitancia (Ecuaciones 32 y 33) se grafica la capacitancia real y la capacitancia imaginaria como funciones de la frecuencia (Figura 33). En la grafica, f_0 corresponde a la capacidad real $C' = C_{LF}/2$ (C_{LF} = Capacitancia de baja frecuencia), f_0 separa el comportamiento capacitivo ($C' > C_{LF}/2$) y el comportamiento resistivo ($C' < C_{LF}/2$) del capacitor. f_0 corresponde a la máxima energía de disipación y $\tau_0 = 1/f_0$, τ_0 es la constante de tiempo de relajación del capacitor¹⁵³, y es una figura de merito¹⁵⁴ que representa una de sus descargas características. Para este sistema tiene un valor de 8 seg. y se obtiene una Cd de 133 Fg^{-1} . Este resultado está de acuerdo con los resultados de capacitancia obtenidos de las voltamperometrías cíclicas en el mismo electrolito soporte.

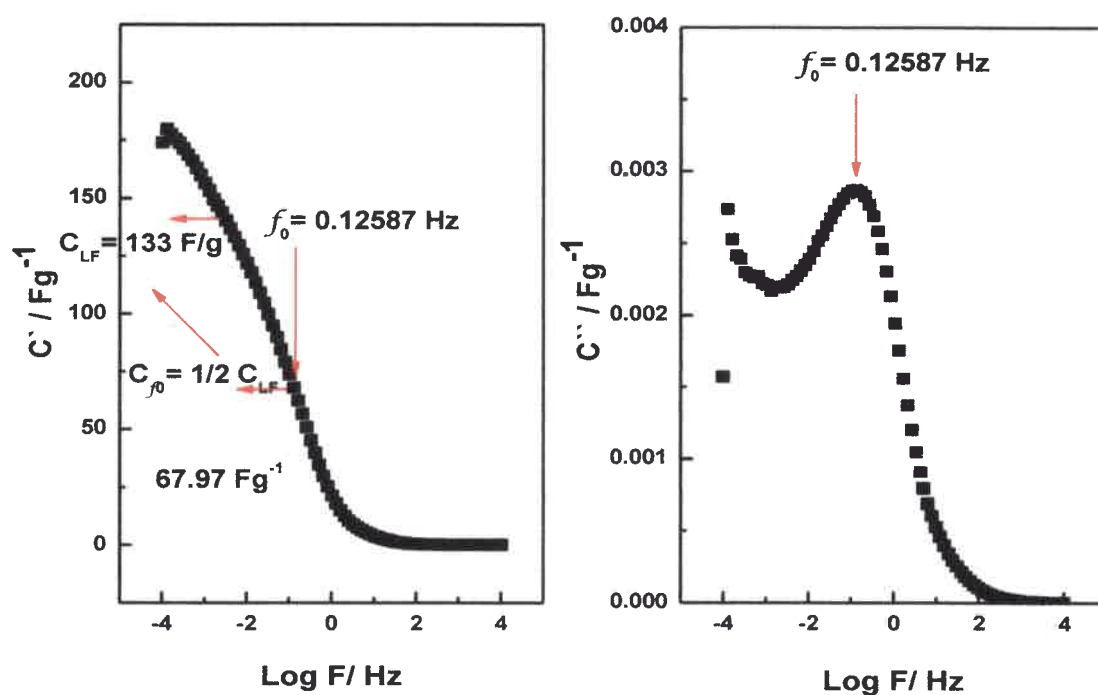
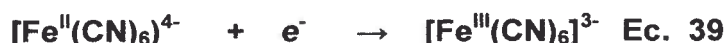


Figura 33. (A) Evolución de la parte real de la capacitancia vs frecuencia (B) Evolución de la parte imaginaria de la capacitancia vs. frecuencia

5.3.2.3 Medidas cronoculometricas de Ferrocianuro de Potasio en electrodos de carbón

Se realizaron experiencias utilizando diferentes concentraciones. Primero se utilizará como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo plano de 3 mm de diámetro, con el fin de tener un método de comparación o referencia.

Los experimentos fueron realizados en KCl 0,1 M, las concentraciones de ferrocianuro de potasio se variaron entre 10^{-3} y 10^{-5} M. Se aplicó un salto de potencial entre 0 V (un potencial donde no ocurre la oxidación del ferrocianuro de potasio) y 0.6 V vs Ag/AgCl durante 300 seg. El ferrocianuro de potasio es muy utilizado para determinar el área de muchos electrodos debido a que posee la característica de que su química redox involucra un electrón y es una reacción totalmente reversible¹¹⁷ (Ec. 39), lo cual lo hace una herramienta muy versátil para la determinación de área electroactivas de muchos electrodos en solución acuosa.



Como se dijo anteriormente, en este experimento se calculó el coeficiente de difusión del ferrocianuro de potasio sobre carbón vítreo. La respuesta obtenida del electrodo se observa en la figura 34, donde se puede apreciar un gráfico de Q vs $t^{1/2}$ (Expresión de Cottrell) para las diferentes concentraciones de ferrocianuro de potasio, y el blanco, el cual se realizó bajo las mismas condiciones de medida, pero en ausencia del ferrocianuro de potasio. De la pendiente de cada grafico se puede obtener el coeficiente de difusión utilizando la siguiente ecuación:

$$Q_f = \frac{2nFA\sqrt{D_0}C_0^*\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \quad \text{Ec. 40}$$

Donde F es 96487 C, A= 0.07136 cm² (diámetro del carbon 3 mm), sabemos que la reacción involucra un electrón por lo tanto n = 1, según la regresión lineal tenemos diferentes valores de pendiente que se pueden apreciar en la Tabla 2, los coeficientes de difusión estan en el orden de 10⁻⁵ cm²s⁻¹. De estos análisis se puede observar es que la intercepción (punto de corte en la abscisa Y) se mantiene aproximadamente constante. Este valor corresponde a la carga de cargado de doble capa más posibles contribuciones de cuplas adsorbidas. De su constancia se puede

concluir que el ferrocianuro de potasio no se adsorbe en la superficie del carbón vítreo, y por lo tanto este no interfiere con el fenómeno del cargado de doble capa presente en este tipo de electrodos. Como se observa en las figuras se obtiene una respuesta temporal que aumenta de forma aproximadamente lineal, lo que no se observa con el KCl en ausencia de ferrocianuro de potasio. En este último caso se observa que una vez que el electrodo alcanza el equilibrio en la interfase electrodo/disolución se obtiene una respuesta constante de tipo capacitiva (línea verde, figura 34).

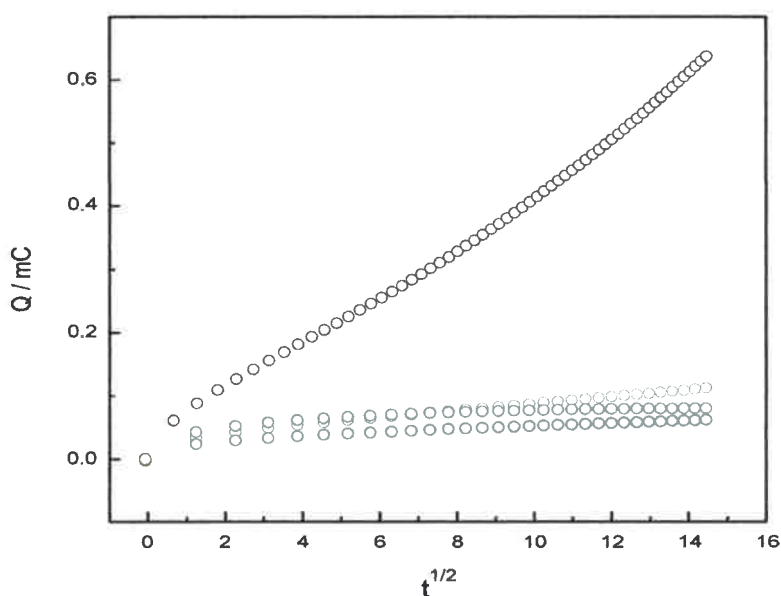


Figura 34. Representación de Cottrell para las cronoculometrías (disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro) a diferentes concentraciones de ferrocianuro de potasio: 1 mM (negra), 0,1 mM (roja), 0,01 mM (azul), y en ausencia de ferrocianuro de potasio (verde). Pulso de de cero a 0,6 V, duración= 300 seg

Tabla 9. Resumen de los valores obtenidos en los experimentos de cronoculometría del Ferrocianuro de Potasio sobre el electrodo de carbono vítreo

Disco de carbón vítreo				
	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ 1 mM + KCl 0,1 M	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ 0,1 mM + KCl 0,1 M	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ 0,01 mM + KCl 0,1 M	KCl 0,1 M
Área (cm ²)	0,071	0,071	0,071	
Pendiente	$3,87 \times 10^{-5}$	$5,52 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$
Intercepto	$4,58 \times 10^{-5}$	$3,15 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	$5,64 \times 10^{-5}$
Do / cm ² s ⁻¹	$2,48 \times 10^{-5}$	$5,05 \times 10^{-5}$	$9,41 \times 10^{-4}$	

Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas. aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de energía



5.3.2.4 Determinación del área accesible bajo condiciones de restricción por transporte de masa en HPC-400- Medidas cronoculométricas de Ferrocianuro de Potasio

En este caso, el electrodo de trabajo está compuesto por HPC-400. Se realizaron experimentos cronoculométricos en KCl y ferrocianuro de potasio en condiciones similares a las empleadas en el ensayo anterior. Sin embargo, en este último caso el salto de potencial se extendió en el tiempo (600 s) debido que a tiempos largos se asegura que el sistema ha alcanzado el equilibrio y se ha accedido a la totalidad de la estructura porosa. Para realizar este análisis, 20 μL de la suspensión acuosa del HPC-400 fueron depositados sobre un disco de carbono vítreo de 3 mm de diámetro, la tinta fue secada a temperatura ambiente, bajo atmosfera de nitrógeno. La solución electrolítica fue previamente desoxigenada con N_2 .

En la figura 35, se puede observar las curvas de Cottrell, donde se aprecia que el carbón HPC-400 sigue las mismas tendencias que el carbón plano. Si se asume que el coeficiente de difusión es el mismo que el calculado en el punto anterior, llegamos a la conclusión de que el área a la que se accede "o área aparente" del HPC-400 es de 2 cm^2 . Como podemos observar, el área es muy pequeña cuando se compara con las obtenidas a partir de las medidas de las capacidades encontradas utilizando las otras técnicas, e implica que en estas condiciones solo una porción del exterior de la película es activa.

Si observamos en la tabla 10, los puntos de intercepción en el eje Y no varían al cambiar la concentración del ferrocianuro de potasio, esto quiere decir que el cargado de doble capa en este sistema es independiente de la concentración del ferrocianuro. Además, esto nos indica que no están presentes especies adsorbidas en el electrodo.

De lo observado se puede concluir que este tipo de técnica permite observar el comportamiento de la doble capa formada sobre el HPC-400, y que se encuentran diferencias importantes en área electroactiva del carbón. La técnica arroja valores de área muy pequeños, que tienen más que ver con el área efectiva de acceso de reactivos, valor mucho menor que con el área real de superficie total del electrodo. En

el siguiente punto, se tratará de determinar estas áreas totales a partir de otro tipo de técnica.

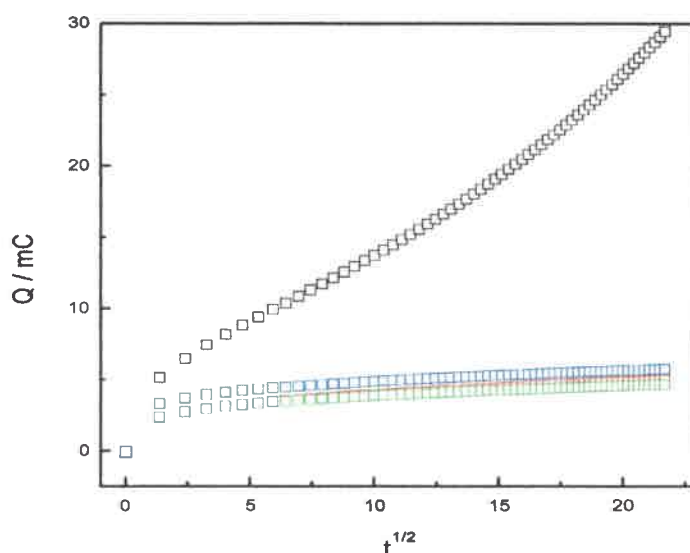


Figura 35. Representación de Cottrell para las cronoculometrias en el HPC-400 a diferentes concentraciones de ferrocianuro de potasio, 1 mM M (negra), 0,1 mM (roja), 0,01 mM (azul) y en ausencia de ferrocianuro de potasio (verde), a 0,6 V vs Ag/AgCl, 600 seg.

Tabla 10. Resumen de los valores obtenidos en los experimentos de cronoculometría de Ferrocianuro de Potasio en el electrodo de HPC-400

HPC-400				
	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ 1 mM + KCl 0,1 M	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ 0,1 mM + KCl 0,1 M	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ 0,010 mM + KCl 0,1 M	KCl 0,1 M
Área (cm²)	2,157	1,143	2,067	
Pendiente	$1,17 \times 10^{-3}$	$8,84 \times 10^{-5}$	$6,91 \times 10^{-5}$	$8,55 \times 10^{-5}$
Intercepto	$4,40 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	$3,21 \times 10^{-3}$	
Do /cm²s⁻¹	$2,48 \times 10^{-5}$	$5,05 \times 10^{-5}$	$9,41 \times 10^{-4}$	

5.3.3 Determinación de áreas electroquímicamente activas por adsorción de quinona en carbono vítreo.

Para tener una estimación adicional del área electroactiva se ensayó la determinación por oxidación electroquímica de quinonas adsorbidas. Para ello, se utilizó un electrodo de carbono vítreo GC-2 de 3 mm de diámetro, este electrodo fue previamente pulido con el fin de eliminar la elevada rugosidad que presentaba el carbono. Una vez limpio, se sumergió en una solución de NQ 1×10^{-5} M, durante 20 min, el electrodo fue lavado con agua destilada, y se realizó un CV en H_2SO_4 1 M, a 20 mVs^{-1} entre 0,1 V y 0,6 V. En la figura 36 se puede apreciar la respuesta del electrodo mostrando claramente la contribución de la quinona adsorbida, que presenta una electroquímica reversible en estas condiciones.¹⁵⁵ El experimento se realizó por quintuplicado. De la integración de la zona de oxidación de la quinona, y del área geométrica conocida ($0,071 \text{ cm}^2$) se obtuvieron valores de carga que variaban entre $13,45 \mu\text{Ccm}^{-2}$ a $25,36 \mu\text{Ccm}^{-2}$, obteniéndose un valor promedio de $15,52 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

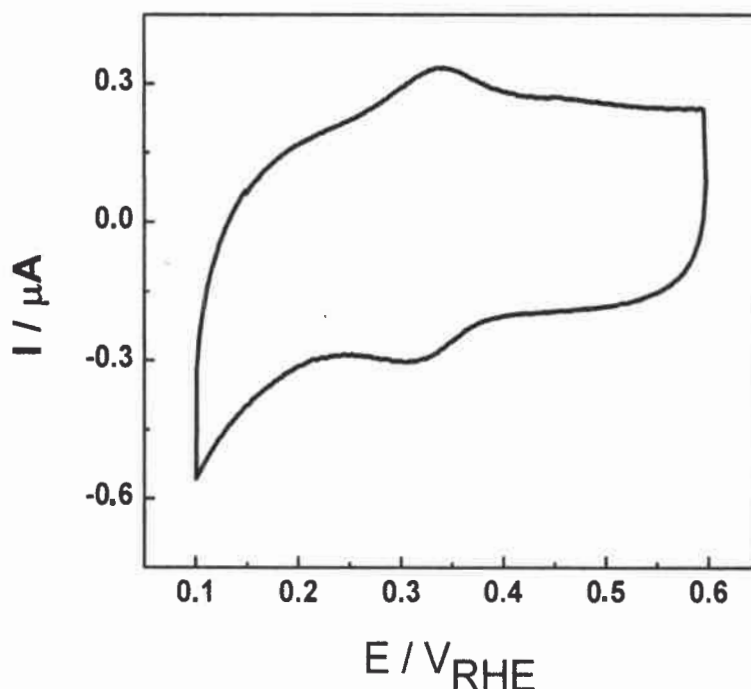


Figura 36. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre carbono vítreo ($d = 3 \text{ mm}$), en H_2SO_4 1 M, $t_{\text{ad}} = 20 \text{ min}$, 20 mVs^{-1}

El mismo procedimiento se realizó con un disco de carbono vítreo de 7 mm de diámetro (área = 0,385 cm²) pero la NQ fue adsorbida durante 30 min. En la figura 37 se observa una CV en H₂SO₄ 1 M, donde se puede apreciar la NQ adsorbida sobre el GC-3, a 20 mVs⁻¹. El área obtenida por integración del pico de oxidación de la quinona fue de 1,16x10⁻⁷ A x V, que corresponde a una carga de 5,8 μC, Asumiendo una densidad de carga de 15,52 μCcm⁻², se obtiene un valor de 0,374 cm² para el GC-3. Este valor es muy similar al área geométrica (0,385 cm²), por lo que ésta técnica parece ser válida para obtener el área del carbón HPC-400.

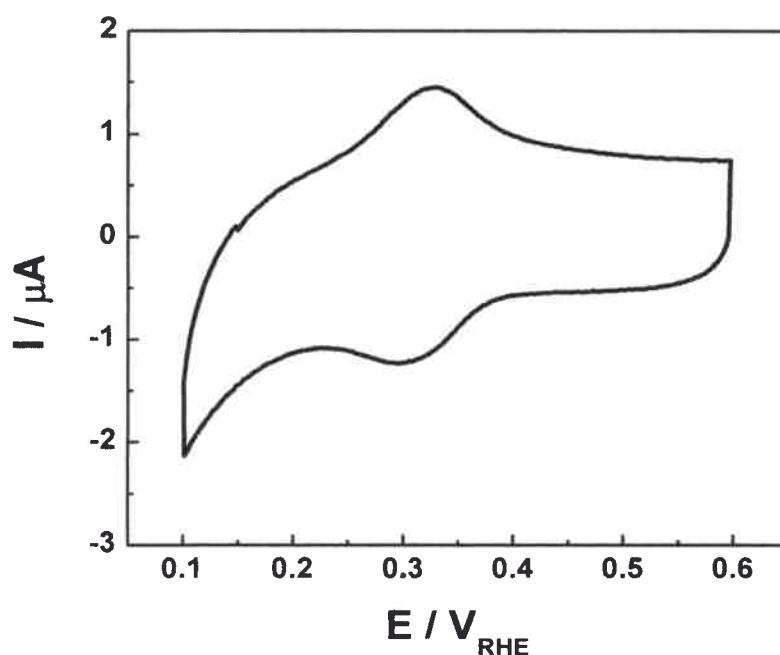


Figura 37. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre carbono vítreo (d = 7 mm), en H₂SO₄ 1M, t_{ad} = 30 min, 20 mVs⁻¹

5.3.3.1 Determinación del área electroquímicamente activa por adsorción de quinona en el HPC-400

Se depositó una alícuota de la tinta de HPC-400 de 20 μL sobre una placa de carbono vítreo. Posteriormente se realizó un blanco en H₂SO₄ (1 M) a 10 mVs⁻¹ entre 0,2 V y 1 V. A partir de este blanco se determinó la capacidad, arrojando un valor de 94,53 Fg⁻¹. El electrodo fue lavado con agua destilada y posteriormente se sumergió

en una solución de la NQ 1×10^{-5} M por un periodo de 4 horas. Posteriormente, el electrodo fue lavado, y se realizó un CV entre 0,1 V y 0,6 V (figura 38). En la figura podemos ver la cupla de la NQ con un E_p a ca. 0,34 V. Se observa que la quinona es adsorbida, y presenta una electroquímica reversible. De la integral de la señal se obtiene un valor de 1065 μC . Este valor corresponde a un área de 68,62 cm^2 . Asumiendo una densidad de carga de 15,52 μCcm^{-2} y dividiendo por la masa del carbón HPC-400 (8×10^{-5} g) obtenemos un valor de $8,58 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ ($85,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Con los resultados obtenidos podemos hacer algunas estimaciones adicionales. Por ejemplo, la contribución a la capacidad por parte de la quinona es de 26,6 Fg^{-1} para dar una capacidad total de 118 Fg^{-1} . Si a este valor le restamos la contribución de la quinona obtenemos un valor de 91,2 Fg^{-1} , en razonable acuerdo con el valor obtenido por CV. Esto sugiere que la quinona incrementa la capacidad entre un 20 y un 30%.

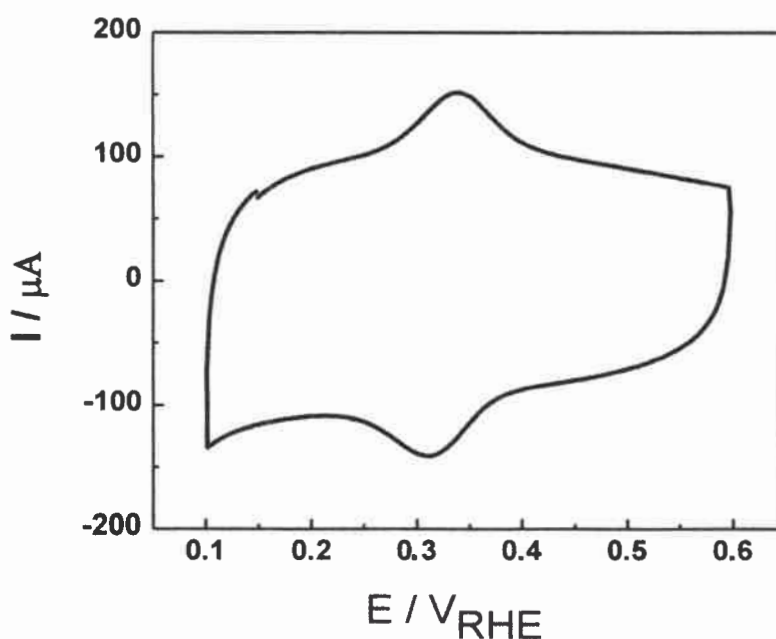


Figura 38. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre HPC-400 en H_2SO_4 1 M, $t_{\text{ad}} = 4 \text{ h}$, 10 mVs^{-1}

A modo de comparación se puede asumir que los carbones tienen una capacidad real de $25 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ¹¹⁴. Por el área de nuestro carbón ($8,58 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$) podemos calcular un valor de capacidad intrínseca de $22,1 \text{ Fg}^{-1}$. Pero en nuestro caso, todos los estudios arrojan valores de capacidad de ca. 4 veces este valor.

Adicionalmente a este análisis, la NQ fue adsorbida por un periodo de 8 días, donde se obtuvo a adsorción máxima arrojando una carga para la NQ de $1748 \mu\text{C}$ (figura 39) que corresponde a un área de $140,49 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$. Se obtuvo un valor de capacidad total para la quinona de $43,7 \text{ Fg}^{-1}$. Esto corresponde a más del 50 % de incremento en la capacidad intrínseca del carbón. Fuera del tema que nos ocupa, la adsorción de NQ presenta un método simple de aumentar la capacidad específica del carbón poroso.

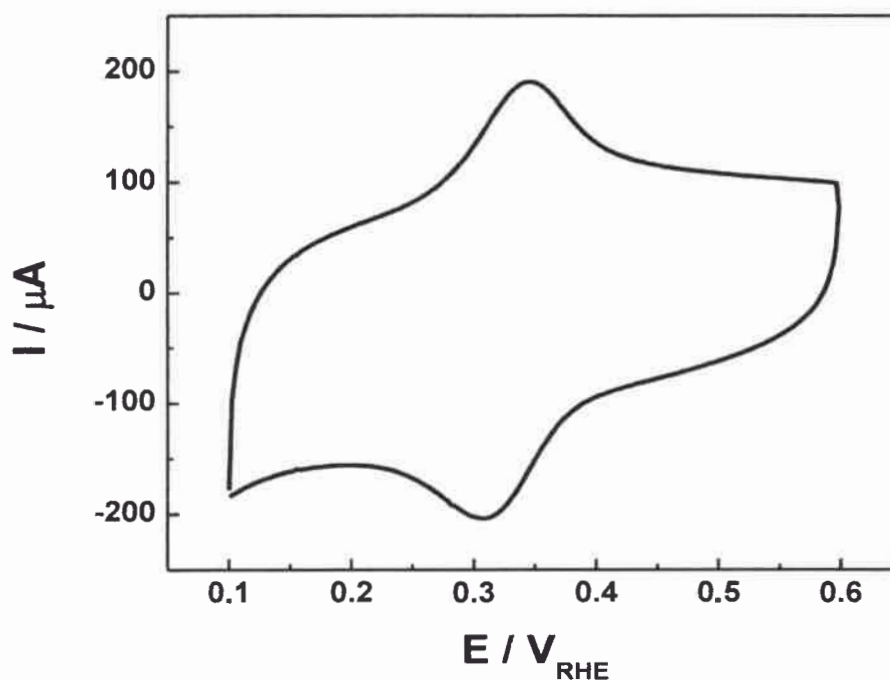


Figura 39. CV de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida sobre HPC-400 en H_2SO_4 1 M, $t_{\text{ad}} = 8$ días, 10 mVs^{-1}

En este punto, es importante notar que no se cuenta con técnicas electroquímicas convencionales para medir áreas, por su incapacidad para arrojar valores reales del sistema poroso en cuestión.

Un aspecto importante a tener en cuenta en electrodos porosos es la capacidad, por parte de los reactivos, de alcanzar los sitios activos que se encuentran dentro de la estructura. Mientras que en electrodos planos el aporte de la difusión se realiza en forma convencional, en un electrodo poroso los efectos de tortuosidad y en especial la relación área exterior/interior pueden afectar las medidas. Estas observaciones pueden explicar los resultados aquí discutidos. Cuando se aplica la técnica a un electrodo poroso como el analizado, el estudio provee una estimación muy por debajo del valor del área electroactiva.

Por otro lado, se han alcanzado con esta última técnica valores de área (y de capacidad) reproducibles que, no obstante, no parecen ser mutuamente correspondientes. Este comportamiento no está claro, pero se pueden suponer algunas razones para la presencia de áreas tan bajas, y ellas están asociadas a la naturaleza porosa del material y al método con el que se miden estas áreas.

Los materiales a base de carbón poseen poros que varían en tamaño. Según la IUPAC estos poros se clasifican en 3 clases: microporos, mesoporos y macroporos¹⁵⁶. Los microporos presentan una elevada área superficial con relación al volumen. El tamaño de microporo se extiende desde las dimensiones moleculares hasta los 2 nm y juega un papel importante en la selectividad de los procesos de adsorción¹⁵⁷. La adsorción de los microporos ocurre por un mecanismo de llenado en lugar de ser solamente por cubrimiento superficial. Los mesoporos también contribuyen con el área superficial, y su tamaño de poro relativamente más grande permite la accesibilidad de los adsorbatos debido a que provee transporte a través de los poros por difusión. Los macroporos generalmente no contribuyen en gran medida con el área superficial de los carbones porosos y su función principal es actuar como "canales" de transporte en el interior de las partículas del carbón²⁴. Aunque la mayoría de los poros contribuyen con el área superficial no todos son accesibles electroquímicamente. Algunos poros pueden alcanzar el tamaño de las dimensiones de la doble capa, lo que puede generar restricciones del electrolito y eventualmente una limitación del mismo para formar la doble capa. Se supone que estos poros no contribuirán substancialmente a la formación de la doble capa. Además, la accesibilidad a los microporos en solventes

acuosos tiene que ver con la disponibilidad del poro para la electrosorción de los iones hidratados¹⁵⁸ a las características de los poros presentes en el carbón, a su balance hidrofílico/hidrofóbico, etc. Los datos de área no concuerdan con las medidas de capacidad electroquímica debido, probablemente, a la contribución de uno o más de estos factores, que probablemente afectan la adsorción de la quinona en el área accesible.

Para definir los aspectos más importantes tratados en este capítulo de síntesis y caracterización de carbones porosos, se resumen a continuación los resultados más relevantes.

La síntesis de nanopartículas de óxido de silicio por modificación del método de Stöber, permite obtener NP en el rango entre 70 a 500 nm, con índices de dispersión muy bajos (aprox. 3%). El uso de este tipo de moldes permitió controlar el tamaño de poro en la matriz de carbón resultante, permitiendo obtener replicas inversas de carbón denominadas HPC-300, HPC-400 y HPC-500. Los moldes de 70 y 120 nm dieron origen a estructuras de carbón muy frágiles que se fragmentaban fácilmente, por lo tanto no se continuó su estudio.

Una ventaja adicional del empleo de este tipo de molde rígido tiene que ver con que es posible obtener dos tipos de materiales diferentes: carbones porosos (un nivel de porosidad-macroporos), y carbones porosos jerárquicos (dos niveles de porosidad macro-mesoporos). Esto se logra por eliminación del molde antes o después de la pirolisis. Cuando el molde está presente durante la pirolisis no permite la contracción de la resina, generando fracturas que dan origen a la mesoporosidad en la pared del poro, lo que no ocurre cuando el molde es eliminado antes de la pirolisis, esto permite la contracción de la resina sin que se generen fracturas.

Para una completa caracterización del material se realizaron medidas BET que arrojaron valores de área superficial específica de $535 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el HPC-400, superior a la del Vulcan XC-72 ($230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y de los carbones HPC-300 ($155 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y HPC-500 ($215 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), es posible que los valores bajos de área de los carbones HPC-300 y 500 se deban a la presencia de SiO_2 , que pueda estar obstruyendo poros. Adicional a esto, las medidas de capacidad arrojaron valores de 130 Fg^{-1} a 5 mVs^{-1} para el HPC-400, que se correlacionan con los datos de impedancia.

Se logró descartar las contribuciones pseudocapacitivas de grupos quinona a estos valores de capacidad gracias a la caracterización por XPS del carbón, por medio de la cual se pudo determinar que solo el 1% de los grupos funcionales corresponden a grupos quinona. La caracterización electroquímica del carbón HPC-400 permitió discutir la validez de técnicas que son comúnmente empleadas para determinar áreas electroactivas en sistemas convencionales.

Los elevados valores de capacidad obtenidos con el carbón HPC-400 nos muestran su potencial aplicabilidad en el campo de los supercapacitores electroquímicos, el cual se podría explorar para trabajos futuros. Adicionalmente, la elevada área superficial presentada por esta estructura, permitirá el anclaje de nanopartículas catalíticas de PtRu y PtPd, la cuales serán comparadas con sus homólogos en los catalizadores comerciales E-tek y se evaluará el papel que desempeña el soporte carbonoso en la catálisis, en términos de difusión de reactivos y productos; y también como proveedor de sitios de anclaje para las NPs.

**Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas.
aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de
energía**



CAPÍTULO VI.

AUTOENSAMBLADOS CAPA POR CAPA

En este capítulo se estudiará el ensamblado capa por capa como estrategia alternativa para la incorporación de nanopartículas metálicas al interior de la estructura carbonosa descrita anteriormente.

La razón principal de su inclusión en la presente tesis es la siguiente: Por tratarse de un método de autoensamblado de NPs previamente generadas en el exterior que son luego depositadas sobre diferentes sustratos, no hay diferencias en la naturaleza fisicoquímica de las mismas. Por lo tanto, de existir diferente comportamiento electrocatalítico, este solo puede ser atribuido al soporte. Dicho de otro modo, la presencia de sustratos distintos no condiciona la síntesis de las NPs, ya que este proceso de síntesis se hace una única vez y las NPs creadas (o sus precursores) se utilizan luego en cualquier soporte.

Por esta razón se evaluaron dos procesos originados en autoensamblado: uno de fijación de un precursor (NPs de Ag) de las nanopartículas, y otro con las NPs del catalizador ya sintetizadas.

6.1 Síntesis de nanopartículas de plata y reemplazo galvánico por platino

En la síntesis de nanopartículas de plata por el método modificado de Selvakannan¹³¹, en la que se utilizó AgNO_3 , y tirosina como agente reductor en medio básico, se obtuvo una solución estable de color amarillo, con un plasmón característico en 400 nm (Figura 40) que indica la presencia de las nanopartículas de plata con el "capping" de tirosina (NP Ag-Tyr).

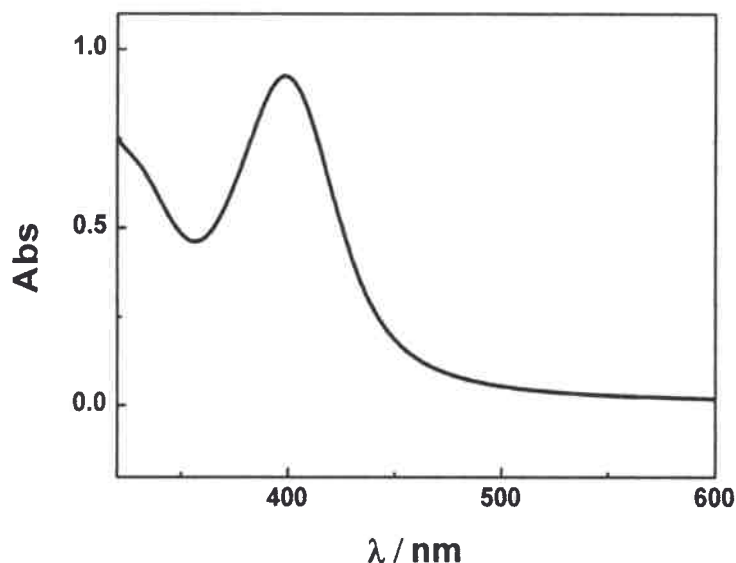


Figura 40. Espectro UV-vis de las NP Ag-Tyr, en medio acuoso

En la figura 41 A se puede observar una imagen TEM de una de las nanopartículas de plata obtenidas, con forma cúbica de aproximadamente 30 nm de arista. Adicionalmente, una gota de disolución conteniendo estas mismas nanopartículas (Ag-Tyr) fue depositada sobre un electrodo de carbón vítreo, se secó con la ayuda de nitrógeno, y se realizó un “stripping” (Figura 41 B) en ácido sulfúrico 1 M. Se puede observar que la oxidación se manifiesta como pico anódico a aproximadamente 0,65 V vs RHE.

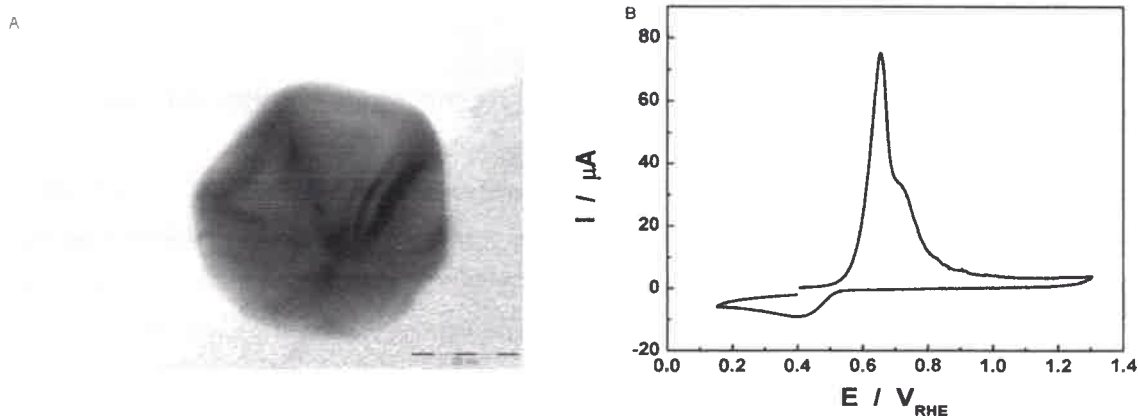


Figura 41. A) Imagen SEM de NP Ag-Tyr, B) Stripping de Plata, 100 mVs^{-1} , H_2SO_4 1 M

Durante el remplazo galvánico de Ag por Pt, la reacción que ocurre es¹²⁹:



La reacción de remplazo galvánico ha sido empleada como una herramienta poderosa en la obtención de nanoestructuras metálicas^{159,160,161,162,163,164,165,166,167,168}. Se ha reportado que en ausencia de un agente reductor adicional, la reducción de Pt ocurre a expensas de la oxidación de la plata, formándose una cáscara altamente porosa y fragmentada¹²⁹. Éste proceso debería conducir a estructuras con un tamaño suficiente como para tener buen anclaje sobre el carbón, evitando su agregación, y a la vez desarrollar una elevada superficie específica para el Pt. como se puede observar en la figura 42.

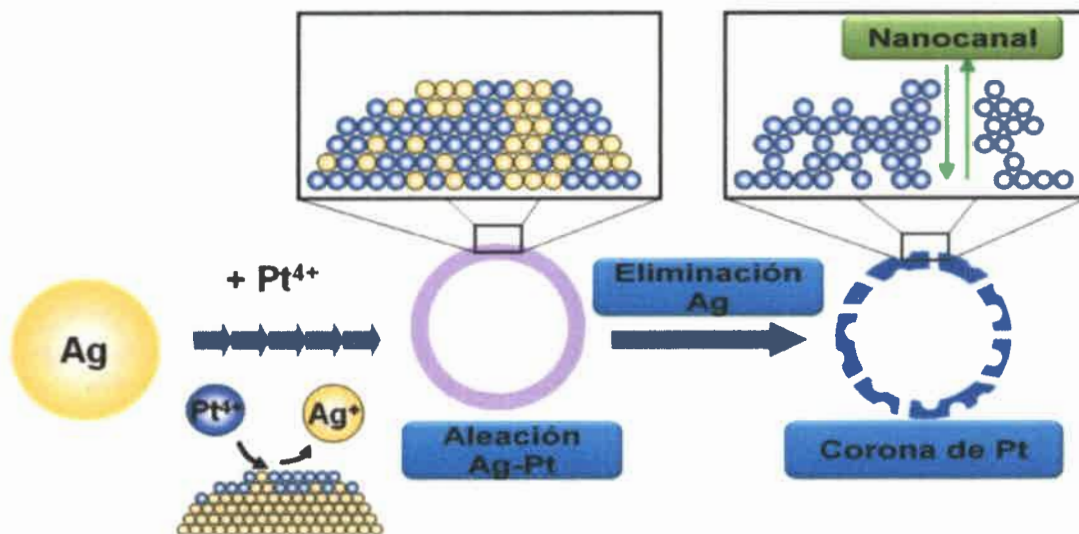


Figura 42. Síntesis de nanoesferas de Pt por remplazo galvánico de nanopartículas de Ag (modificado de referencia¹²⁹)

Para tener una idea más precisa sobre la morfología resultante del proceso de intercambio de Ag con Pt, a las NP Ag-Tyr se les realizó el remplazo en solución. En la figura 43 A) se puede observar una imagen TEM de la estructura resultante del remplazo galvánico, realizado en solución, donde se observa una estructura tipo corazón-coraza. Más allá del entorno inmediato del corazón (Ag), se puede observar una coraza porosa formada por Pt sub-estructurado. En el entorno de esta coraza

aparecen una gran cantidad de pequeñas nanopartículas de Pt, distribuido en forma más o menos uniforme, probablemente como resultado de la fragmentación de estructuras más grandes.

El mismo procedimiento se realizó sobre un disco de carbón vítreo, sobre el cual se adicionó 30 μL de disolución conteniendo las NPs Ag-Tyr. Éstas fueron secadas bajo atmósfera de N_2 , y posteriormente se adicionó H_2PtCl_6 0,2 M. Una vez ocurrido el reemplazo galvánico el electrodo fue tratado químicamente con una solución de hidróxido de amonio diluida y luego con una solución de ácido nítrico diluida, con el fin de disolver la plata remanente (como Ag, AgCl, AgO).

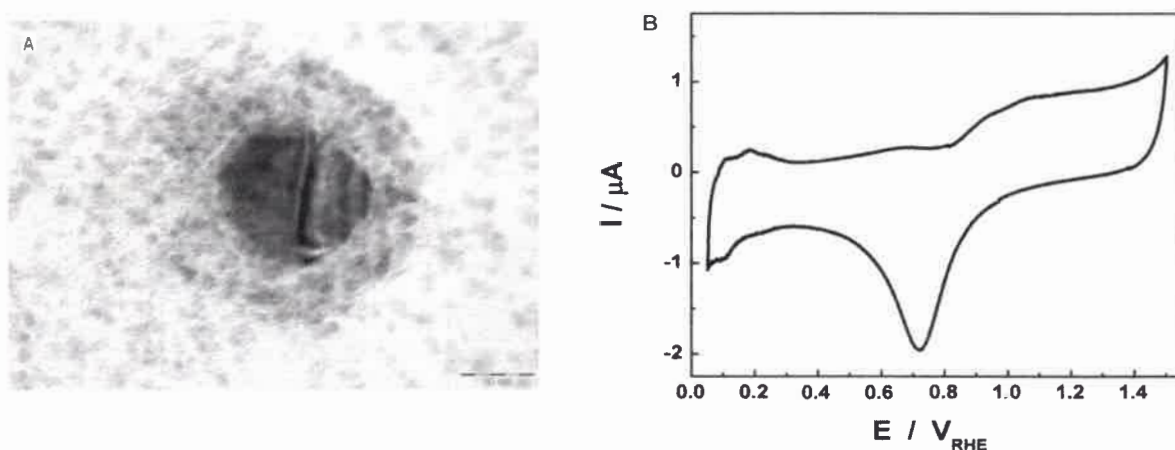


Figura 43. A) Imagen SEM reemplazo galvánico de NP Ag-Tyr por Pt, B) Voltamperometría cíclica de NP de Pt obtenidas por reemplazo galvánico, en H_2SO_4 1 M, 200 mVs^{-1}

Después del tratamiento químico se realizó una voltamperometría cíclica en medio acuoso con 1 M H_2SO_4 como electrolito soporte (Figura 43 B), donde se puede observar que efectivamente ocurrió el reemplazo galvánico. Esta respuesta es típica para platino policristalino en H_2SO_4 , en el cual se observa la formación del óxido de Pt (Pt-OH) a 0,8 V, y la reducción a aproximadamente 0,73 V. Existe una definición pobre de la zona de adsorción-desorción de H, pero está relacionada a limitaciones instrumentales del potencióstato. De cualquier manera, los datos obtenidos coinciden con los reportados en la literatura¹⁶⁹.

Posteriormente se realizó un voltamperograma en CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M a 25° (figura 44). Ésta muestra la respuesta característica para la oxidación totalmente

irreversible de metanol sobre platino, con un inicio en la oxidación a un potencial de 0,61 V, y un pico anódico a 0,87 V. Este resultado muestra que el electrodo resultante es activo para la electro-oxidación de metanol.

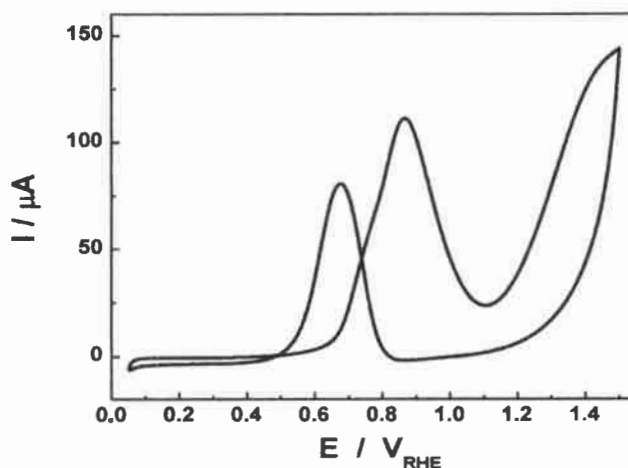


Figura 44. Voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre el electrodo de Pt sintetizado por reemplazo galvánico de NP Ag-Tyr, Solución = H₂SO₄ 1 M / CH₃OH 1 M, T = 25°C, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$

6.1.1 Autoensamblados capa por capa

Se realizaron autoensamblados capa por capa, tanto para NP Ag-Tyr como para NP Pt-PEDOT-PSS. Las NP Ag-Tyr fueron ensambladas sobre un electrodo de carbón vítreo, por ciclos sucesivos de inmersión del electrodo en una solución de:

- 1- PDADMAC
- 2- Lavado
- 3- Disolución de NP Ag-Tyr
- 4- Lavado

En la figura 45, se observa el "stripping" de plata para 3 capas depositadas (se repiten los pasos 1-4 tres veces).

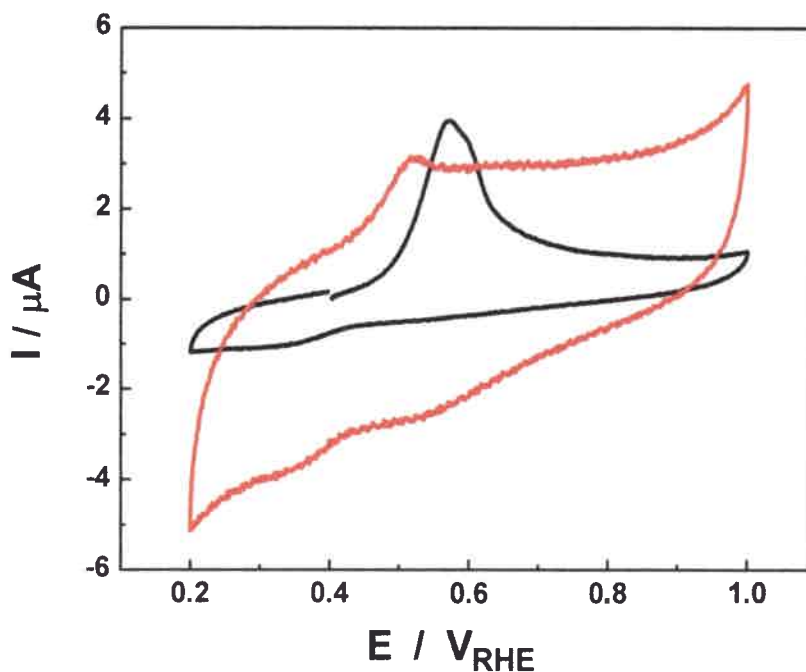


Figura 45. Stripping del autoensamblado capa por capa de NP Ag-Tyr/PDAMAC (3 capas), línea negra. Ensamble sobre Carbón vítreo sin activar, línea roja. Ensamble sobre Carbón vítreo activado. Solución = H_2SO_4 1 M, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$

Además de ello, y para tener una idea del efecto de los grupos superficiales en el proceso de autoensamblado, se realizó una prueba sobre carbón vítreo previamente activado por vía electroquímica. Para realizar esta activación, el electrodo de carbono vítreo fue ciclado entre 2,2 V, y -0,25 V (10 ciclos y una velocidad de 200 mVs^{-1}) con el fin de generar especies oxidadas sobre la superficie. El resultado del autoensamblado sobre esta superficie se puede observar en la figura 45 (línea roja). Comparando las dos voltamperometrías se puede apreciar:

- Un aumento en la corriente de doble capa del carbón cuando es activado debido a la generación de grupos quinonas.
- Que las corrientes de oxidación para ambas voltamperometrías son del orden de 10^{-6} A . Si se resta la corriente de doble capa, en el segundo caso la carga de oxidación de Ag es de un orden de magnitud menor.

Estos resultados son interesantes porque sugieren que existe algún grado de especificidad para la modificación con NP Ag, lo que puede ser empleado más adelante como estrategia para restringir la presencia de catalizador solo a una determinada porción del soporte. Esta primera aproximación del comportamiento del polímero PDADMAC frente a los grupos superficiales presentes en el carbón vítreo puede servir como referencia para estudios futuros.

6.1.2 Autoensamblado capa por capa. Ensamble de nanopartículas de plata - reemplazo galvánico por Platino – Caracterización electroquímica

Los ensayos preliminares de autoensamblado capa por capa sobre carbón vítreo de las nanopartículas de Ag-Tyr con el polímero PDADMAC y su posterior reemplazo por Pt, mostraron la viabilidad de esta estrategia de incorporación de nanopartículas sobre carbón. Aprovechando la potencial aplicación de este catalizador (Catalizadores de Ag-Pt) para la electro-oxidación de metanol, y haciendo uso de las propiedades de los carbones obtenidos usando como molde esferas de SiO₂ de diferentes tamaños (en este caso se usó el carbón HPC-500 obtenido usando como molde SiO₂ de 500 nm de diámetro), se combinan ambos sistemas. Las nanopartículas de Ag-Tyr fueron fijadas, con ayuda del PDADMAC, dentro de la estructura porosa del carbón HPC-500. Luego se realizó el reemplazo por Pt, obteniéndose un depósito de nanopartículas Ag@Pt ancladas en el carbón.

Para corroborar este proceso, se realizó voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0,5 M a 20 mV s⁻¹ (Figura 46 A). El tipo de respuesta obtenida no permite apreciar los picos característicos del Pt, como el pico de la reducción del óxido de Pt y la zona de adsorción- desorción de hidrógeno debido a la doble capa del carbón.

Para confirmar la presencia de Pt y de la Ag remanente que pudo haber quedado después del remplazo galvánico, se realiza un análisis de EDX, donde se obtuvo un 0,58 % de Ag y un 4,49 % de Pt. Adicionalmente se realizó XRD a una muestra de este catalizador, el cual se observa en la figura 47, del análisis del pico 220 se determinó un tamaño de cristalita de 11,9 nm y un parámetro de red de 3,93.

Para la determinación del área electroactiva del catalizador sintetizado se realiza un "stripping" de CO, adsorbiendo previamente este gas a 0,2 V durante 10 min, con posterior purga de Argón para eliminar el gas disuelto en solución. El

“stripping” se realizó a 20 mV s^{-1} (Figura 46 B). En esta figura se pueden apreciar dos picos para la oxidación del CO a 0,55 V y 0,8 V. Estos dos picos son debidos probablemente a que existen sitios de Pt con entornos diferentes. El pico a 0,55 V probablemente se debe a Pt que está cerca de la Ag, cerca del corazón de la estructura. El parámetro de red obtenido (3,93) nos indica que el Pt no está aleado a la plata. El otro pico puede deberse a Pt que está en el exterior de la estructura y no interactúa con la Ag. Se obtuvo un área electroactiva de $88,95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Posteriormente se realizó un CV en Metanol 0.5 M / H_2SO_4 0.5 M a 25° (Figura 46C). Ésta muestra la respuesta característica para la oxidación totalmente irreversible de metanol sobre platino, con un inicio en la oxidación a un potencial de 0,4 V, y un pico anódico a 0,9 V. Aunque se trata de resultados preliminares, estos muestran la viabilidad de construir estructuras porosas complejas combinando distintas estrategias de síntesis.

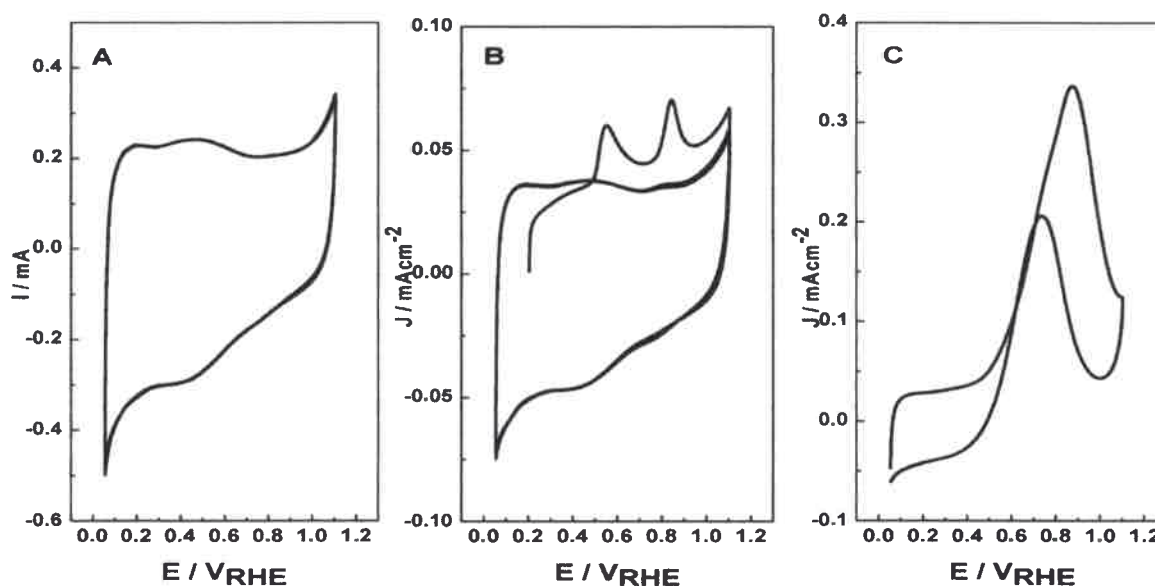


Figura 46. Voltamperometría cíclica del HPC-500-AgPt, En H_2SO_4 0,5 M, 20mVs^{-1}

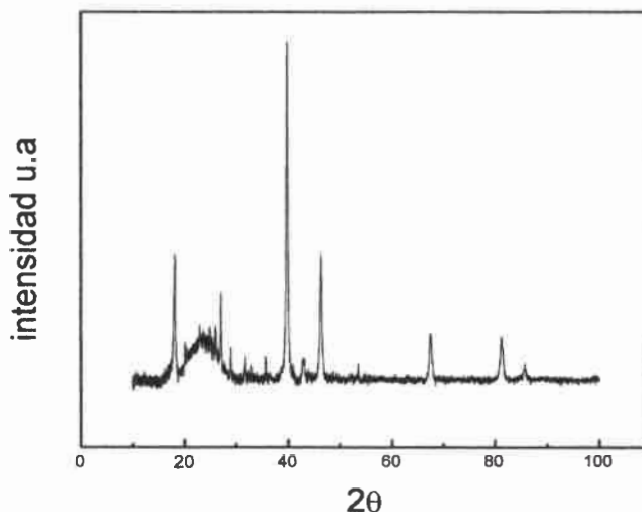


Figura 47. Difractograma XRD para el catalizador HPC-500-AgPt

6.1.2.1 Caracterización por DEMS del catalizador HPC-500-AgPt. Stripping de CO, electro-oxidación de metanol

Se realizó una caracterización por espectrometría de masas diferencial electroquímica. Desafortunadamente, esta caracterización es de tipo cualitativa. Esto es debido a que la cantidad de catalizador usado para este tipo de análisis es de 10 μ L, y teniendo en cuenta que solo hay 4,49 % de metal que equivale a 2 μ g de Pt (una cantidad muy baja), no se puede obtener una buena estimación de la corriente faradéica para la oxidación del CO. A esto hay que sumar la contribución de la corriente de cargado de doble capa para este tipo de carbones (Figura 48). Sin embargo, el seguimiento de la m/z 44 (figura 48 B), permite ver claramente el inicio de la oxidación del CO, que ocurre a aproximadamente 0,3 V.

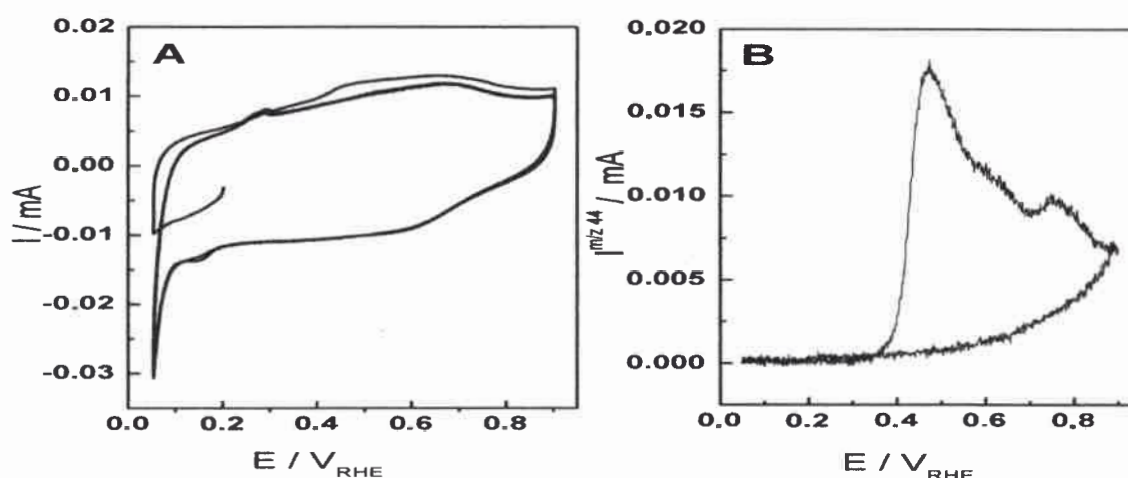


Figura 48. CV (A) y MSCV (B) para la formación de CO_2 (m/z 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-500-AgPt. Electrolyte soporte 0.5 M H_2SO_4 ; $E_{\text{ad}} = 0.20$ V; $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ $T = 25^\circ\text{C}$.

Adicionalmente, se observó el comportamiento del catalizador frente a la electro-oxidación de CH_3OH 0,5 M en H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de 2 mVs^{-1} . En la figura 49 (A) se observa una componente capacitiva importante durante la electro-oxidación de metanol, con un potencial de pico anódico de 0,82 V y un onset a aproximadamente 0,3 V. Durante este experimento se detectó la m/z 44 para CO_2 y la m/z 60 para el formiato de metilo (Figura 49 B y C, respectivamente). Del CV obtenemos una actividad de 9 Ag^{-1} a 550 mV. Si bien este resultado es muy bajo comparado con otros catalizadores sintetizados en este trabajo de tesis (como se verá más adelante), es necesario recalcar que la cantidad de metal en este catalizador es muy baja. Por otro lado, hay que remarcar que este tipo de técnica (ensamblado capa por capa) permite aumentar la carga metálica con sucesivas capas del metal de sacrificio (Ag), además de que permite ensamblar la nanopartículas en el sitio de interés, gracias a la especificidad del PDADMAC por adsorberse en superficies de carbón vítreo con bajo contenido de grupos superficiales (superficies no activadas).

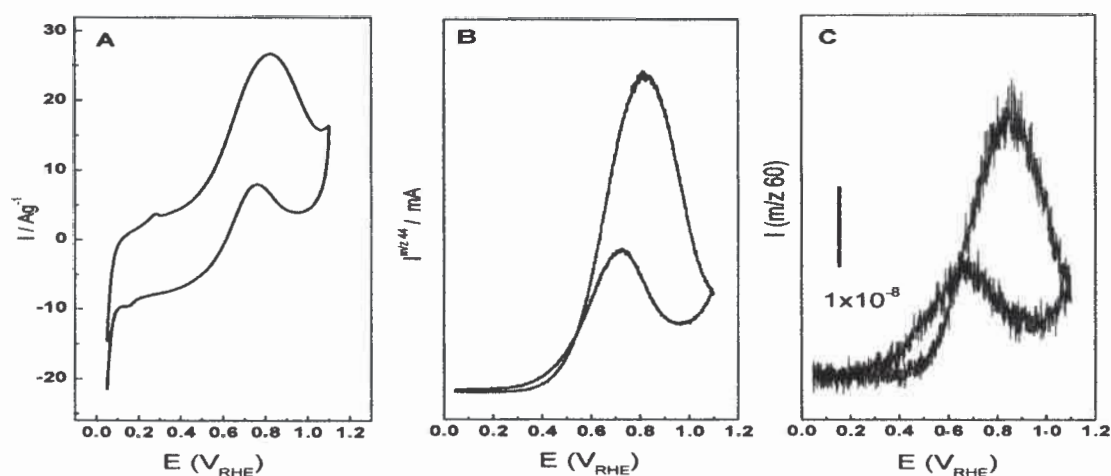


Figura 49. A) Voltamperometría cíclica para el MPC-500-AgPt en 0,5 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄, 25 °C, 2 mV s⁻¹ (B) Corriente Iónica CO₂ (*m/z* 44), (C) Corriente Iónica formiato de metilo (*m/z* 60).

6.2 Ensamblado de NP de Pt-PEDOT-PSS

Se obtuvo NP de Pt utilizando como agente reductor hidrógeno en presencia del polímero PEDOT-PSS. Dando como resultado NP de Pt con capping de PEDOT-PSS. Se ensamblaron NPs de Pt-PEDOT-PSS sobre un disco de carbón vítreo. Se realizaron seis capas de PDADMAC / NP Pt-PEDOT-PSS. La Voltamperometría cíclica (Figura 50) muestra un voltamperograma de Pt, donde se puede apreciar el pico de reducción del óxido de Pt a aproximadamente 0,75 V y la zona de adsorción/desorción de Hidrógeno, esta zona no está bien definida debido a la baja concentración de Pt en el electrodo.

Para observar la actividad de las NP de Pt autoensambladas, se realizó la electro-oxidación de metanol a 25°, (Figura 51), donde se puede apreciar un potencial para el inicio de la oxidación a aproximadamente 0,65 V, y un potencial para el pico anódico de 0,91 V. Ambos potenciales son superiores que los observados para el Pt obtenido por reemplazo de Ag, aun cuando las cantidades de metal sobre la superficie son mucho menores. Ello se debe, probablemente, a que en este último caso las NP de Pt están recubiertas por un polímero (PEDOT-PSS) y en presencia de PDADMAC. Es posible además, que parte de la superficie activa de la NP de Pt esté parcialmente bloqueada.

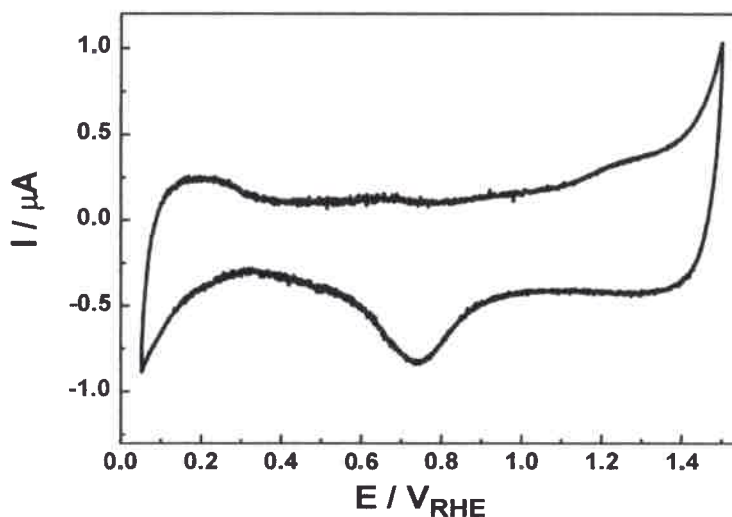


Figura 50. Voltamperometría cíclica del autoensamblado capa por capa de NP PT-PEDOT-PSS/PDADMAC (6 capas), En H_2SO_4 1 M, 20 mVs^{-1}

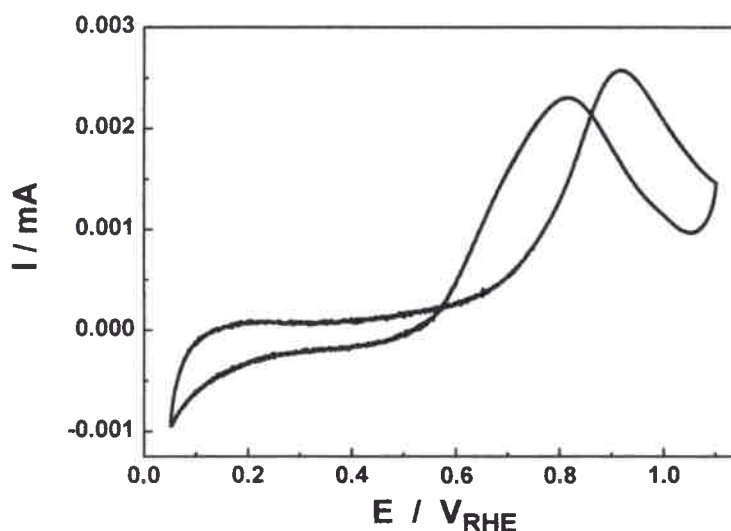


Figura 51. Voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre el electrodo autoensamblado capa por capa de NP PT-PEDOT-PSS/PDADMAC (6 capas), H_2SO_4 1 M / Metanol 1 M, 25°C , ν : 20 mVs^{-1}

6.2.1 Ensamble de nanopartículas de Pt-PEDOT-PSS – Caracterización Electroquímica

Haciendo uso de la misma estrategia del punto anterior se ensamblaron NP Pt, sobre el carbón poroso HPC-500 utilizando el polímero PDADMAC como polielectrolito

de carga opuesta. Se determinó la cantidad de Pt en el catalizador por EDX y se obtuvo un 0,1% de Pt. Adicionalmente las NP sin soportar fueron analizadas por STM y AFM (Figura 52). Del análisis de los datos obtenidos se estima que las nanopartículas obtenidas tengan entre 3 y 6 nm de diámetro. La voltamperometría cíclica (Figura 53) muestra una señal de Pt, donde se puede apreciar la aparición de un pico entre 0,7 V y 0,4 V en el scan catódico, que se atribuye a la reducción del óxido de Pt. La poca definición de este pico, y la ausencia de la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, se debe al alto valor de la carga de doble capa del HPC-500 y a una baja carga de Pt, aunque se aprecia un pico de descarga de hidrógeno a -0,05 V, atribuido a la presencia de las NP de Pt.

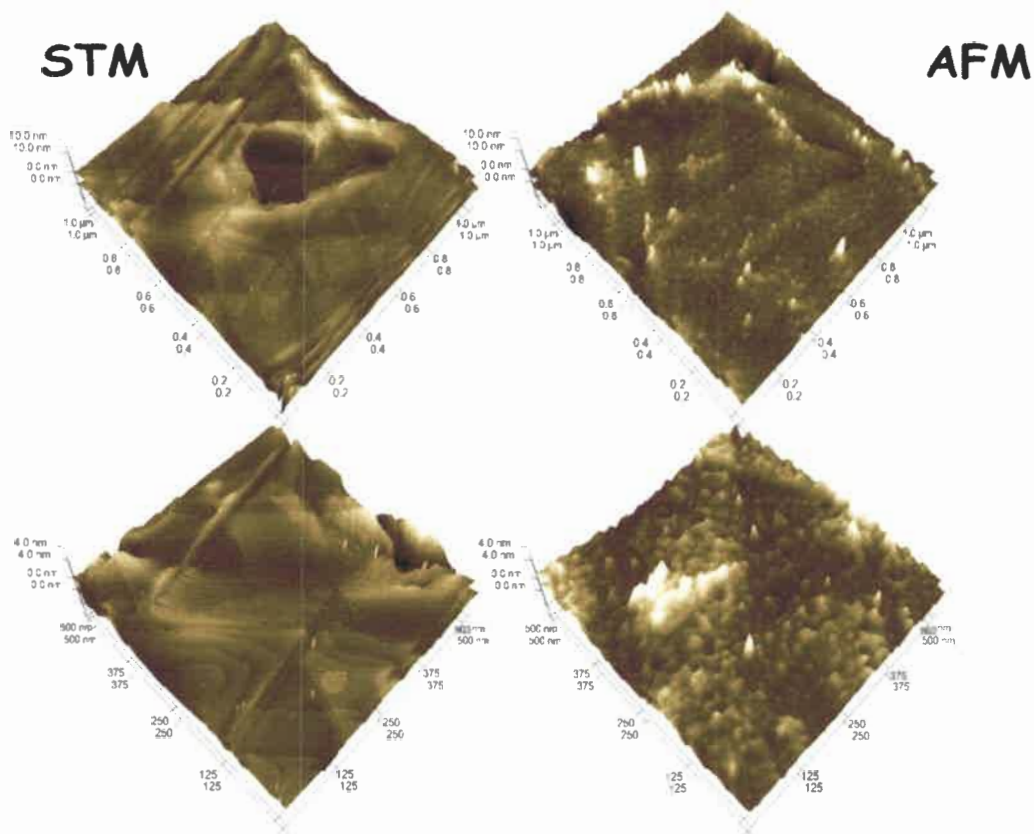


Figura 52. IZQ. STM, DER. AFM, de las NP de Pt-PEDOT-PSS; Soportadas sobre una lamina de oro policristalino

Para observar la actividad de las NP de Pt autoensambladas, se realizó la electro-oxidación de metanol a 25° (Figura 54). En la figura se puede observar como la corriente se va incrementando a medida que aumenta el número de ciclos, probablemente puede ser debido a que la superficie se va limpiando a medida que avanza el experimento. También se puede apreciar un potencial para el inicio de la oxidación a aproximadamente 0.6 V, y un potencial para el pico anódico de 0.9 V. Ambos potenciales son similares a los obtenidos sobre carbón plano con 6 capas de autoensamblado, y la corriente es de 2 órdenes de magnitud mayor.

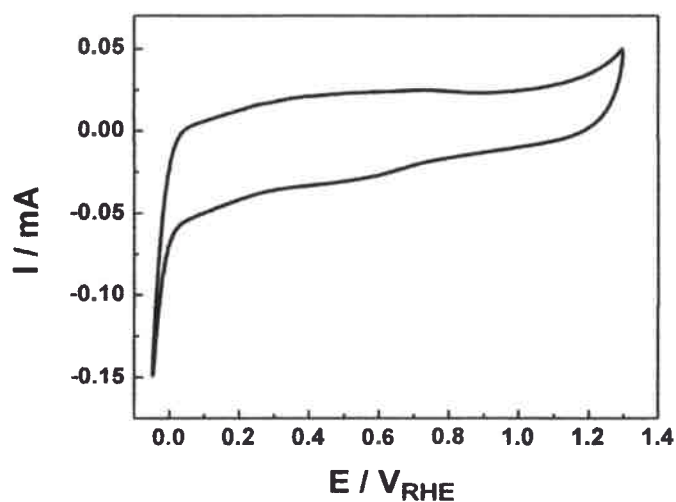


Figura 53. Voltamperometría cíclica del HPC-500-Pt-PEDOT-PSS, En H_2SO_4 1 M, v : 10 mVs^{-1}

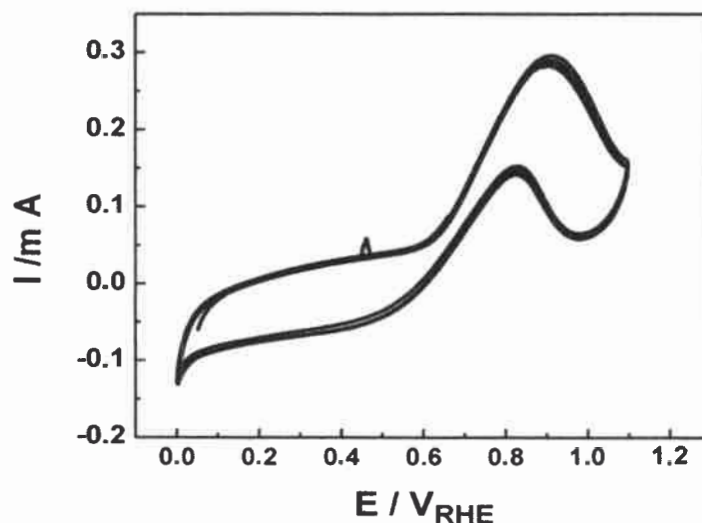


Figura 54. Voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre el electrodo HPC-500-Pt-PEDOT-PSS. Solucion = H_2SO_4 1 M / H_2O / Metanol 1 M. $T = 60^\circ\text{C}$. $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$

Debido a la baja carga metálica determinada por EDX de 0,1 % de Pt, se dificultó hacer una caracterización por DEMS.

En términos generales, y aunque estos resultados no son concluyentes, nos brinda una primera aproximación para la síntesis de catalizadores jerárquicos mediante ensamblados capa por capa. El principal inconveniente detectado es que, a pesar de un desarrollo superficial aceptable (cerca de $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) en el método que utiliza NPs de Ag, la actividad en todos los casos es muy baja. Esto hace inviable su utilización para un ensayo comparativo donde se asumen valores de actividad muy superiores.

No obstante, es apropiado resaltar un hecho importante que puede ser explorado a futuro, y tiene que ver con la adsorción selectiva del PDADMAC sobre superficies de carbón vítreo; proceso que se da preferencialmente cuando esta superficie no está activada. Esto permite anclar el catalizador de interés en el lugar deseado y con la carga deseada aumentando el número de capas.

Por lo tanto, y dado que es imperioso contar con centros catalíticos similares que permitan una comparación apropiada entre el carbón Vulcan XC-72 y los carbones porosos jerárquicos, se exploraron otros métodos de inclusión de catalizadores (PtRu y PtPd) sobre la superficie de carbón. Los resultados se discuten en el siguiente capítulo.



CAPÍTULO VII.

CATALIZADORES DE PtRu, SOPORTADOS EN CARBÓN

Uno de los ejes centrales en el desarrollo de catalizadores es la mejora en la actividad catalítica para la electro-oxidación de metanol^{170,88,171,172,173 174}. Se sabe que uno de los problemas a los que se enfrentan las celdas de combustible, tiene que ver con el uso de Pt como catalizador anódico. Este metal, si bien es el catalizador por excelencia, se envenena rápidamente debido a la fuerte adsorción de CO sobre la superficie metálica, lo que lleva a una disminución significativa de su actividad catalítica¹⁷⁵. Por esta razón se busca alejar el Pt con otros metales de interés^{173-174, 176,177,178}. Hasta el momento, los catalizadores de Pt-Ru son considerados como los materiales más apropiados para la electro-oxidación de metanol, debido a su tolerancia hacia el CO^{170,88,171,172}. Esta tolerancia hacia el envenenamiento por CO se debe a que el Ru forma especies oxigenadas a menores potenciales que el Pt, permitiendo la oxidación del CO a CO₂ a menores sobrepotenciales de electrodo^{172, 179,85}.

No solo la presencia de un segundo metal es importante; se busca lograr una buena dispersión de este. El máximo aprovechamiento del catalizador (Pt-Ru), se logra eligiendo tanto el método de síntesis adecuado como también el soporte adecuado^{180,181,14a, 26, 56, 82, 182}. De hecho, un método de síntesis de nanopartículas de PtRu puede ser apropiado para un determinado tipo de soporte carbonoso, pero muy deficiente cuando se emplea con un soporte carbonoso estructuralmente diferente, como se mostrará más adelante en este capítulo.

En el núcleo central de esta tesis se propone desarrollar y estudiar materiales con estructura y propiedades jerárquicas, y evaluar su aplicación en electrodos para celdas de combustible y supercapacitores electroquímicos de doble capa eléctrica. Sin embargo, el problema a resolver no es sencillo. Como se planteó en la introducción, para hacer posible una comparación entre dos materiales estructuralmente diferentes,

y asociar los resultados a una (o unas pocas) variables, se requiere mantener el resto de los parámetros en las condiciones lo más parecidas posibles.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos con catalizadores soportados sobre carbones porosos jerárquicos de 300, 400 y 500 nm, y un carbón poroso con diámetro de poro de 400 nm, que se propone como variante del carbón poroso jerárquico HPC-400. La diferencia fundamental (como se menciona en el capítulo 5) radica en que el PC-400 no presenta mesoporosidad en las paredes del poro. Finalmente, ambos sistemas se comparan con un catalizador comercial. En todos los casos, los centros activos serán nanopartículas de PtRu inmovilizadas sobre la superficie de un determinado soporte de carbón, y la reacción evaluada en todos los casos será la electro-oxidación de metanol. Para obtener centros activos similares en todos los catalizadores (y permitir luego la comparación), inicialmente se deben seleccionar y ajustar el tipo y las condiciones en las que se llevará a cabo la síntesis de las nanopartículas de PtRu.

Por lo considerado con anterioridad, en este capítulo se ensaya un método del que se ha probado su utilidad para carbones convencionales, conocido como "método del ácido fórmico" o "de ión formiato".

7.1 Catalizadores de PtRu obtenidos por el método de impregnación directa

7.1.1 Síntesis y Caracterización de los catalizadores HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu, y el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu.

En las primeras etapas del trabajo, y a los fines de tener alguna información sobre los efectos de la temperatura aplicada en el proceso de sinterizado del ópalo de SiO₂, este estudio se realizó sobre dos HPCs obtenidos empleando solo NP SiO₂ de 400 nm, la diferencia entre ellos radica en el tratamiento previo a la impregnación con la resina. Mientras uno fue tratado a 1000° durante 4 horas (HPC-400₁₀₀₀), el otro lo fue a 600°C (HPC-400₆₀₀).

Los carbones obtenidos fueron impregnados por el método del ácido fórmico, que consiste en la adición del agente reductor bajo condiciones alcalinas (formiato de sodio), manteniendo constante la temperatura a aproximadamente 80 – 85°. Posteriormente las sales metálicas son adicionadas y se mantiene en agitación durante dos días. En este trabajo se utilizó PtCl₆⁼ y Ru⁺³ como iones precursores de las

nanopartículas, con una carga metálica del 20% con relación al peso del carbón, y una proporción de Pt:Ru 1:1. Los resultados son comparados con los obtenidos para el catalizador comercial Pt-Ru/C E-TEK. Así, los catalizadores sintetizados por este método son: HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu, y el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu. Notar que la inclusión del término -Dir- en el nombre implica que se utilizó el método del ácido fórmico sin introducir variaciones.

En la tabla 11 se observa un resumen de la caracterización morfológica de los catalizadores; por análisis de EDX se obtuvo una carga metálica del 27.2% para el catalizador HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu con un 68% de Ru y un 32% de Pt, mientras que para el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu se obtuvo una carga del 23% con un 56% de Ru y un 44% de Pt. El análisis de XRD (Figura 55) muestra los difractogramas para los catalizadores sintetizados. Para la estructura del Pt en el catalizador comercial Pt-Ru/C E-TEK, se pueden observar en la figura los picos característicos (111), (200) y (220). Según estos datos, el Pt presenta una estructura cúbica centrada en las caras ("face centered cubic" (fcc)), así como un pico de difracción bien definido alrededor de 24.5° que corresponde a la reflexión de los planos basales del grafito del carbón (soporte). Los catalizadores HPC-Dir_{600/1000} sintetizados, no presentan este último pico, debido al bajo grado de grafitización del carbón a las temperaturas a las cuales se realiza la pirolisis. El tamaño promedio de las cristalitas del metal, los parámetros de red y dimensiones fueron determinados a partir del pico (220) (Tabla 11). Para ello se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer y la ley de Vegard's. Para los dos catalizadores sintetizados se encontró que los tamaños de cristalita son similares a los encontrados en el catalizador comercial Pt-Ru/C E-TEK. Los parámetros red muestran un bajo grado de aleación.

Tabla 11. Resumen de las principales características morfológicas y físicas de los catalizador HPC-Dir-PtRu

Catalizador	Proporción atómica	Porcentaje en peso	Tamaño de Cristalita (nm)	Parámetro de red	m ² /g
-------------	--------------------	--------------------	---------------------------	------------------	-------------------

HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu	68% Ru 32% Pt	27,20	3,8	3,90	32,77
HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu	56% Ru 44% Pt	23,00	4,9	3,90	48,15
C-PtRu E-Tek	55% Ru 45% Pt	20,00	4,4	3,89	107,2

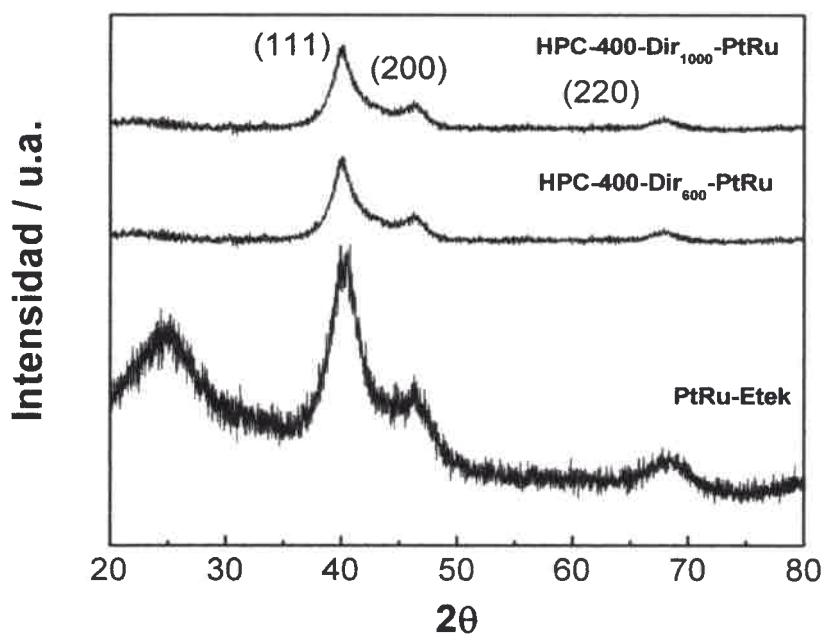


Figura 55. Difractogramas XRD para los catalizadores HPC-PtRu sintetizados por el método directo

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), en la figura 56 se observan los espectros deconvolucionados para el Pt y el Ru. En el caso de Pt se observa un doblete para las transiciones $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, el espectro fue deconvolucionado en dos picos, el primero a una energía de enlace de 71,58 eV para el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (+ 0,06 eV para el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu), asignada a Pt (0), el segundo pico a 72,66 eV para el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (+ 0,35 eV para el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu), asignada a Pt (II)¹⁸³, predominando el estado de oxidación (0) que corresponde al Pt metálico con un

Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas. aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de energía



70,56% para el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu y un 78,62 para el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu, estos datos se pueden observar en la tabla 12.

Para la deconvolución del espectro del Ru, se analiza la región del Ru 3p que es menos intensa que la del Ru 5d, ya que esta se solapa con la banda del C1s que se encuentra a 284,1 eV, haciendo difícil su deconvolución¹⁸⁴, en la figura 56 se observa el espectro deconvolucionado del Ru, donde se puede apreciar un doblete para las transiciones 3p_{1/2} y 3p_{3/2}. Los espectros son deconvolucionados en tres picos para los dos catalizadores (tabla 12), el primer pico se encuentra a ~ 462,7 eV que corresponde a Ru (0), el segundo pico se encuentra a ~ 464,4 eV que corresponde a Ru (II), y el tercer pico a ~ 466,5 eV corresponde a Ru (IV hidratado)¹⁸³, en estos dos catalizadores se observa que los estados de oxidación predominantes son Ru (0) y Ru (II), con un pequeño porcentaje de Ru (IV hidratado)

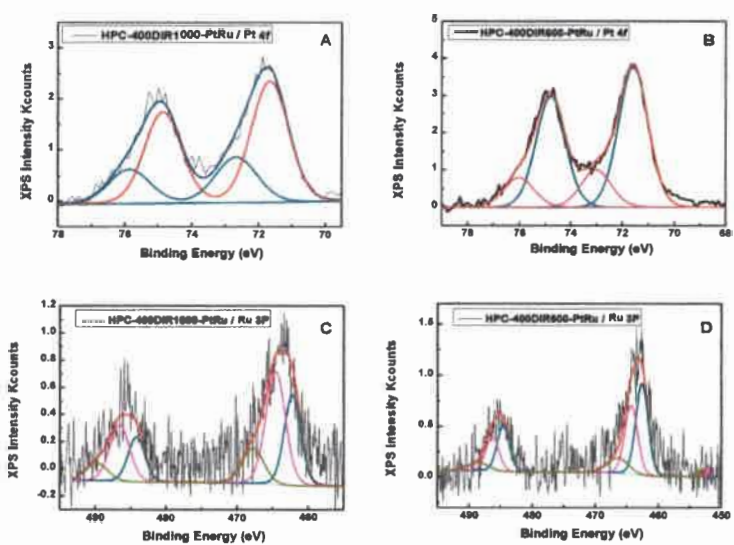


Figura 56. Espectros XPS para Pt 4f A) HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu; B) HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu; Ru 3p C) HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu D) HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu

Tabla 12. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el Ru 3p y el Pt 4f

Ru 3p	HPC-400Dir ₁₀₀₀ PtRu			HPC-400Dir ₆₀₀ PtRu		
	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%

Ru (0)	462,7	3468,54	48,38	462,6	3119,28	33,60
Ru (II)	464,4	2717,49	37,91	464,6	4584,33	49,38
Ru (IV hidratado)	466,5	982,86	13,71	467,8	1580,13	17,02
Pt 4f	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%
Pt (0)	71,66	6068,10	70,56	71,58	5477,25	78,62
Pt (II)	72,66	2532,00	29,44	73,01	1489,20	21,38

7.1.2 Caracterización electroquímica, stripping de CO, electro-oxidación de metanol, a 25°C

Los catalizadores fueron caracterizados por Voltamperometría cíclica en el electrolito soporte (CV base) y por oxidación de una monocapa de CO preadsorbida a un potencial de 0,2 V durante 15 min ("stripping" de CO), el voltamperograma base fue obtenido en el mismo experimento después de que la monocapa adsorbida de CO fuera eliminada en el primer barrido anódico.

En la figura 57 se muestran los CVs y las Voltamperometrías cíclicas de masas espectrométricas (MSCVs) para la producción de CO₂ (*m/z* 44) durante el stripping de CO para los catalizadores sintetizados por el método directo, en estas graficas podemos observar que los dos catalizadores presentan áreas electroactivas similares 4,26 cm² para el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu y 4,43 cm² para el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu, se observa que el inicio de la oxidación en el catalizador HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu se encuentra a potenciales más catódicos que el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu. La diferencia en la respuesta obtenida se debe a la composición que presenta este catalizador, con una relación de aproximadamente 2:1 Ru:Pt, se sabe que la presencia de Ru genera especies oxigenadas a más bajos potenciales lo que facilita la oxidación de CO⁸⁷. Con este método de síntesis se obtienen ESAs muy bajas y por la tanto una menor área en m²/g. Otro efecto que se observa es que el inicio para la oxidación ocurre a 0,4 V mientras que para los HPC-400 inversos como se verá más adelante comienza a 0,35 V, 50 mV antes. Por otro lado, se observa que estos catalizadores presentan un comportamiento similar al catalizador comercial C-Pt/Ru E-Tek el cual presenta una ESA (5,36 cm²) y la oxidación de una monocapa de CO adsorbido comienza también en 0,4 V. Durante el stripping de CO se midió simultáneamente la *m/z* 44 con el fin de calcular la constante del sistema, y poder luego determinar las eficiencias de conversión de metanol a CO₂ en cada caso.

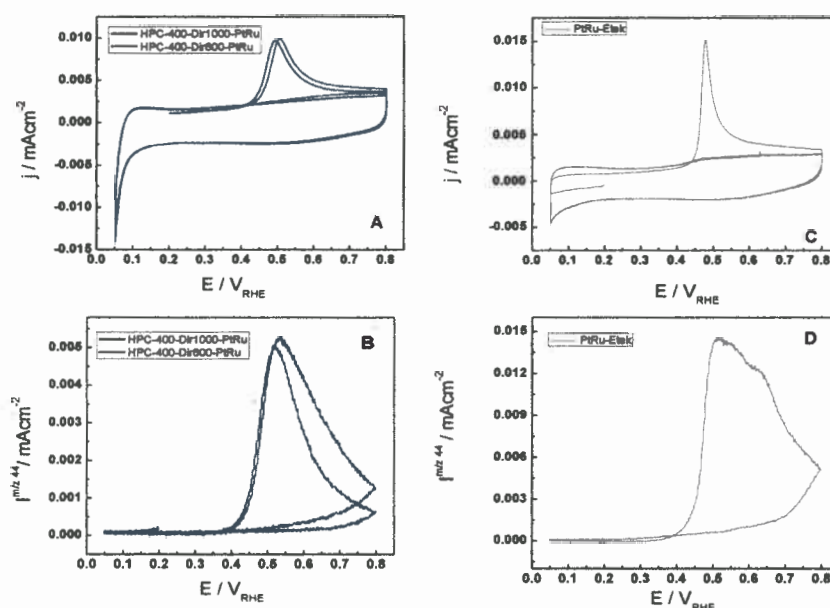


Figura 57. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO_2 (m/z 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (línea continua), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (línea discontinua) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolito soporte 0,5 M H_2SO_4 ; $E_{\text{ad}} = 0,20$ V; $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ $T = 25^\circ\text{C}$.

Las corrientes iónicas que se obtienen en el DEMS reflejan exclusivamente la formación del CO_2 por lo tanto no contiene contribuciones resultantes de otras reacciones electroquímicas sobre el catalizador (por ejemplo la formación de subproductos tales como el ácido fórmico o formaldehído) o el cargado capacitivo y/o pseudocapacitivo¹⁸⁵.

Se realizaron voltamperogramas cíclicos para la electro-oxidación de metanol 0,5 M en H_2SO_4 0,5 M de los catalizadores sintetizados (HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu y HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu) y sus correspondientes MSCVs para el ión m/z 44 (CO_2) y el ión m/z 60 (formiato de metilo) a temperatura ambiente (Figura 58). Donde, se observan densidades de corriente superiores a las obtenidas con el catalizador comercial PtRu-C Etek (Figura 59). También se puede apreciar que los dos catalizadores se comportan de manera similar a 25°C obteniéndose un mayor rendimiento para el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu, probablemente debido a la mayor cantidad de rutenio presente en este catalizador. En los dos catalizadores se detecta la m/z 60 correspondiente al formiato de metilo.

La formación de ácido fórmico no puede ser detectada directamente por el DEMS durante la electro-oxidación de metanol debido a que existe un solapamiento del espectro de masas con el CO_2 . Esto ocurre por la abundancia isotópica de los productos de la oxidación de metanol que contribuyen de manera significativa, m/z 45 y m/z 46¹⁸⁵. No obstante, el ácido fórmico reacciona con metanol para dar formiato de metilo, por esta razón el ácido fórmico puede ser seguido por DEMS por la detección del formiato de metilo, registrando la m/z 60¹⁸⁶. Se observa que la formación del éster (formiato de metilo) es mucho más lenta que la formación del CO_2 debido a los equilibrios participantes.

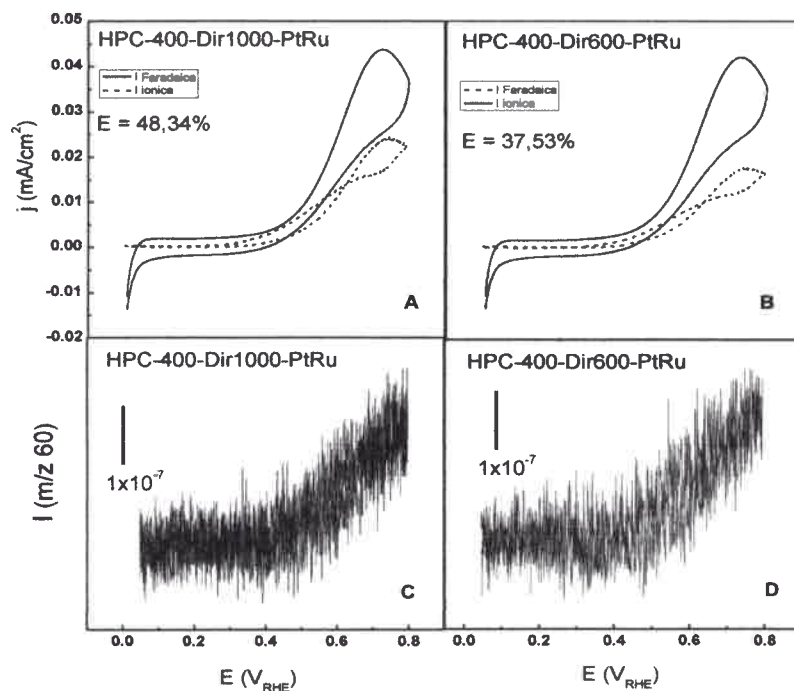


Figura 58. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (A), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (B), línea punteada Corriente Iónica CO_2 (m/z 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (C), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (D), Corriente Iónica formiato de metilo (m/z 60). $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

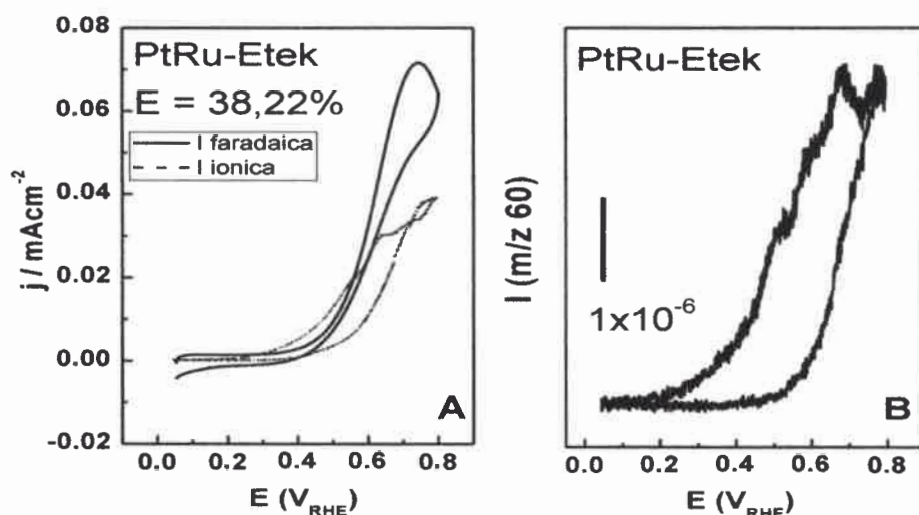


Figura 59. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizador comercial PtRu-Etek (A), línea punteada Corriente Iónica CO_2 (m/z 44), línea continua corriente Faradámica., Corriente Iónica formiato de metilo (m/z 60) (B). $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Bajo condiciones potencioestáticas a 550 mV y $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 60) se observa que ambos catalizadores presentan densidades de corriente algo mayores a las obtenidas con el catalizador comercial C-Pt/Ru E-tek, pero sin embargo, cuando analizamos la corriente normalizada por unidad de masa observamos que el catalizador comercial es muy superior. Este dato es razonable si se tiene en cuenta la escasa área superficial que se obtiene por este método de síntesis, entre 30 y $48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Dado el pequeño tamaño obtenido por XRD para las cristalitas ($3,8 \text{ nm}$) es razonable pensar que como resultado se obtienen aglomerados de pequeñas estructuras. Las cronoamperometrías y las correspondientes medidas de masa para los dos catalizadores y para el catalizador comercial se observan en la figura 61. Se puede apreciar que los catalizadores bajo condiciones potencioestáticas presentan rendimientos para la conversión a CO_2 del metanol similares a las obtenidas por condiciones potenciodinámicas, de alrededor del 30% . Se observa también que el catalizador HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu presenta una mayor densidad de corriente aunque se detecta una menor corriente iónica para la formación de CO_2 , esto sugiere una mayor formación de productos secundarios sobre este catalizador a temperatura ambiente.

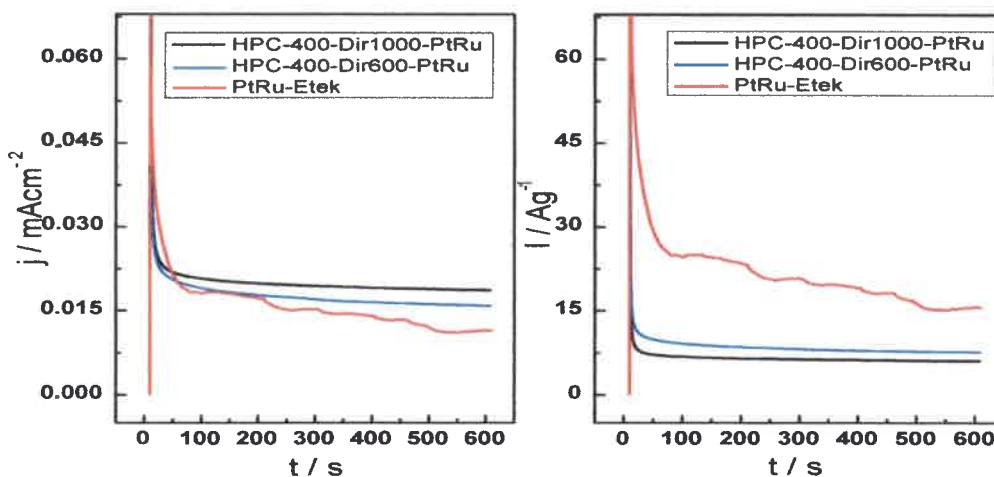


Figura 60. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm^2 . (B) Corriente expresada como actividad en A/g . En los catalizadores de HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (línea negra), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (línea azul), y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea roja) a $0,55 V_{\text{RHE}}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25^\circ\text{C}$.

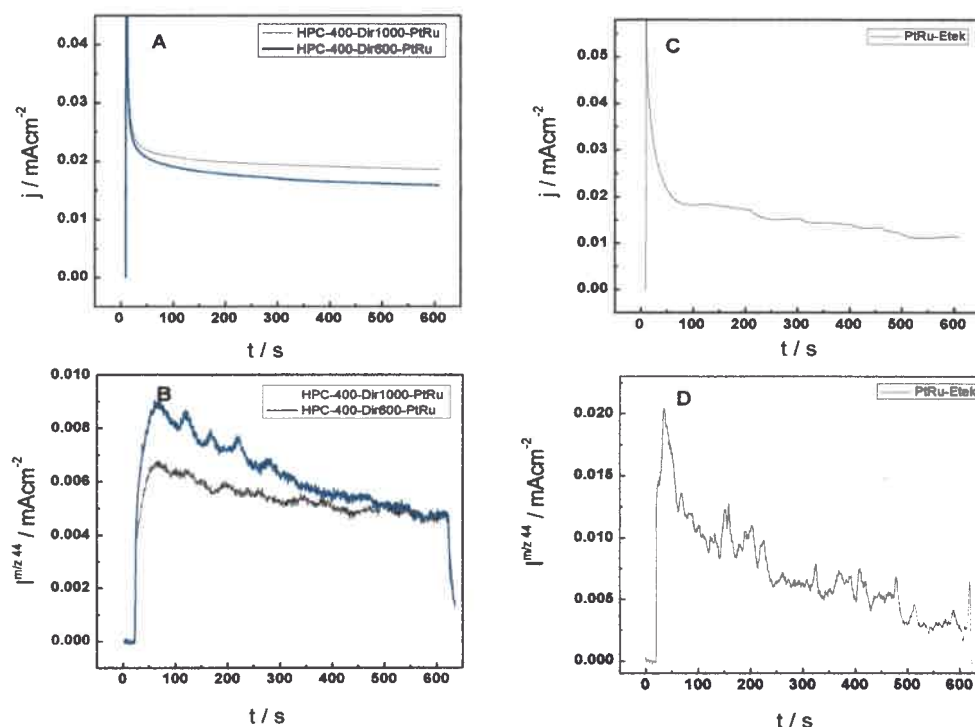


Figura 61. Cronoamperometrías (A, C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO_2 (m/z 44) durante la electro-oxidación de metanol HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (línea continua), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (línea punteada) (A, B). PtRu/C ETEK (C, D). a $0,55 V_{\text{RHE}}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25^\circ\text{C}$.

7.1.3 Caracterización electroquímica, “stripping” de CO, electro-oxidación de metanol, a 60°C

Cuando se incrementa la temperatura de 25 a 60 °C se observan varios fenómenos; lo primero que se puede apreciar cuando se realiza el stripping de CO (Figura 62) es el desplazamiento del pico de oxidación en sentido catódico, ubicándose el onset a aproximadamente 0,3 V. Lo mismo ocurre con el catalizador comercial, C-Pt/Ru Etek, pero cuando comparamos los dos catalizadores sintetizados se observa que el catalizador HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu tiene una forma más simétrica, y oxida más rápidamente el CO adsorbido en su superficie, lo cual se observa de manera más clara en la MSCV de la figura 62(B) que contienen el registro de la señal de m/z 44. Para el catalizador HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu se observa que aun en el barrido catódico se aprecia una contribución a la señal m/z 44.

Un comportamiento similar presenta el catalizador comercial, que se asemeja al HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu en las composiciones relativas de PtRu (~ 1:1). En cambio en el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu la relación es de 1:2.

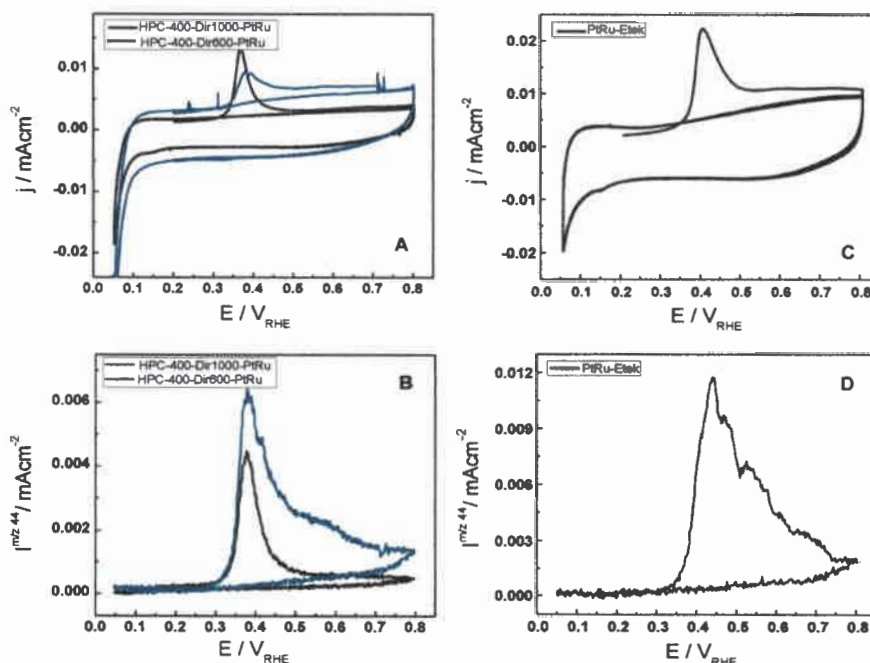


Figura 62. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO₂ (m/z 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (línea continua), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (línea discontinua) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolyte soporte 0,5 M H₂SO₄; E_{ad} = 0,20 V; $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ T= 60°C.

Durante la electro-oxidación de metanol sobre los catalizadores HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu y HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu se observa un aumento en la densidad de corriente a 60° (Figura 63), este incremento es de aproximadamente un orden de magnitud. De los MSCVs para la m/z 44 se puede apreciar que hay un aumento en la eficiencia de ambos catalizadores. El HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu aumenta en un 10 % mientras que el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu un 50 %, el formiato de metilo se detecta en ambos catalizadores. Estos resultados pueden deberse a la diferencia en composición superficial o a pequeñas diferencias en los procesos difusivos que pueden alterar el mecanismo de reacción. En este mismo sentido, se observa una gran diferencia con el catalizador comercial, con similar composición y tamaño del centro activo, pero con morfología del soporte radicalmente distinta. Un aumento de la temperatura no genera un aumento significativo de la actividad catalítica en el catalizador comercial bajo condiciones potenciodinámicas (Figura 64).

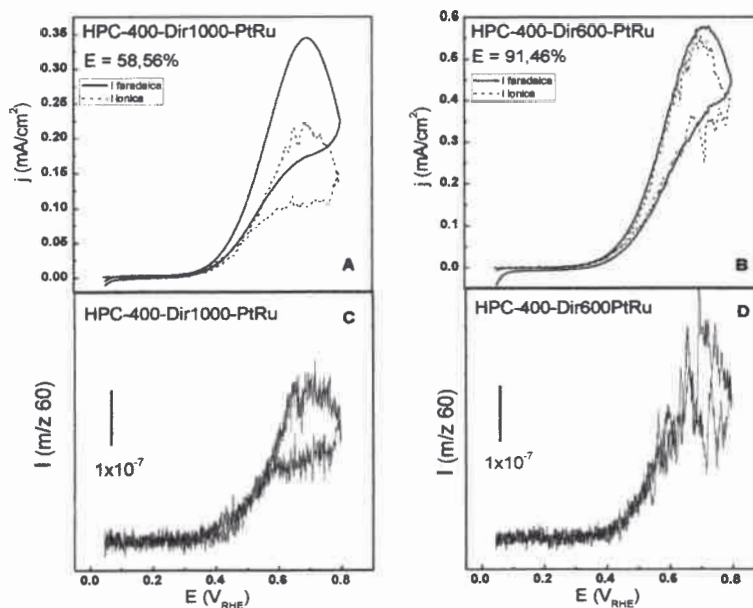


Figura 63. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (A), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (B), línea punteada Corriente Iónica CO₂ (m/z 44), línea continua, Corriente Faradámica. HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (C), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (D), Corriente Iónica formiato de metilo (m/z 60). $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$; 0,5 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄. T = 60 °C.

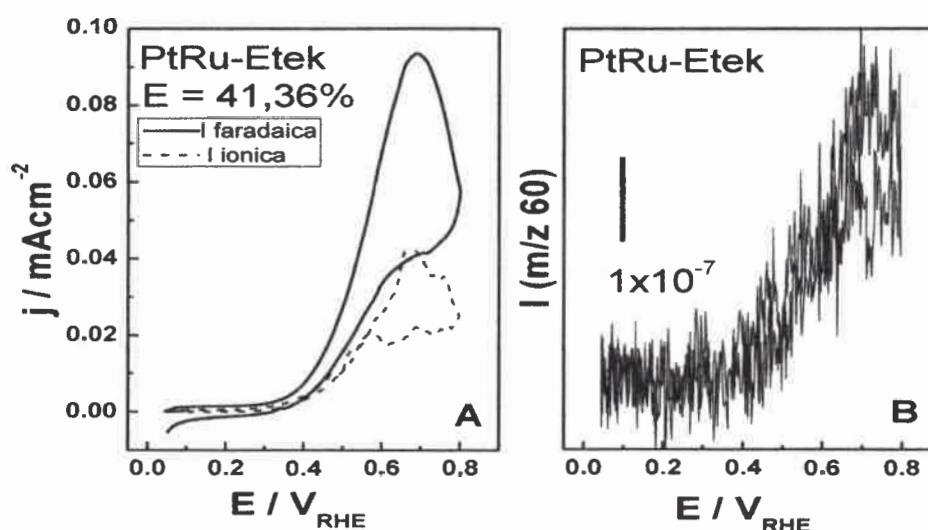


Figura 64. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizador comercial PtRu-Etek (A), línea punteada Corriente iónica CO_2 (m/z 44), línea continua corriente Faradámica., Corriente iónica formiato de metilo (m/z 60) (B). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Las medidas cronoamperométricas (Figura 65) presentan un incremento marcado en la densidad de corriente a 60° superando al catalizador comercial, lo que no ocurre a 25° donde éste último presenta mayor densidad de corriente. Si los datos se reflejan en términos de Ag^{-1} vs t , se observa el mismo efecto, un incremento marcado de la corriente. De las correspondientes señales m/z 44 se observa que los rendimientos para la formación de CO_2 caen en ambos catalizadores, para el catalizador HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu pasa de 91,46 % a 52 % (Figura 66) mientras que el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu pasa de 58,56 % a 58 %. Estos descensos podrían estar relacionados a fenómenos de desactivación del catalizador, o acceso bloqueado a los sitios catalíticos por la presencia de burbujas de CO_2 . La razón porque el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu presente mayor eficiencia que el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu está relacionada con la composición del catalizador ya que el HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu tiene una proporción 1:2 de Pt:Ru mientras que el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu tiene una proporción 1:1 de Pt:Ru, el Ru es un metal que forma especies oxofílicas a potenciales más bajos que el Pt permitiendo la oxidación de metanol a potenciales más bajos, Hay que tener en cuenta que existe una variable adicional, que tiene que ver con el proceso de sinterizado de las NP de Silicio. Para un sistema se realizó a 600° y para el otro a

1000°, asumimos que esta variación no genere grandes cambios estructurales en la matriz carbonosa final.

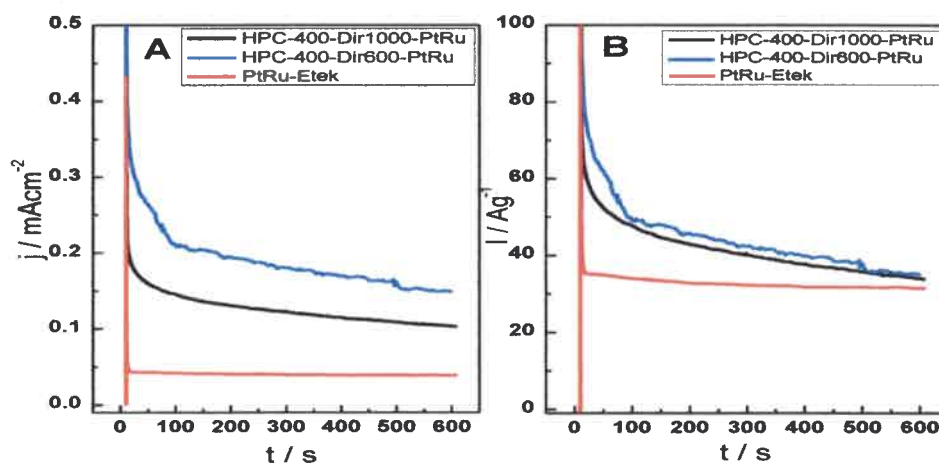


Figura 65. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm^2 . (B) Corriente expresada como actividad en A/g . En los catalizadores de HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (línea negra), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (línea azul), y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea roja) a $0,55 V_{\text{RHE}}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 60^\circ\text{C}$.

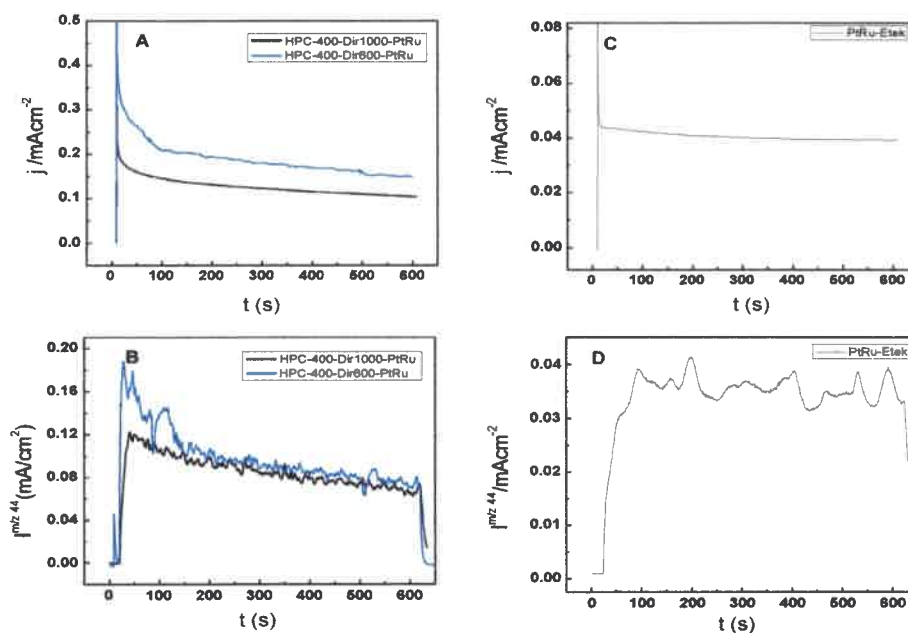


Figura 66. Cronoamperometrías (A,C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO_2 (m/z 44) durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-400-Dir₁₀₀₀-PtRu (línea negra), HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu (línea azul) (A, B). PtRu/C ETEK (C, D). a $0,55 V_{\text{RHE}}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 60^\circ\text{C}$.

En la tabla 13 se presenta un resumen de los datos obtenidos para los catalizadores HPC-Dir-PtRu. Independientemente de las diferencias asociadas a la composición del catalizador, se observa que los catalizadores sintetizados desarrollan una densidad de corriente más alta que el comercial, pero en términos de actividad por unidad de masa son superados por el PtRu-Etek. Lamentablemente la diferencia en la composición de los catalizadores dificulta el análisis.

Tabla 13. Datos Voltametrías cíclicas a 2 mVs^{-1} y cronoamperometrías en metanol a $0,55 \text{ mV}$, 600 seg (CH_3OH $0,5 \text{ M}$ / H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$)

Catalizador	Onset	Corriente a 550mV ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	% de conversión a CO_2 por CV	J vs t ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I vs t (A/g)
MEDIDAS A 25°C						
HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu	0,40	13,1	43,0	48,34	18,98	6,14
HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu	0,40	12,3	41,8	37,53	16,25	7,68
PtRu-Etek	0,40	18,0	71,5	41,36	12,62	15,64
MEDIDAS A 60°C						
HPC-400-Dir ₁₀₀₀ -PtRu	0,3	175,0	343,2	58,56	104,7	33,66
HPC-400-Dir ₆₀₀ -PtRu	0,3	235,4	572,9	91,46	151,4	36,15
PtRu-Etek	0,3	45,8	93,5	38,22	39,3	31,60

Considerando la escasa área superficial obtenida por el método de síntesis directo, sobre todo cuando se compara con los valores de área obtenidos con el catalizador comercial, y observando además que los valores de cristallita obtenidos en todos los casos son similares, se puede inferir que como resultado del proceso de síntesis ensayado se obtiene un catalizador muy aglomerado y, probablemente, próximo al exterior de la micropartícula porosa. Este hecho permitiría explicar todos los fenómenos observados, ya que ambos HPC-400-Dir-PtRu se caracterizan por mostrar elevadas densidades de corriente pero baja actividad por unidad de masa.

Esto es particularmente notorio para el HPC-400-Dir₆₀₀-PtRu, que presenta prácticamente la misma composición que el catalizador comercial, una electroquímica de oxidación de CO muy parecida, pero un desempeño electroquímico para la oxidación de metanol muy distinto.

Dado que ambos sistemas catalíticos son muy diferentes, no es posible realizar una comparación confiable que permita entender el efecto de la porosidad del soporte. Por esta razón, se ensayó un método alternativo de síntesis, buscando tener un catalizador inmovilizado en el interior de la micropartícula, pero manteniendo la composición y área superficial similares a las del catalizador comercial.

Como puede verse, la utilización de un método de probada utilidad en soportes convencionales no es sinónimo de éxito.

7.2 Catalizadores de PtRu sintetizados por el método de impregnación inversa

7.2.1 Síntesis y caracterización Catalizadores HPC-X-PtRu

A partir de los resultados presentados y discutidos en la sección anterior se evaluó una modificación en el proceso de síntesis de las NPs. Debido a las características morfológicas de los carbones obtenidos, los cuales poseen gran parte de su superficie electroactiva en el interior del grano (ver Figura 67), se modificó el método de impregnación para mejorar la distribución del catalizador.

En esta sección se pretende hacer un análisis comparativo del desempeño del catalizador, en función del tamaño del poro del carbón y el tipo de síntesis empleada para incluir en el interior del mismo las NPs metálicas. Aunque se obtuvieron carbones moldeados a partir de NP de SiO₂ con tamaños que van desde los 70 hasta 500 nm, solo resultan estables las estructuras con tamaño de macroporos de 300 nm hacia arriba. Por ello se consideran solo los obtenidos a partir de NPs de SiO₂ de 300, 400 y 500 nm.

Una vez obtenidos los carbones (HPC-300, HPC-400 y HPC-500), fueron impregnados invirtiendo el orden de agregado de reactivos. Con el fin de lograr que las nanopartículas se formen en su mayor parte en el interior de la estructura porosa, y no en el exterior del grano, se procedió a adicionar primero los cationes PtCl₆⁻ y Ru⁺³ como iones precursores de las nanopartículas, posteriormente se adicionó el ácido fórmico bajo condiciones alcalinas (formiato de sodio).

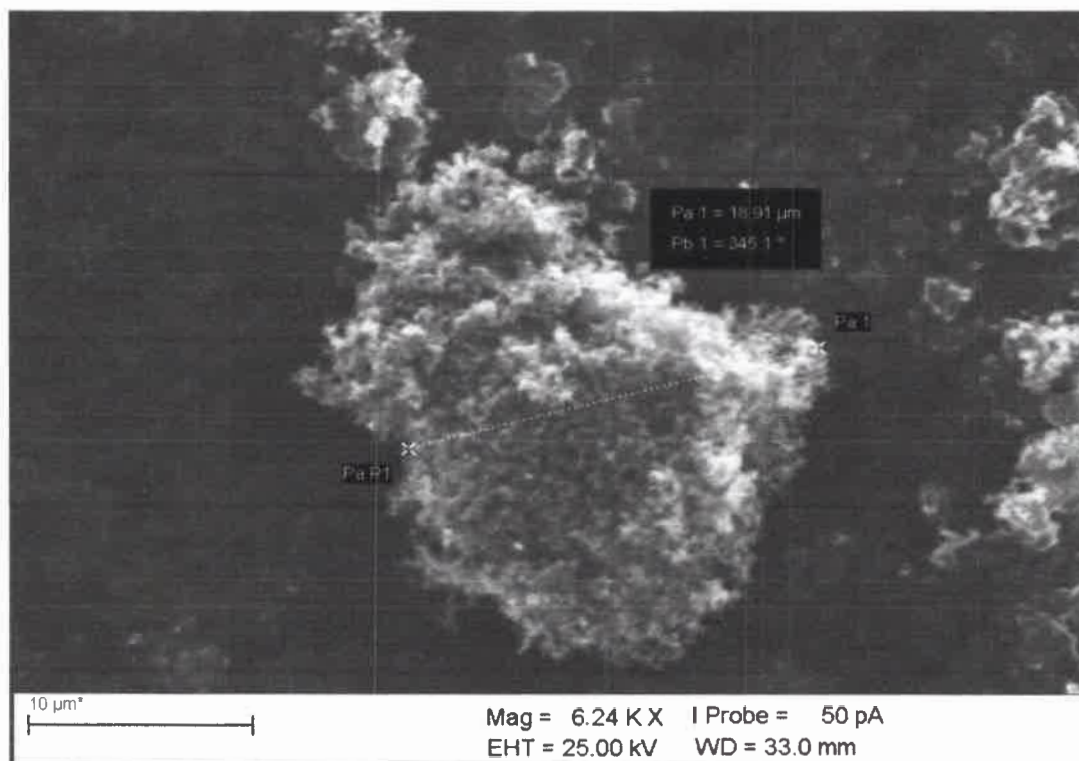


Figura 67. Imagen SEM de una Partícula del carbón poroso I (HPC-400)

En la figura 68 se presenta una imagen SEM de los carbones HPC-300 y HPC-500. Adicionalmente, en la Figura 69 se muestra una imagen TEM para el catalizador HPC-400-PtRu, donde se puede observar el resultado final del proceso de impregnación inversa.

Los tres catalizadores fueron sintetizados bajo las mismas condiciones, aunque se observa una diferencia en el porcentaje en peso en cada uno de los casos. El que más difiere es el HPC-300, que muestra una baja carga metálica, con solo 10 % de PtRu. Es posible que se pueda originar por problemas de difusión que van cobrando más importancia a medida que disminuye el tamaño del poro del carbón. En los resultados de difracción de Rayos-X (Figura 70) no se observa la presencia de un pico a aproximadamente 20°, lo que indica que los catalizadores presentan un bajo grado de grafitización. Todos los catalizadores sintetizados presentan un tamaño de cristalita y parámetros de red similar. La mayor discrepancia se observa, nuevamente, con el catalizador HPC-300-PtRu.

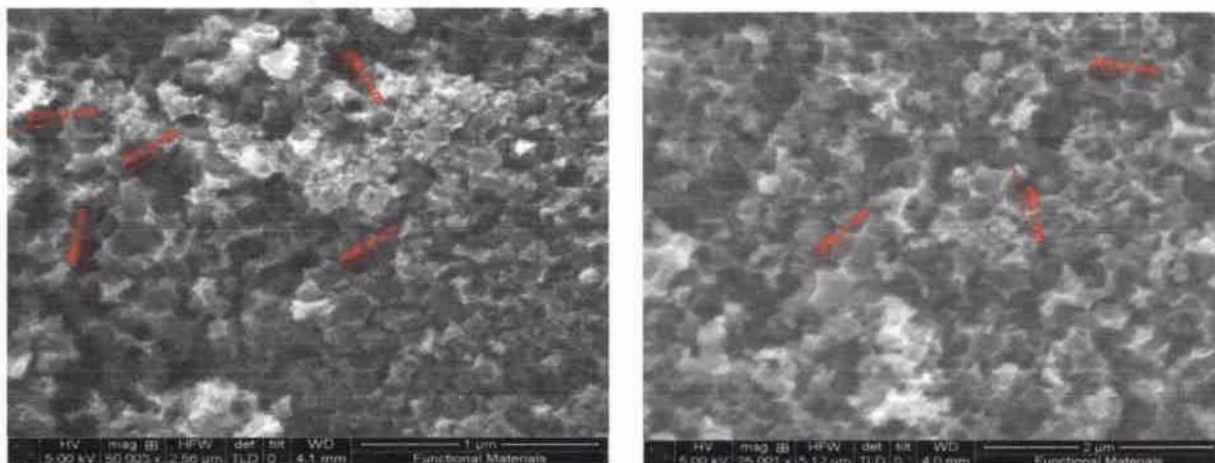


Figura 68. Imágenes SEM de los carbones: Izq. HPC-300; Der. HPC-500

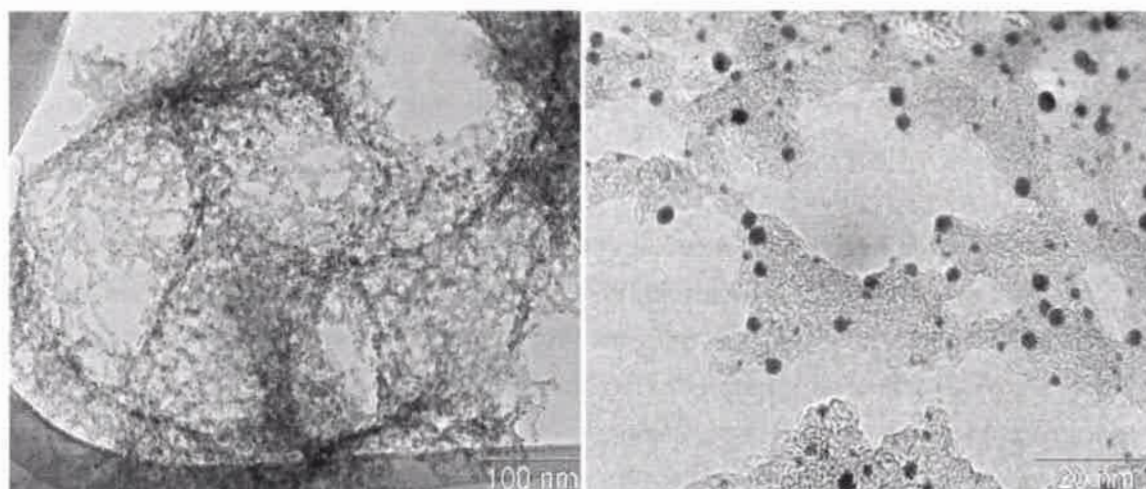


Figura 69. Izq. Imagen TEM ampliada mostrando presencia de las NP de catalizador sobre la estructura reticular del carbón obtenido. Der. Imagen con mayor magnificación donde se puede apreciar el tamaño de las NP del catalizador HPC-400-Pt 2%

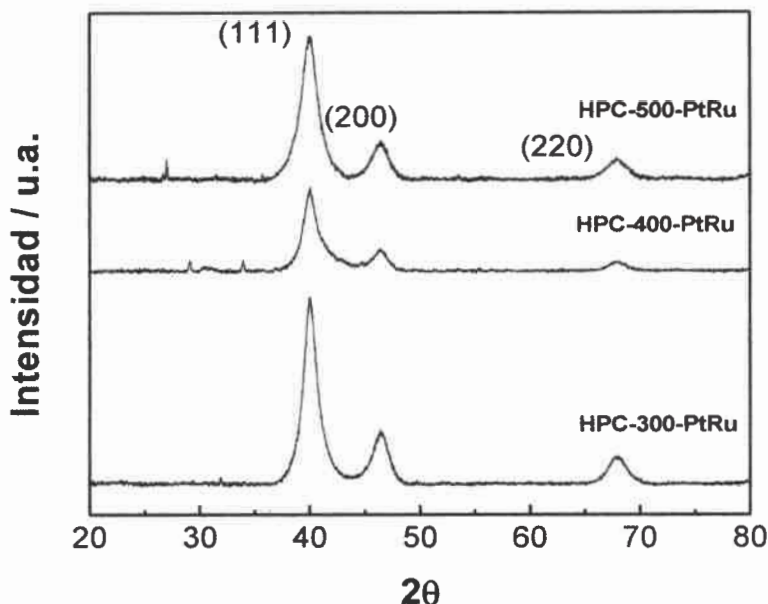


Figura 70. Difractogramas XRD para los catalizadores HPC-PtRu sintetizados por el método inverso

Tabla 14. Resumen de las principales características morfológicas y físicas de los catalizador HPC-PtRu.

Catalizador	Proporción atómica	Porcentaje en peso	Tamaño de Cristalita (nm)	Parámetro de red	Area m ² /g
HPC-400-PtRu	54% Ru 46% Pt	28,64	4,3	3,91	82,56
HPC-500-PtRu	52% Ru 48% Pt	30,11	4,2	3,90	71,5
HPC-300-PtRu	55,48% Ru 44,52% Pt	10,46	5,3	3,91	28,89
C-PtRu E-Tek	55% Ru 45% Pt	20,00	4,4	3,89	107,2

Los catalizadores sintetizados por el método inverso fueron caracterizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), en la figura 71 se observan los espectros deconvolucionados para el Pt y el Ru. Similar a los resultados obtenidos en la impregnación directa en el caso de Pt, el espectro fue deconvolucionado en dos picos, el primero a 71,6 eV, asignada a Pt (0), el segundo pico a 72,7 eV, asignada a Pt (II)¹⁸³ para los tres catalizadores sintetizados, donde también se encontró que

predomina el estado de oxidación (0) que corresponde al Pt metálico con un 79,47% para el HPC-300-PtRu, 91,25% para el HPC-400-PtRu y un 85,21 para el HPC-500-PtRu, estos datos se pueden observar en la tabla 15.

De la misma manera que para los catalizadores directos, se deconvolucionó el espectro del Ru 3p 3 picos (Figura 71), el primer pico a $\sim 462,1$ eV que corresponde a Ru (0), el segundo pico a $\sim 464,1$ eV que corresponde a Ru (II), y el tercer pico a $\sim 466,4$ eV corresponde a Ru (IV hidratado)¹⁸³. Al igual que en los catalizadores directos, en los inversos se observa que los estados de oxidación predominantes son Ru (0) y Ru (II), con un pequeño porcentaje de Ru (IV hidratado).

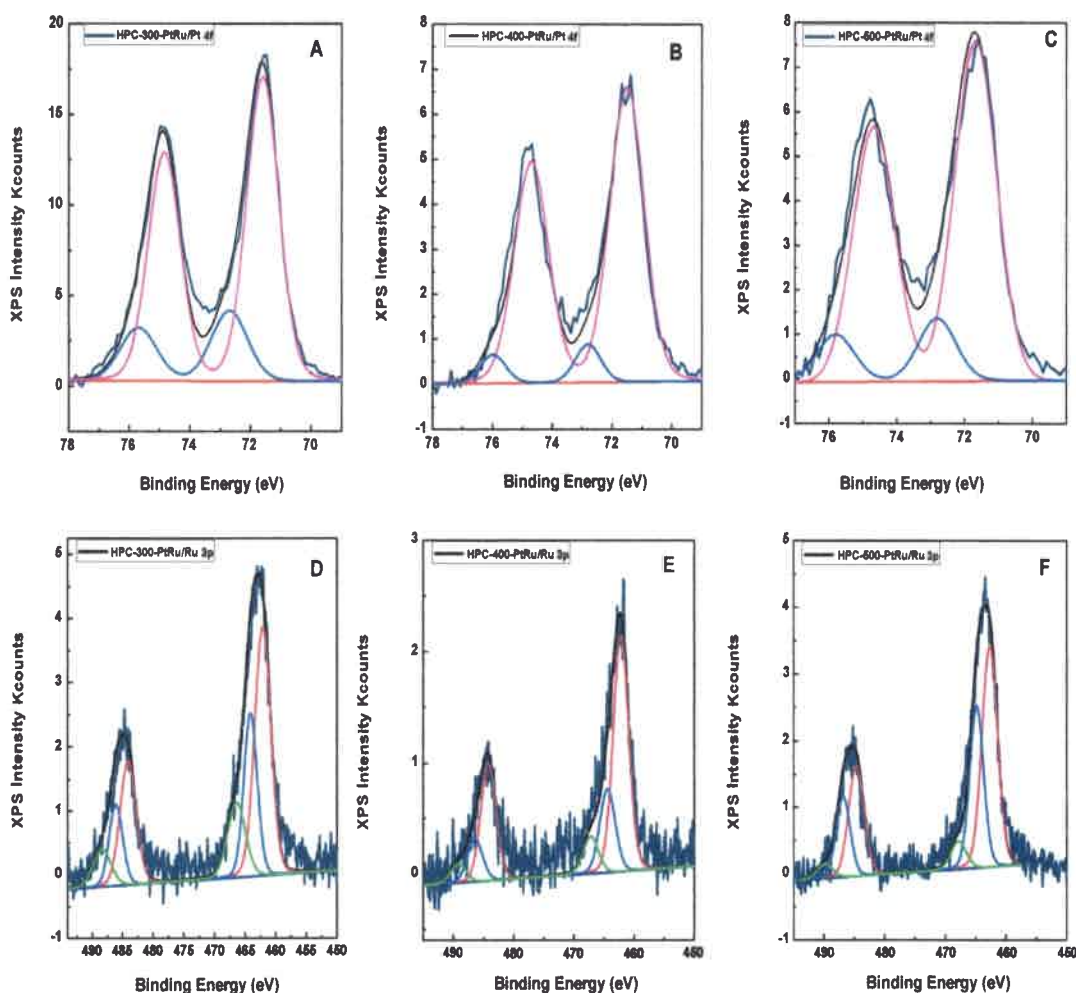


Figura 71. Espectros XPS para Pt 4f A) HPC-300-PtRu; B) HPC-400-PtRu; C) HPC-500-PtRu
Ru 3p D) HPC-300-PtRu; E) HPC-400-PtRu; F) HPC-500-PtRu

Tabla 15. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el Ru 3p y el Pt 4f para los catalizadores HPC-300-PtRu; HPC-400-PtRu; HPC-500-PtRu

	HPC-300-PtRu			HPC-400-PtRu			HPC-500-PtRu		
	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%
Ru 3p									
Ru (0)	462,1	20174,45	52,83	462,19	10687,9	65,98	462,64	16647,4	55,89
Ru (II)	464,1	11121,02	29,12	464,42	3819,3	23,58	464,8	11005,6	36,95
Ru (IV)*	466,40	6891,00	18,05	467,20	1692,30	10,45	467,8	2132,3	7,16
Pt 4f									
	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%
Pt (0)	71,6	40955,31	79,47	71,5	17204,36	91,25	71,67	20621,56	85,21
Pt (II)	72,7	10581,29	20,53	72,8	1650,09	8,75	72,8	3578,42	14,79

*El Ru (IV) está en forma hidratada

7.2.2 Formación de películas

Los catalizadores son disueltos en una solución que contiene 500 μL de agua y 15 μL de Nafión. La aplicación de ultrasonido dispersa el catalizador formando la "tinta". Cuando la tinta es depositada sobre un electrodo de carbón vítreo plano se obtiene una película delgada de HPC-400-Pt/Ru / Nafión. La película obtenida posee un espesor de 11 μm , como se puede observar en la imagen SEM (Figura 72). La imagen muestra que la película posee una estructura porosa y homogénea, aunque, el espesor de la película obtenida (11 μm) es menor al tamaño promedio de la micropartícula de HPC-400 ($\sim 25 \mu\text{m}$). La homogeneidad observada en todos las películas estudiadas sugiere que el tamaño de las micropartículas HPC-400 que están integradas en la película es mucho menor que el tamaño inicial. La reducción de tamaño puede ser causada por la acción del ultrasonido aplicado en 2 etapas, primero durante la impregnación, y luego durante la preparación de la tinta. De hecho, en las regiones periféricas del electrodo pueden ser observadas pequeñas estructuras compuestas de fragmentos de carbón. (Inserto en Figura 72). Probablemente estas pequeñas estructuras de carbón son las responsables del llenado entre partículas y de la uniformidad observada en la película.



Figura 72. *Principal.* Imagen SEM de una sección de la película de HPC-400-Pt/Ru. Inseto, pequeñas estructuras compuestas de fragmentos de carbón observadas en la región periférica del electrodo

7.2.3 Caracterización por DEMS. Stripping de CO, electro-oxidación de Metanol, a 25°C

En la figura 73 se puede apreciar el stripping de CO para los tres catalizadores, se observa que el inicio de la oxidación del CO ocurre a 0,35 V aproximadamente y el potencial de pico anódico a 0,42 V, el catalizador HPC-400-PtRu y el HPC-500-PtRu, presentan áreas electroactivas similares ($9,46 \text{ cm}^2$ y $8,58 \text{ cm}^2$ respectivamente), el catalizador HPC-300-PtRu presenta un área electroactiva menor ($1,51 \text{ cm}^2$). Considerando que también es mayor el tamaño de cristalita, es razonable pensar en partículas más grandes. Para el HPC-300-PtRu se tiene una carga metálica de $5,23 \times 10^{-5} \text{ g}$ y un área de $28,89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el HPC-400-PtRu tiene $1,1 \times 10^{-5} \text{ g}$ y $82,56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; y el PMC-500-PtRu $1,2 \times 10^{-5} \text{ g}$ y un área de $71,56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Si bien los tres catalizadores fueron sintetizados de la misma manera, se puede apreciar que el HPC-300 presenta un área mucho menor que tiene que ver tanto con la carga de catalizador presente como también con algún grado de aglomeración del mismo.

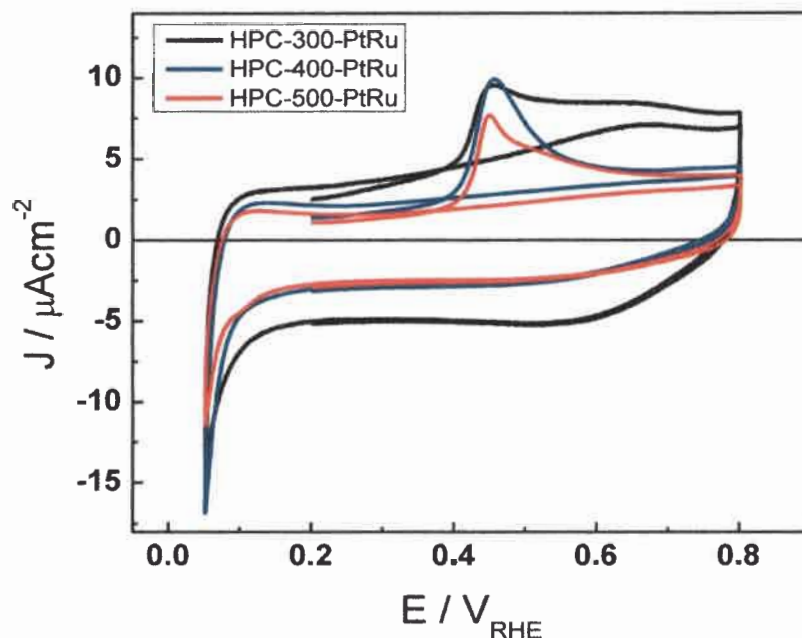


Figura 73. Stripping de CO para los catalizadores HPCs-PtRu. Impregnación Inversa.

$$E_{ad} = 0,2 V_{ERH}, t_{ad} = 600 \text{ seg}, \nu = 2 \text{ mVs}^{-1}; 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4.$$

En la figura 74 junto a los datos de DEMS se presenta el stripping de CO para el catalizador comercial C-PtRu E-Tek. Este catalizador consiste en aleaciones de PtRu soportadas sobre nanopartículas de carbón amorfas (Vulcan XC-72) con tamaños que varían entre los 30 y los 60 nm. En la figura se observa que el onset ocurre a 0,4 V, 50 mV más atrasado que en los HPCs-PtRu, y que tiene un potencial de pico anódico de 0,5 V. Del stripping de CO se obtuvo una ESA de $5,36 \text{ cm}^2$ para una carga de $5 \times 10^{-6} \text{ g}$ de catalizador, lo que arroja un área de $107,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los resultados se resumen en la tabla 14. De estos datos podemos inferir que el catalizador comercial presenta una buena dispersión de NPs de PtRu.

En la figura 74 se muestran las CVs y las voltamperometrías cíclicas de masas espectrométricas (MSCVs) para la producción de CO_2 (m/z 44) durante la oxidación de una monocapa de CO adsorbida sobre los catalizadores HPC-300-PtRu, HPC-400-PtRu y HPC-500-PtRu. Este tipo de análisis permitió calcular las constantes de celda para cada uno de los sistemas, las cuales fueron utilizadas para calcular las eficiencias para la conversión de metanol a dióxido de carbono.

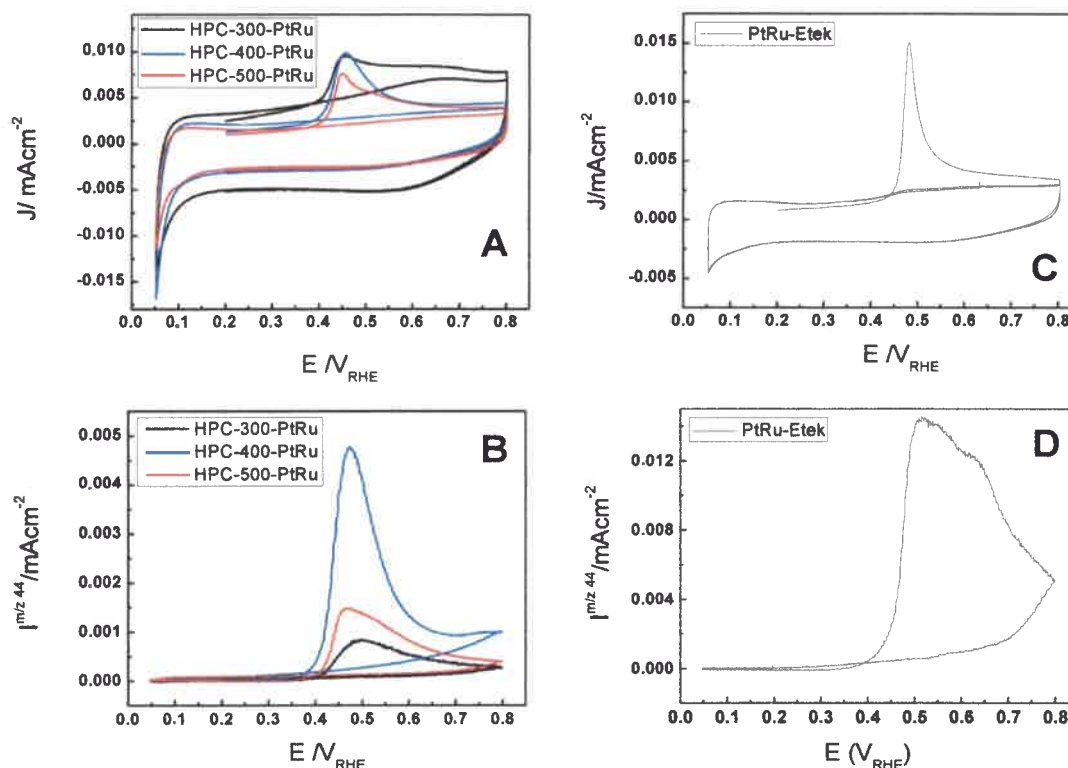


Figura 74. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO_2 (m/z 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolyte soporte 0,5 M H_2SO_4 ; $E_{\text{ad}} = 0,20$ V; $t_{\text{ad}} = 600$ seg; $v = 2$ mV s^{-1} .

Se realizaron voltamperogramas cíclicos para la electro-oxidación de metanol 0,5 M en H_2SO_4 0,5 M de los tres catalizadores sintetizados (HPCs-PtRu) y sus correspondientes MSCVs para el ión m/z 44 (CO_2) y el ión m/z 60 (formiato de metilo) a temperatura ambiente (Figura 75). Ambos productos fueron detectados durante la medida.

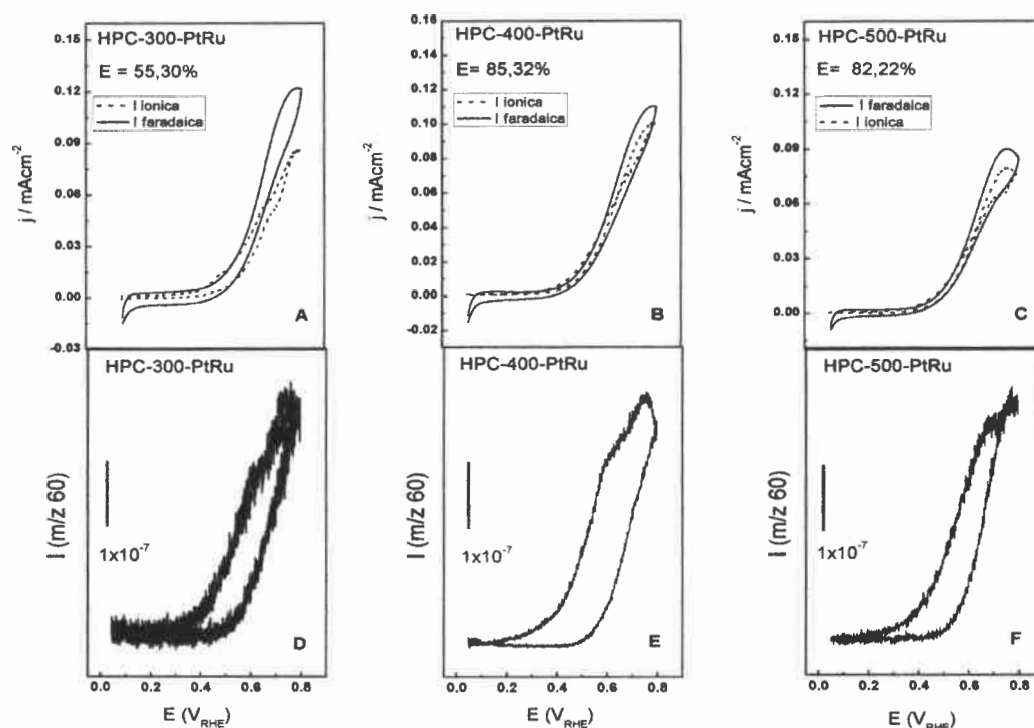


Figura 75. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-300-PtRu (A), HPC-400-PtRu (B), HPC-500-PtRu (C), línea punteada Corriente iónica CO_2 (m/z 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-300-PtRu (D), HPC-400-PtRu (E), HPC-500-PtRu (F), Corriente Iónica formiato de metilo (m/z 60). $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 75 se observa que los tres catalizadores tienen altos rendimientos para la conversión de metanol a CO_2 a temperatura ambiente, superiores al 80 % aunque con el catalizador HPC-300-PtRu se obtuvo rendimientos más bajos. Hay que tener en cuenta que la carga metálica es casi la mitad de los otros catalizadores, lo que hace difícil una comparación. No obstante, se observaron eficiencias elevadas para la conversión a CO_2 (50 – 85 %) en los catalizadores sintetizados, superiores al catalizador comercial PtRu-Etek (Figura 59) que presenta una eficiencia cercana al 40 %. Otro punto que cabe destacar al comparar los 3 catalizadores con el comercial es que las corrientes de pico son parecidas, aunque se observa una conversión menor para el catalizador comercial, que presenta una mayor tendencia a producir otro tipo de productos como ácido fórmico y formaldehído. De hecho en la figura 59 se observa una mayor producción de formiato de metilo de aproximadamente un orden de magnitud mayor que en los catalizadores sintetizados.

Las medidas cronoamperométricas se realizaron en metanol 0,5 M / H₂SO₄ 0,5 M, a 550 mV durante 10 min, (Figura 76). Las cronoamperometrías se representan tanto en unidades de densidades de corriente como en Ag⁻¹, ya que la comparación puede arrojar datos útiles. Se puede ver que el catalizador comercial presenta una densidad de corriente que, con excepción del HPC-400-PtRu, es menor que los catalizadores sintetizados aquí. Sin embargo, cuando comparamos los resultados como actividad por unidad de masa (Ag⁻¹) vemos que el catalizador comercial es solo superado por el HPC-400-PtRu. Este comportamiento se puede explicar si se analiza la actividad catalítica como resultante de una combinación de múltiples factores, dos de ellos muy importantes. Por un lado la necesidad de una elevada área superficial del catalizador (muy lograda en el comercial), pero acompañada también por una estructura de poros capaz de afrontar los requisitos de transporte de masa (es mejor la que se obtiene con los depósitos de HPC-X-PtRu). Cualquiera de los dos factores citados arriba se puede transformar en un limitante para la velocidad de reacción. El catalizador HPC-400-PtRu es superior al comercial porque, aunque tiene un área superficial ligeramente menor, el transporte de masa no es un limitante. En el caso del catalizador comercial, la gran superficie de PtRu no es aprovechada, ya que la densidad de corriente es significativamente menor. Sin lugar a dudas son sistemas electroquímicos complejos y pueden existir múltiples causas que expliquen la relativamente baja actividad asociada al catalizador comercial, pero dada la similitud entre todos los parámetros asociados a las partículas de PtRu, incluyendo las composiciones de PtRu casi idénticas (~54 % Pt y ~46 % Ru), es razonable pensar que la clave está en el entorno poroso. En la tabla 16 se resumen los valores obtenidos para la electro-oxidación de metanol tanto para los CVs como para las medidas cronoamperométricas.

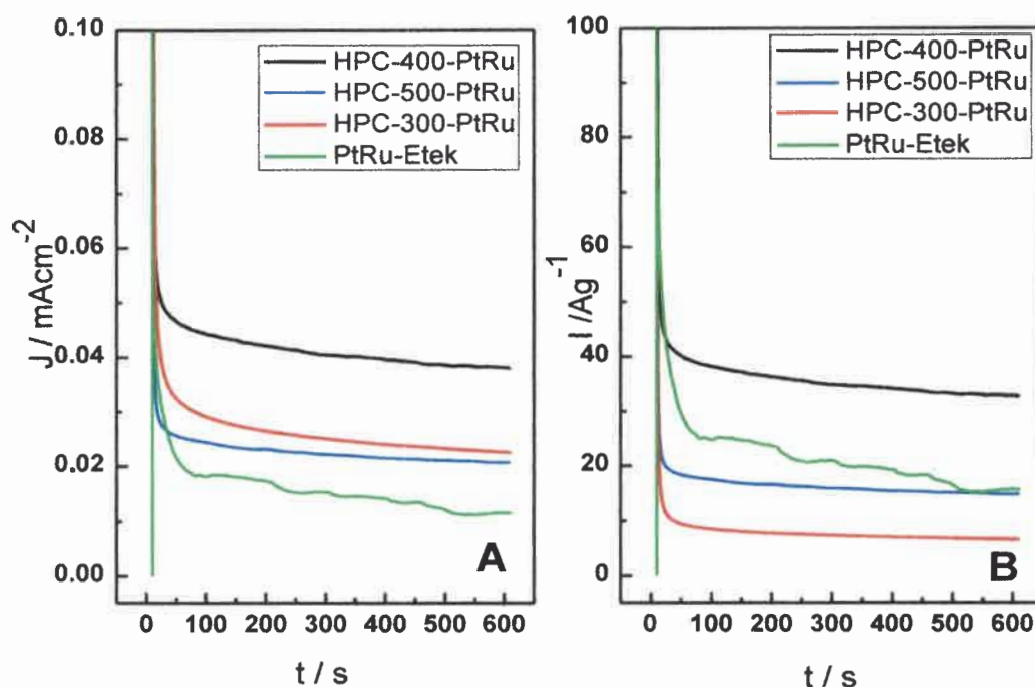


Figura 76. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm^2 . (B) Corriente expresada como actividad en A/g . En los catalizadores de HPC-300-PtRu (línea roja), HPC-400-PtRu (línea negra), HPC-500-PtRu (línea azul) y el catalizador comercial E-tek C-PtRu (línea verde) a $0,55 V_{\text{RHE}}$, $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Bajo condiciones potencioestáticas (a 550 mV) se observa que el catalizador comercial tiene rendimientos altos para la producción de CO_2 (cercano al 100%) y bajas densidades de corriente (Figura 77). Se observa, no obstante, una caída en la generación de CO_2 según el transcurso de la medida. Este descenso no correlaciona con el comportamiento de la corriente faradámica. Ambos resultados indican que, sin lugar a dudas, con el transcurso del tiempo la proporción de los subproductos de reacción (H_2CO y HCOOH) cobra cierta importancia. En términos generales estos resultados apoyan la idea de un proceso que ocurre con aporte muy limitado de reactivos. Como se ha observado en trabajos anteriores, bajo condiciones de difusión restringida la producción de CO_2 se incrementa y disminuye el rendimiento para los productos secundarios como ácido fórmico y formaldehído²⁷.

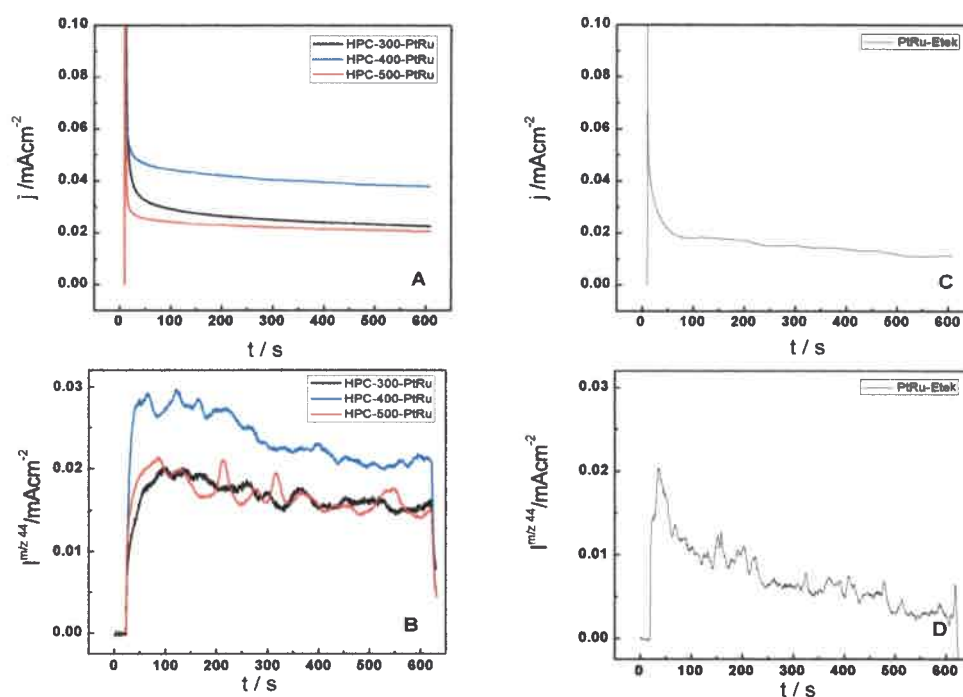


Figura 77. Cronoamperometrías (A, C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO_2 (m/z 44) durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A, B). PtRu/C ETEK (C, D). a $0,55 V_{\text{RHE}}$, $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25^\circ\text{C}$.

7.2.4 Caracterización por DEMS. Stripping de CO, electro-oxidación de Metanol, a 60°C

Se realizaron medidas a 60°C para observar el comportamiento de los catalizadores cuando hay un aumento de la temperatura. En la Figura 78 se observa el stripping de CO a 60°C , tanto para los catalizadores sintetizados como para el catalizador comercial. Se observa que cuando se incrementa la temperatura, el potencial en que comienza a oxidarse el CO se adelanta en todos los catalizadores unos 100 mV , por lo que para los HPCs este potencial se sitúa en $0,25 \text{ V}$ mientras que para el PtRu/C E-Tek se observa a $0,3 \text{ V}$.

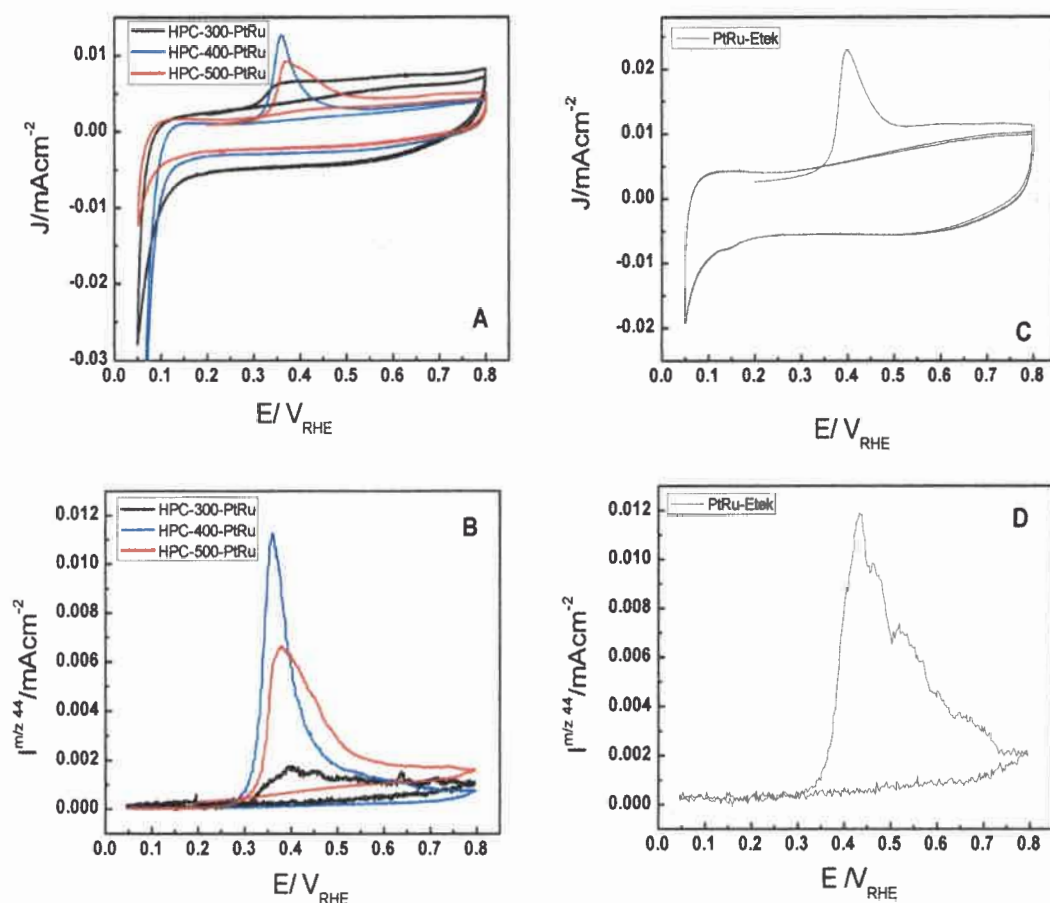


Figura 78. CV (A,C) y MSCV (B,D) para la formación de CO_2 (m/z 44) durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A,B). PtRu/C ETEK (C, D). Electrolito soporte 0,5 M H_2SO_4 ; $E_{\text{ad}} = 0,20$ V; $\nu = 2$ mV s^{-1} $T = 60^\circ\text{C}$.

Los resultados para la electro-oxidación de metanol a 60°C para los tres catalizadores sintetizados se muestran en la figura 79, el catalizador HPC-400-PtRu es el que presenta mejores resultados, con una corriente de pico que duplica la observada en los dos HPC restantes. La eficiencia para la conversión de CO_2 es de alrededor del 93% indicando que hay bajos rendimientos para la producción de productos secundarios y buen aprovechamiento del combustible. El catalizador HPC-500-PtRu presenta una disminución del rendimiento a CO_2 y un aumento de las corrientes iónicas para el formiato de metilo. El catalizador HPC-300 es el que presenta las corrientes más bajas de los tres catalizadores, pero se observa un

aumento en la eficiencia de conversión de CO_2 del 20% cuando se incrementa la temperatura.

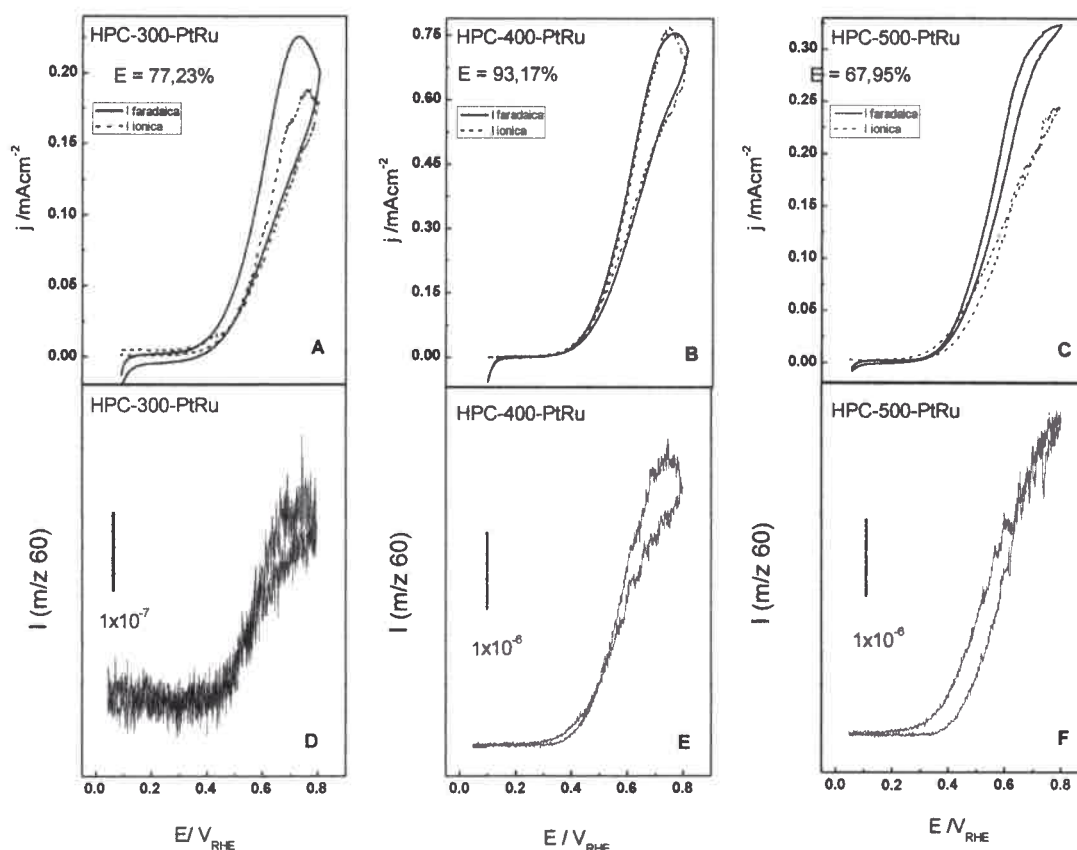


Figura 79. MSCVs durante la electro-oxidación de metanol en los catalizadores HPC-300-PtRu (A), HPC-400-PtRu (B), HPC-500-PtRu (C), línea punteada Corriente Iónica CO_2 (m/z 44), línea continua. Corriente Faradámica. HPC-300-PtRu (D), HPC-400-PtRu (E), HPC-500-PtRu (F), Corriente Iónica formiato de metilo (m/z 60). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 60$ °C.

Comparando los resultados para la electro-oxidación de metanol de los catalizadores HPCs-PtRu con el catalizador comercial (figura 64) se puede apreciar que las densidades de corriente obtenidas con el catalizador PtRu-Etek son inferiores, así como su eficiencia para la conversión a CO_2 , que tiene un valor aproximado de 40 %.

El efecto del aumento de la temperatura sobre los catalizadores se observa de manera más clara en las cronoamperometrías de los diferentes catalizadores a 60°C (figura 80), donde se puede apreciar las elevadas densidades de corrientes de los

catalizadores HPCs con relación al PtRu-Etek. Si los datos son comparados con los obtenidos a 25 °C en términos de sus actividades en Ag^{-1} , se observa un incremento de entre 6 y 8 veces para los catalizadores HPC-400-PtRu y HPC-500-PtRu, mientras que en los catalizadores HPC-300-PtRu y PtRu-Etek se duplica. No está claro a qué se debe el efecto tan pronunciado de la temperatura sobre la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos, aunque se espera que un aumento de la misma facilite tanto la eliminación de las especies fuertemente adsorbidas como los procesos difusivos en el interior de material.

En otros trabajos donde analizan la actividad catalítica en términos de la porosidad del soporte se ha encontrado que a medida que disminuye el tamaño del poro hay un incremento de la actividad catalítica⁴⁵, este efecto lo vemos claramente comparando el HPC-400-PtRu y el HPC-500-PtRu.

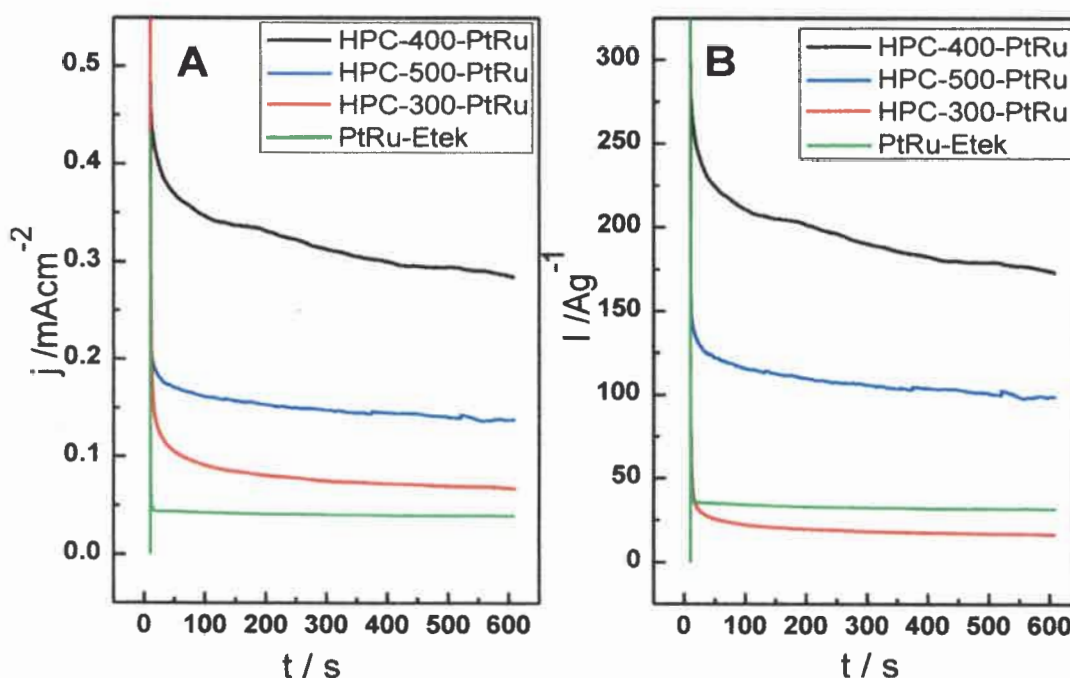


Figura 80. Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm^2 . (B) Corriente expresada como actividad en A/g . En los catalizadores de HPC-300-PtRu (línea roja), HPC-400-PtRu (línea negra), HPC-500-PtRu (línea azul) y el catalizador comercial E-tek C-Pt/Ru (línea verde) a $0,55 V_{\text{RHE}}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 60^\circ\text{C}$.

En las medidas cronoamperométricas a 60° también se incluyó la medida de la m/z 44, y estos resultados se muestran en la Figura 81. Se calculó la eficiencia para cada uno de los catalizadores obteniéndose los siguientes valores: HPC-300-PtRu 82,81 %; HPC-400-PtRu 74,42 %; HPC-500-PtRu 69,50 %; PtRu-Etek 85-90 %. Con estos resultados podemos observar que a 550 mV los catalizadores HPC-400-PtRu y HPC-500-PtRu tienen menores rendimientos en producción de CO_2 en comparación con el catalizador comercial, que claramente aumenta su eficiencia de conversión cuando pasamos de condiciones potenciodinámicas a condiciones potencioestáticas. Se observa, sin embargo, que este aumento en la conversión va acompañado de densidades de corriente mucho más bajas que las observadas en los catalizadores basados en HPC.

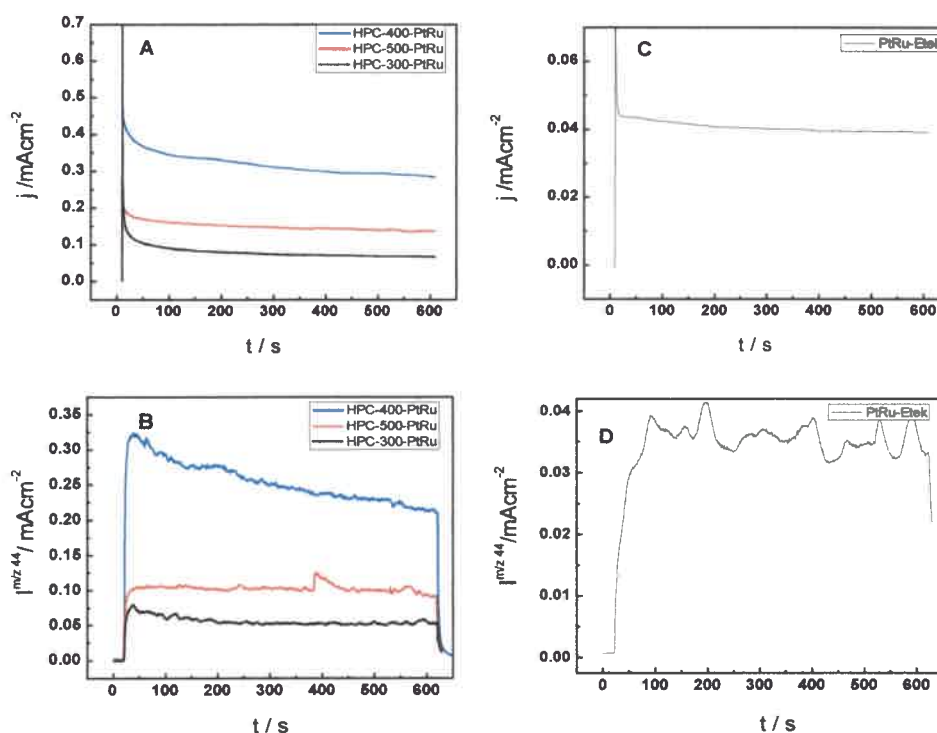


Figura 81. Cronoamperometrías (A, C) Cronoamperometrías de Masas espectrométricas para la Corriente Iónica CO_2 (m/z 44) durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul) y HPC-500-PtRu (línea roja) (A, B). PtRu/C-EteK (C, D). a 0,55 V_{RHE} ; 0,5 M CH_3OH / 0,5 M H_2SO_4 . T = 60°C.

Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas. aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de energía



Tabla 16. Datos Voltametrías cíclicas a 2 mVs^{-1} y cronoamperometrías en metanol a $0,55 \text{ mV}$, 600 seg (CH_3OH $0,5 \text{ M}$ / H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$)

Catalizador	Onset	Corriente a 550 mV ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	% de conversión a CO_2 por CV	J vs t ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I vs t (A/g)
MEDIDAS A 25°C						
HPC-400-PtRu	0,35	27,1	110,0	85,32	38,1	32,76
HPC-500-PtRu	0,35	25,0	89,6	82,22	20,5	14,82
HPC-300-PtRu	0,35	30,5	122,0	55,30	22,3	6,52
PtRu-Etek	0,40	18,0	71,5	38,22	12,6	15,64
MEDIDAS A 60°C						
HPC-400-PtRu	0,25	341,0	755,0	93,17	284,7	170,35
HPC-500-PtRu	0,25	157,0	322,5	67,95	137,9	97,10
HPC-300-PtRu	0,25	98,0	225,0	72,23	67,6	16,94
PtRu-Etek	0,3	45,8	93,5	41,36	39,3	31,60

Los resultados aquí obtenidos nos permiten comparar los dos métodos empleados en la síntesis de nanopartículas de PtRu dentro del HPC. La primera conclusión es que la matriz carbonosa del HPC presenta áreas internas suficientes para el anclaje de NPs de PtRu, al menos en las proporciones ensayadas aquí (20-30 %).

El estado de aglomeración y, por lo tanto, el área final electroactiva que presentan estas NPs es muy dependiente del método de síntesis empleado. El gran tamaño relativo (entre 10 y $20 \mu\text{m}$) de las partículas de HPC hacen que las estrategias tradicionales de modificación con metales se deban replantear y modificar. Los resultados muestran que el empleo directo del método de reducción con ácido fórmico produce grandes aglomerados, resultando en catalizadores con desempeño muy pobre. En cambio la modificación del método, agregando en primer lugar las sales de los metales, permite obtener áreas de PtRu aceptables.

En los casos en que se obtienen áreas superficiales aceptables (utilización del método de impregnación inverso) el catalizador muestra las ventajas que, sobre el transporte de masa, tiene el empleo de un soporte macroporoso. Aunque el catalizador convencional soportado sobre nanopartículas de carbón presenta un área de alrededor de $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mayor a las áreas obtenidas en los catalizadores sintetizados, las pequeñas estructuras de carbón/metal resultantes (unas decenas de nm) tienden a aglomerarse más fácilmente que los HPC (algunas micras) cuando se deposita la tinta, haciendo más dificultosos los procesos difusivos.

Se observó que los catalizadores sintetizados por el método inverso presentan mayores densidades de corriente durante la electro-oxidación de metanol, debido a que el hecho de adicionar primero los precursores metálicos permite el acceso al interior de la matriz carbonosa, generando nanopartículas pequeñas y homogéneas, bien distribuidas y con una buena dispersión dentro del soporte

7.3 Catalizadores de PtRu sintetizados por el método de impregnación inversa, soportado sobre PC-400

Como prueba complementaria sobre el rol que desempeña el soporte carbonoso en la catálisis, se utiliza el carbón PC-400 como soporte de NP de PtRu, este carbón fue obtenido por eliminación del molde rígido antes de la carbonización (Figura 17, Capítulo 5), esta modificación del método de síntesis permitió obtener un material con un solo nivel de porosidad, generando una disminución en la capacidad desde 130 Fg^{-1} para el HPC-400 a 30 Fg^{-1} para el PC-400, esta disminución en capacidad es por un factor de 4,33.

Este carbón fue impregnado por el método denominado inverso del ácido fórmico descrito anteriormente. Los análisis EDX se determinaron un 56 % de Ru y un 43 % de Pt, con una proporción 1:1 de PtRu, y con un porcentaje del 25,08 % con relación al peso del carbón. El catalizador sintetizado PC-400-PtRu presenta características similares al HPC-400-PtRu, la diferencia radica en que el PC-400-PtRu solo presenta macroporos ($\sim 400 \text{ nm}$), mientras que el HPC-400-PtRu presenta macroporos y mesoporos, tal como muestran las imágenes TEM. Las similitudes en cuanto a relación atómica, carga de catalizador, va a permitir hacer una comparación de los dos sistemas.

Para la caracterización electroquímica del PC-400-PtRu se realizó un stripping de CO bajo las mismas condiciones en que se midió el HPC-400-PtRu, con el fin de que sean experiencias comparativas, para esto se adsorbió una monocapa de CO a 0,2 V durante 10 min, con posterior purga de Ar, y se realizó una CV a 2 mVs^{-1} . En la figura 82 se observa un gráfico comparativo para los "stripping" de CO normalizados por el área electroactiva obtenida por integración del pico de oxidación del CO. Los resultados muestran que el PC-400-PtRu presenta una ESA de $2,08 \text{ cm}^2$ mientras que el HPC-400-PtRu presenta un área de $9,46 \text{ cm}^2$.

Un dato interesante, es que cuando las voltamperometrías son normalizadas por el área electroactiva de PtRu, las corrientes capacitivas resultantes también coinciden. De hecho, si hacemos el cociente entre la ESA para el HPC-400-PtRu y la ESA para el PC-400-PtRu, vemos que la disminución del área electroactiva al pasar de un sistema a otro es de 4,54, que se correlaciona con la disminución observada en la capacitancia cuando pasamos de dos niveles de porosidad (jerárquicos) a un solo nivel de porosidad. Dicho de otro modo, la extensión del área superficial del carbón correlaciona con los valores finales de ESA de las partículas ancladas en la superficie de los mismos. Así, los valores obtenidos de capacidad diferencial nos dan una idea de la extensión disponible en el material para el anclaje de las NP.

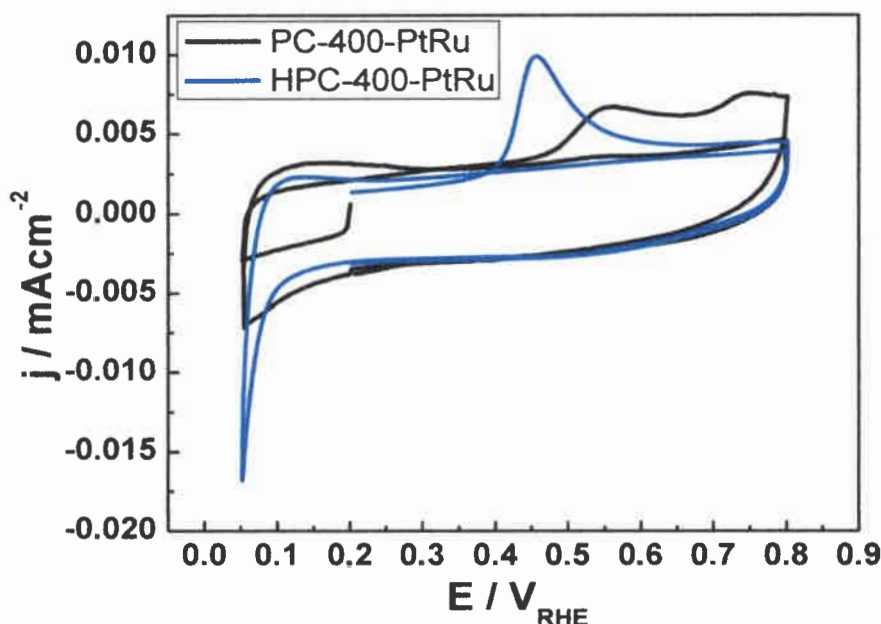


Figura 82. CV para la formación de CO_2 durante el stripping de una monocapa de CO adsorbida sobre PC-400-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea azul). Electrolyte soporte 0,5 M H_2SO_4 ; $E_{\text{ad}} = 0,20$ V; $\nu = 2$ mV s^{-1} $T = 25^\circ\text{C}$.

La electro-oxidación de metanol para estos dos catalizadores se puede apreciar en la figura 83, donde se observa que la densidad de corriente para el catalizador HPC-400-PtRu es muy superior que para el PC-400-PtRu; tanto en condiciones potenciodinámicas ($110 \mu\text{Acm}^{-2}$ para el HPC-400-PtRu y $46 \mu\text{Acm}^{-2}$ para el PC-400-PtRu) como potencioestáticas ($39 \mu\text{Acm}^{-2}$ para el HPC-400-PtRu y $7 \mu\text{Acm}^{-2}$

para el PC-400-PtRu). Estos resultados nos muestran que un nivel adicional de porosidad en la escala del nanómetro aumenta el área disponible para el anclaje de las nanopartículas por un factor de 4 así como su actividad catalítica para la electro-oxidación de metanol. Si las condiciones de difusión fueran similares, se esperaría que el de menor superficie electroactiva desarrollara densidades de corriente más altas, debido a que en todos los casos se opera bajo régimen de control difusional, donde es importante el aporte de reactivos. El hecho de que no responda de esta manera se puede asociar a que el material de carbón que actúa como soporte está más impedido frente a los fenómenos de transporte y que es este condicionamiento el que domina el comportamiento del electrodo. Esto es razonable si se observan las diferencias en las estructuras de las paredes y compartimientos que componen ambos materiales carbonosos (imágenes de HRTEM Figuras 13 y 14).

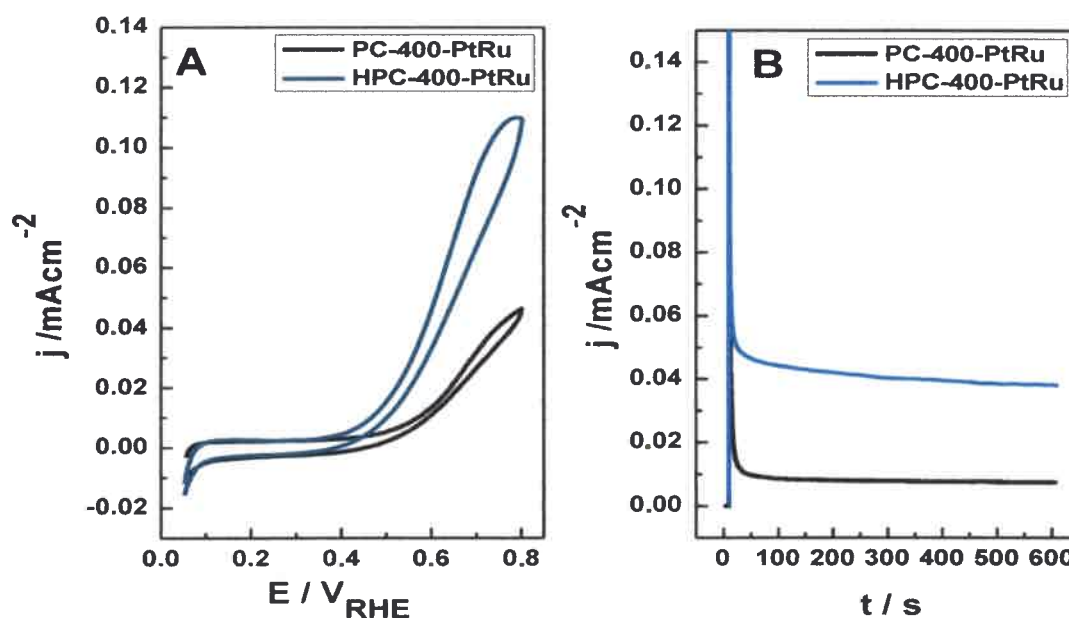


Figura 83. Electro-oxidación de metanol (A) CVs durante la oxidación de metanol, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) Cronoamperometrías para la oxidación de metanol (A) Corriente expresada como densidad de corriente en mA/cm^2 a $0,55 \text{ V}_{\text{RHE}}$; $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 25^\circ\text{C}$. En los catalizadores HPC-400-PtRu (línea azul), PC-400-PtRu (línea negra).

En esta capítulo se observó el comportamiento de los soportes carbonosos jerárquicos en comparación con el Vulcan XC-72. Es particularmente interesante el caso comparado, HPC-400-PtRu vs PtRu E-TeK. Ambos poseen NPs de PtRu



comparables, sin diferencias sustanciales en composición y con tamaños similares y comportamientos similares durante el stripping de CO. La diferencia más relevante es el tipo de soporte carbonoso. El catalizador HPC-400-PtRu presenta mejores desempeños para la electro-oxidación de metanol, con eficiencias elevadas de conversión de CO a CO₂ (superiores al 80 %) en comparación al PtRu E-tek bajo las mismas condiciones de medida. De hecho, el catalizador comercial presenta un área electroactiva superior a los catalizadores sintetizados, pero sin embargo su actividad catalítica es sensiblemente menor. Dado que en todos los casos las medidas se comparan a elevados sobrepotenciales, en la zona de control difusional, es claro el efecto del soporte sobre el proceso electroquímico bajo estudio. Este efecto promotor está necesariamente relacionado con la presencia de paredes altamente permeables a los reactivos, como queda demostrado en la última experiencia donde se compara el HPC-400-PtRu con el PC-400-PtRu.

**Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas.
aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de
energía**



CAPÍTULO VIII.

CATALIZADORES DE PtPd, SOPORTADOS EN CARBÓN

Los resultados mostrados hasta aquí exponen indicios sobre la intervención que ejerce el soporte sobre los procesos catalíticos. Estos resultados hacen que surja la incógnita sobre la generalidad de este efecto. ¿Es realmente el soporte el que aporta estos beneficios, o estamos frente a un efecto específico asociado al mecanismo propio (y complejo) de la electro-oxidación de metanol?. ¿Se debe a la difusión de productos y reactivos que se ve favorecido en este tipo de sistemas? ¿Qué sucedería si cambiamos el centro catalítico y estudiamos otra reacción de interés en electrocatálisis?

Para intentar responder a estas preguntas, escogimos la reacción de oxidación de ácido fórmico, que es la reacción que ocurre en el ánodo de celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC). Esta reacción es interesante porque, como se vio en el capítulo 2, el crossover de ácido fórmico a través de la membrana es mucho menor al que se presenta cuando se utiliza metanol como combustible¹⁸⁷. Además, el ácido fórmico presenta un elevado potencial de circuito abierto¹⁸⁸.

Desde el punto de vista sintético, el desafío es similar a lo planteado en el sistema anterior, el material resultante solo debe diferir en el tipo de soporte empleado, manteniendo el resto de las variables (composición, carga, tamaño de cristalita, dispersión, etc) lo mas parecidas posibles.

8.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores de PtPd soportados en HPC

Después de realizar varios ensayos, se determinó que para la síntesis de los HPCs-PtPd se utilizaría el método del borohidruro. El mismo consiste de la adición de los precursores metálicos al carbón en un 20 % con relación al peso del carbón en una relación 1:1 PtPd, con posterior ajuste del pH a 5 por adición de NaOH, la reducción luego se lleva a cabo con NaBH_4 . En la figura 84 se muestran las imágenes SEM para los catalizadores sintetizados. Se puede observar que a medida que aumenta el tamaño del poro se ve una estructura más definida. Debido a que el carbón sintetizado es frágil, en las imágenes SEM de la figura 84 A-B se puede observar señales de fractura y colapso local de los macroporos, los cuales son casi imperceptibles para el HPC-500 (Figura 84 C). Adicionalmente en la figura 84 D se muestra una magnificación del carbón HPC-400, donde se observa la presencia del segundo nivel de porosidad en la paredes del macroporo, que como se mencionó anteriormente, la porosidad adicional se atribuye a un bloqueo en la contracción de la resina durante la carbonización por la presencia del molde rígido.

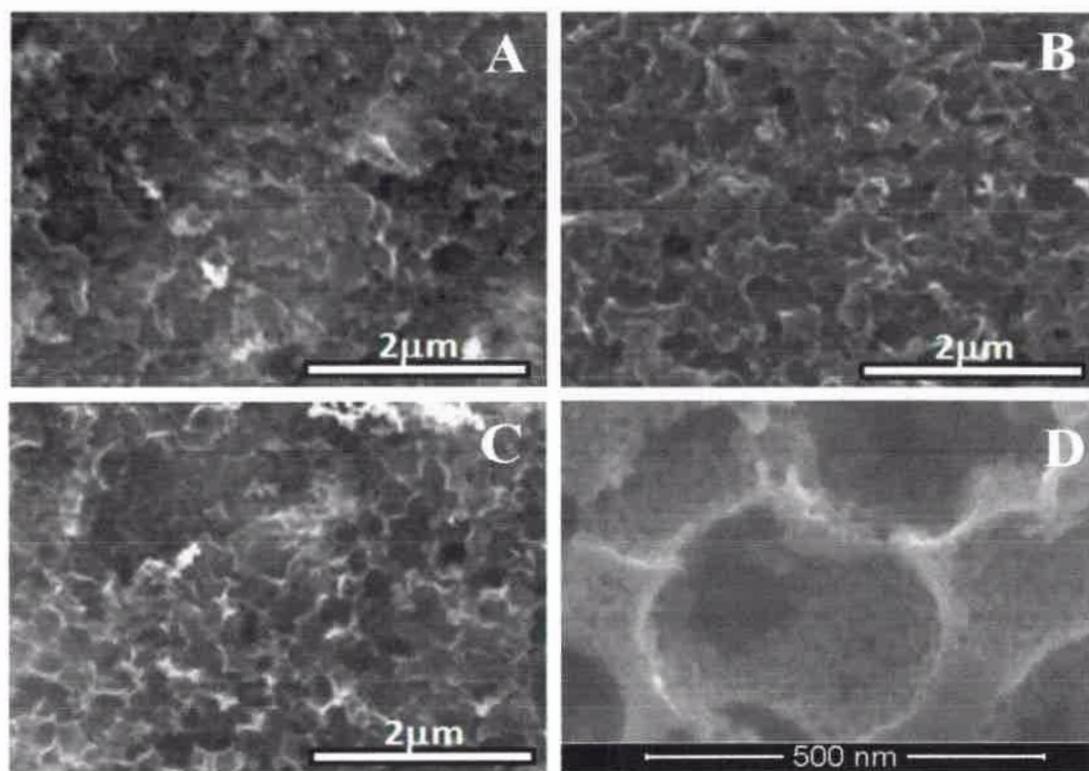


Figura 84. Imágenes SEM de: A) HPC-300-PtPd, B) HPC-400-PtPd; C) HPC-500-PtPd y D) HR-SEM HPC-400-PtPd.

Por análisis de EDX se determinó que los tres catalizadores sintetizados poseen una proporción 1:1 de PtPd, aunque la carga metálica mostro una distribución variable entre 17% a 28% con relación al peso del carbón. En la figura 85 se observa una imagen con los datos obtenidos por difracción de rayos X, donde se calculó un tamaño de cristalita de entre 5.6 – 6 nm, mientras que el catalizador comercial presenta un tamaño de partícula de 4.5 nm (Tabla 17).

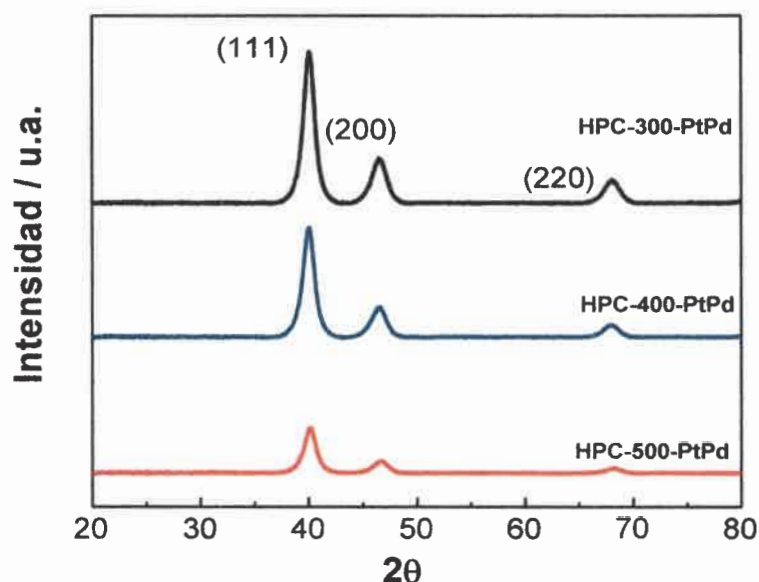


Figura 85. Difractogramas XRD para los catalizadores HPC-PtPd sintetizados por el método del borohidruro

Tabla 17. Resumen de las principales características morfológicas y físicas de los catalizador HPC-PtPd

Catalizador	Proporción atómica	Porcentaje en peso	Tamaño de Cristalita (nm)	Parámetro de red	m ² /g
HPC-300-PtPd	53% Pd 47% Pt	28,5	5,9	3,90	38,80
HPC-400-PtPd	52% Pd 48% Pt	17,0	6,0	3,90	40,22
HPC-500-PtPd	53% Pd 47% Pt	17,62	5,6	3,89	49,60
C-Pt/Pd E-Tek	49% Pd 51% Pt	20,0	4,5	3,90	62,62

Los catalizadores sintetizados HPC-PtPd fueron caracterizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la figura 86 se muestra el espectro XPS de la región 4f del Pt y 3d del Pd, para los catalizadores sintetizados. Los espectros están compuestos de dos pares de dobletes asignados a los estados metálicos y las formas oxidadas^{189,190}

En el caso del Pt 4f para los tres catalizadores, el primer pico se ubica a 71,25 eV + 0,26 eV, asignada a Pt (0), el segundo pico a 74,56 + 0,17 eV, asignada a Pt (IV)¹⁹¹. También se encontró que predomina el estado de oxidación (0) que corresponde al Pt metálico con un 55,95 % para los tres catalizadores sintetizados. Estos datos se presentan resumidos en la tabla 18.

El espectro del Pd 3d para los catalizadores sintetizados fue deconvolucionado en 2 picos (Figura 86); el primer pico a - 335,41 + 0,2 eV corresponde a Pd (0), el segundo pico a - 340,79 + 0,22 eV corresponde a Pd (II)¹⁹¹. Se observa que predomina el estado de oxidación (0) para Pd metálico con un 59,10 % en los tres catalizadores sintetizados, aunque se encuentra un alto porcentaje de Pd (II) del 40,90 %, esto se debe a que el Pd se oxida fácilmente a Pd²⁺ a temperatura ambiente¹⁹⁰.

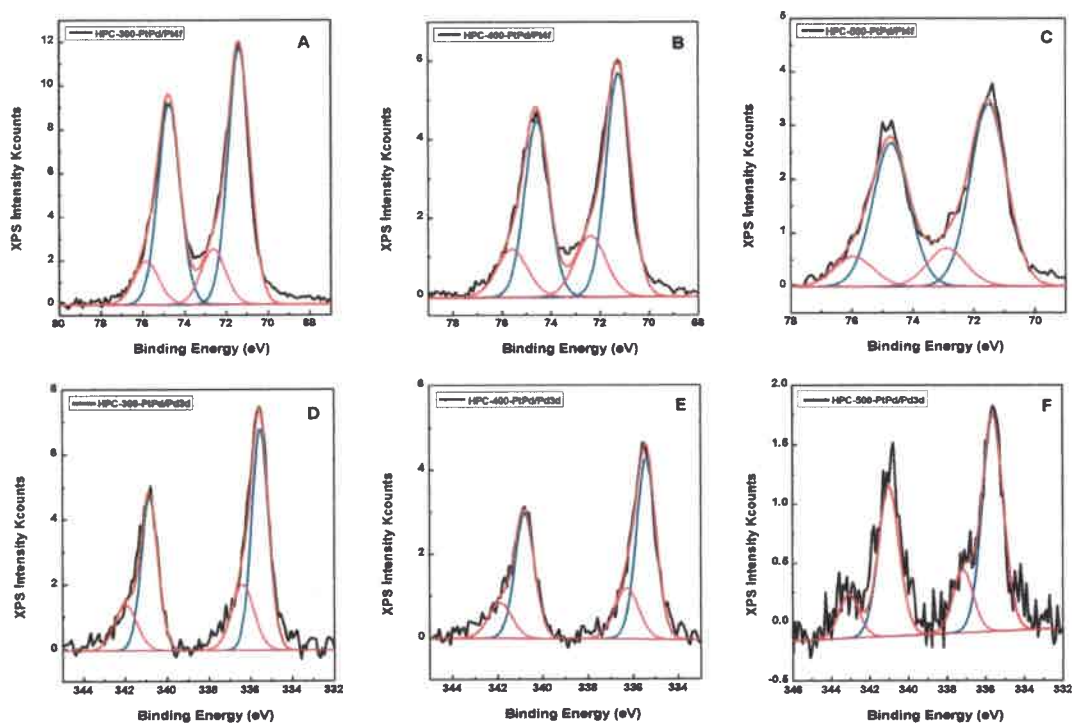


Figura 86. Espectros XPS para Pt 4f A) HPC-300-PtPd; B) HPC-400-PtPd; C) HPC-500-PtPd
Pd 3d D) HPC-300-PtPd; E) HPC-400-PtPd; F) HPC-500-PtPd

Tabla 18. Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS para el Pd 3d y el Pt 4f para los catalizadores HPC-300-PtPd; HPC-400-PtPd; HPC-500-PtPd

	HPC-300-PtPd			HPC-400-PtPd			HPC-500-PtPd		
	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%	BE (eV)	AREA	%
Pd 3d									
Pd (0)	335,53	6961,8	59,10	335,41	4725,15	59,10	335,61	2511,68	59,10
Pd (II)	340,82	4817,45	40,90	340,79	3269,73	40,90	341,01	1738,04	40,90
Pt 4f									
Pt (0)	71,39	15672,45	55,95	71,25	7231,53	55,95	71,51	5165,31	55,95
Pt (IV)	74,73	12338,66	44,05	74,56	5693,26	44,05	74,71	4066,56	44,05

8.2 Caracterización electroquímica de los catalizadores HPC-PtPd

Los voltamperogramas para el stripping de CO del catalizador comercial y de los catalizadores sintetizados se muestran en las figura 87 y figura 88 respectivamente. El potencial de pico para la oxidación de CO es de 0,82 V_{RHE} para el HPC-300-PtPd, 0,86 V_{RHE} para el HPC-400-PtPd, 0,83 V_{RHE} para el HPC-500-PtPd, valores muy similares entre sí, y ligeramente menores a los valores obtenidos en NP de PtPd soportadas en carbón (0,9 V).⁹⁰ Las áreas superficiales electroquímicamente activas (ESA, expresadas en m^2g^{-1}) para los catalizadores sintetizados son menores a las obtenidas con el catalizador comercial, siendo, 38,8 m^2g^{-1} para el HPC-300- PtPd; 40,2 m^2g^{-1} para el HPC-400- PtPd y 49,6 m^2g^{-1} para el HPC-500- PtPd; mientras que para el catalizador comercial se obtuvo una ESA de 62,6 m^2g^{-1} bajo las mismas condiciones de medida (Tabla 17).

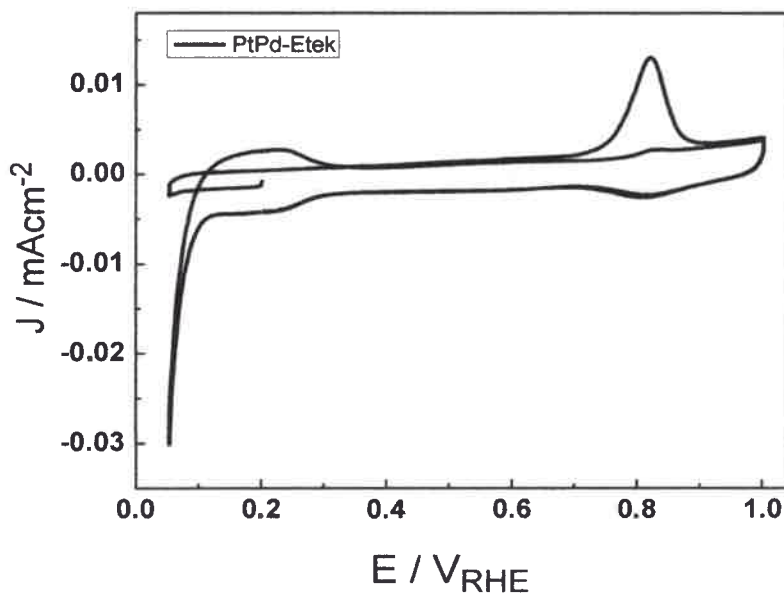


Figura 87. Stripping de CO para el catalizador PtPd-Etek. $E_{ad} = 0,2 V_{ERH}$, $t_{ad} = 10 \text{ min } 2 \text{ mVs}^{-1}$, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Estos resultados sugieren que no hay una relación directa entre el tamaño de cristalita y el área electroactiva superficial, aunque el área superficial más grande se alcanza con el catalizador que menor tamaño de cristalita presenta. Como hemos visto a lo largo de este trabajo, un área catalítica elevada no significa necesariamente una mejor actividad catalítica. Por otro lado, el cambio en el potencial de pico para la oxidación del CO no es significativo al comparar los tres catalizadores. El $E_p = 0,85 \text{ V}$, y se encuentra a potenciales más negativos que para el catalizador comercial (-50 mV)⁹⁰.

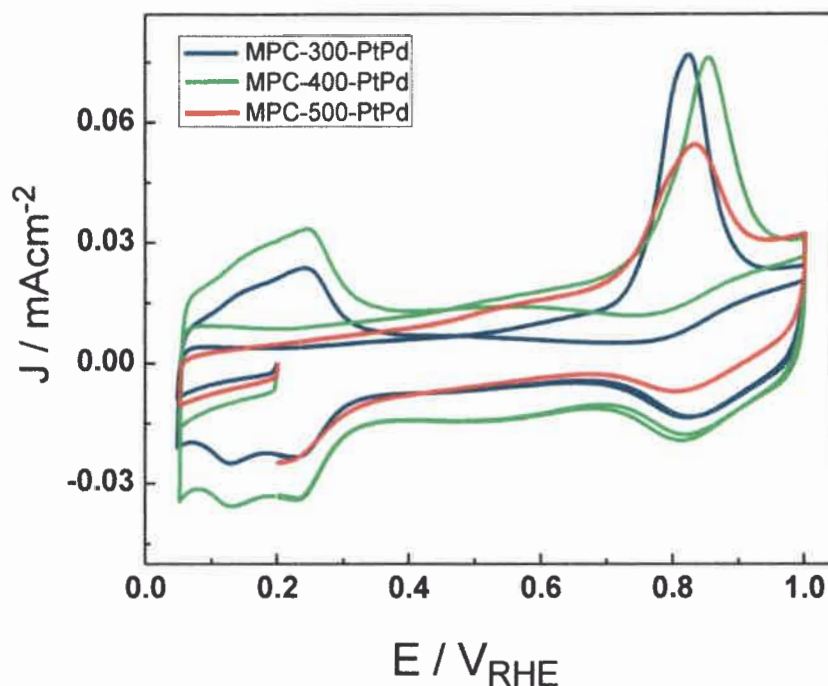


Figura 88. Stripping de CO para los catalizadores MPCs-PtPd. $E_{ad} = 0,2 V_{ERH}$, $t_{ad} = 10 \text{ min}$ 20 mV/s , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

En la figura 89 se muestran los CVs para la electro-oxidación de ácido fórmico sobre los catalizadores HPCs-PtPd a una velocidad de 20 mVs^{-1} , en esta figura se observan dos picos en el barrido anódico, los cuales se atribuyen a la oxidación directa de ácido fórmico a $0,7 V_{RHE}$ y a la de un intermediario a $0,95 V_{RHE}$. En algunos estudios se ha propuesto que la oxidación del HCOOH entre $0,2 \text{ V}$ y $0,8 V_{RHE}$ ocurre vía el paso directo,¹⁹² la corriente en esta región es muy pequeña y esto puede ser debido a un efecto de envenenamiento por acumulación del CO como intermediario a bajos sobrepotenciales¹⁹³

Las corrientes de pico son un indicativo de la actividad catalítica de los catalizadores^{194,195}. Se obtuvo una densidad de corriente de $690 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $0,7 \text{ V}$ y $717 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $0,98 \text{ V}$ para el catalizador HPC-300-PtPd; el HPC-400-PtPd presenta una densidad de corriente de $450 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $0,64 \text{ V}$ y $717 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $0,95 \text{ V}$; y el HPC-500-PtPd $374 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $0,63 \text{ V}$ y $390 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $0,95 \text{ V}$; el catalizador HPC-300-PtPd es el que mayor actividad catalítica presenta hacia la electro-oxidación de ácido fórmico.

Durante el barrido negativo, se ve un incremento pronunciado de la corriente y solo un pico para la oxidación del ácido fórmico, para todos los catalizadores sintetizados. La aparición de este pico puede ser explicado según el comportamiento de estos metales (Pt y Pd): Al inicio del barrido negativo los catalizadores están en un estado oxidado y se van reduciendo gradualmente a medida que crece el potencial, la concentración de venenos superficiales a estos potenciales es baja. Por lo tanto los diferentes estados reducidos del metal pueden poseer diferentes actividades catalíticas para la oxidación del HCOOH^{194} .

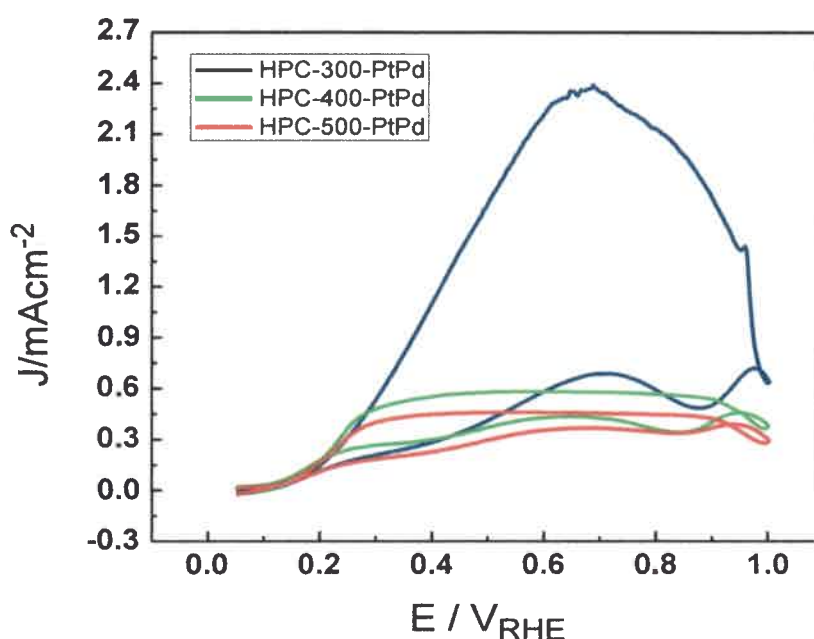


Figura 89. Voltamperometría cíclica para la oxidación de ácido fórmico 0,5 M para los catalizadores MPCs-PtPd. 20 mVs^{-1} ; $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores bajo condiciones potencioestáticas similares a las que se manejan en las celdas de combustible, se realizan cronoamperometrías a 550 mV durante 10 min en ácido fórmico $0,5 \text{ M}$. Este potencial fue elegido asumiendo que bajo condiciones operativas en las celdas de combustible, en un régimen estacionario, se pueden presentar limitaciones debido a la transferencia de masa y el envenenamiento de los catalizadores, estos dos factores pueden afectar seriamente la densidad de corriente observada después de unos pocos segundos de aplicadas las condiciones de operación potencioestáticas. Este potencial

(550 mV) fue escogido por que combina el CO remanente (CO adsorbido en la superficie del electrodo), el que no ha sido completamente removido de la superficie más un requerimiento significativo de transporte de masa¹⁹⁶.

En la figura 90, se observan las cronoamperometrías de los catalizadores sintetizados, para un salto de potencial desde 0,05 V_{RHE} a 0,55 V_{RHE} en 0,5 M HCOOH + 0,5 M H₂SO₄ a 25 °C para los catalizadores sintetizados, y el catalizador comercial PtPd E-Tek (fue medido bajo las mismas condiciones e incluido en el grafico como referencia). Durante la electro-oxidación del ácido fórmico se genera una cantidad elevada de burbujas de CO₂, como se puede apreciar en la figura 90 al final del transitorio para el HPC-300-PtPd. La generación de burbujas de CO₂ puede afectar la estabilidad y/o conectividad de las películas formadas cuando la tinta es depositada, hecho que efectivamente ocurrió con el catalizador HPC-400-PtPd. Para este catalizador, la experiencia fue repetida cambiando el sustrato debido a pérdidas de actividad por desprendimiento del carbón. Finalmente el catalizador con actividad más elevada para la electro-oxidación de ácido fórmico es el HPC-300-PtPd.

Cuando se expresa la corriente por unidad de masa (figura 91), se observa que el catalizador que presenta un mejor desempeño es el HPC-500-PtPd (126 Ag⁻¹), luego el HPC-400-PtPd (117 Ag⁻¹), seguido por el HPC-300-PtPd (106 Ag⁻¹), y por último el catalizador comercial PtPd/C E-TEK (102 Ag⁻¹). Comparando los catalizadores HPC-300-PtPd y el HPC-500-PtPd, el aumento en el desempeño del catalizador HPC-500-PtPd se debe a un balance entre el área superficial disponible del catalizador y la accesibilidad del ácido fórmico a los centros catalíticos.

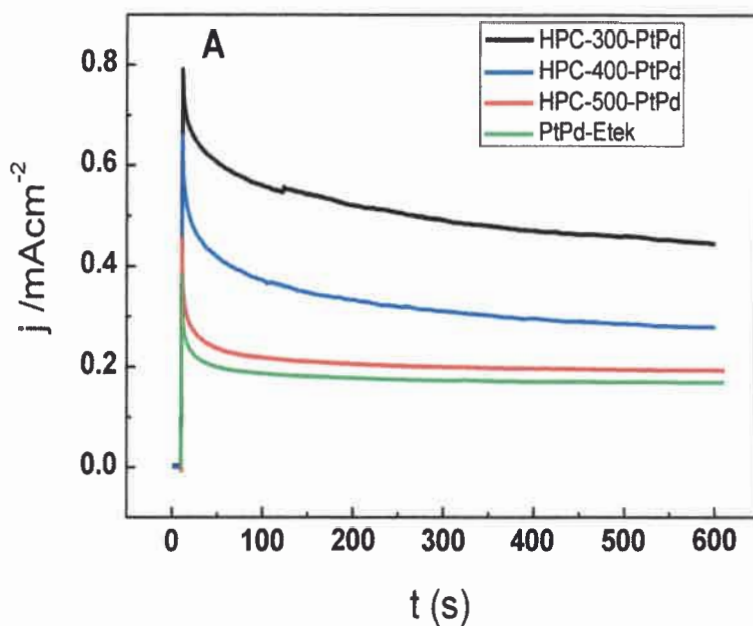


Figura 90. Cronoamperometría para la oxidación de Ácido fórmico 0,5 M a $0,55 V_{RHE}$; H_2SO_4 0,5 M; $t = 600$ s. $T = 25^\circ C$.

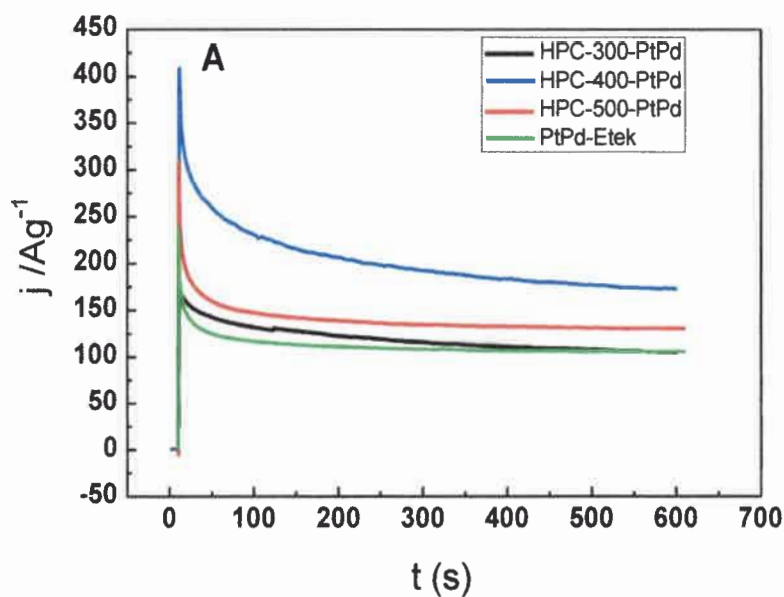


Figura 91. Cronoamperometría expresada como actividad por unidad de masa para los catalizadores HPC-PtPd y el Catalizador comercial a $0,55 V_{RHE}$ en 0,5 M $HCOOH$ + 0,5 M H_2SO_4 , $25^\circ C$.

Como se puede observar en la tabla 17, el catalizador HPC-300-PtPd, presenta la menor area superficial, pero a su vez presenta la superficie mas activa en terminos de densidad de corriente (figura 90), sin embargo su desempeño en terminos de actividad por unidad de masa es el mas bajo (figura 91), estos resultados se pueden explicar si se asume cierto grado de aglomeración del catalizador nanoparticulado en la estructura carbonosa. De hecho, para el mismo tamaño de cristalita, el area expuesta del HPC-300-PtPd es solo el 78 % del area expuesta para el HPC-500-PtPd. La pequeña area superficial del HPC-300-PtPd hace que el requerimiento de combustible a través del material poroso sea menor. Esto quiere decir que para que el transporte de masa sea equivalente, se necesita mas combustible para cada sitio activo, esto hace que se incremente la densidad de corriente. Sin embargo, el aumento en la densidad de corriente no balancea la perdida en el numero de sitios activos debido a un area superficial menos desarrollada en comparación con los otros catalizadores. Por esta razón la actividad por unidad de masa es baja.

Por otro lado, el catalizador comercial presenta la mayor área electroactiva, sin embargo su actividad hacia la oxidación de ácido fórmico por unidad de masa es aproximadamente el 80% del HPC-500-PtPd. Los altos valores de actividad obtenidos con el HPC-500-PtPd se deben probablemente a una buena dispersión del catalizador en el interior de la estructura carbonosa. Aunque, la actividad por unidad de masa es menor que lo reportado en la literatura para catalizadores de Pd¹⁹⁷, está en el orden de otros catalizadores soportados¹⁹⁸. En la literatura se ha reportado que la presencia de Pt hace que la respuesta en términos de corriente sea más estable^{194,199}.

Los resultados discutidos hasta aquí muestran que el soporte del catalizador cumple un rol complejo. Además de proveer de los sitios para la fijación de las NPs metálicas, afecta la conversión a productos y la actividad catalítica propiamente dicha.

8.3 PtPd como cátodo - Reducción de Oxígeno, catalizadores tolerantes al metanol

Se sabe que los catalizadores de PtPd presentan tolerancia para la electro-oxidación de metanol. El Pd tiene una actividad selectiva para la reducción de oxígeno en presencia de metanol²⁰⁰. Algunos estudios han reportado que el Pt y el Pd tienen

una actividad similar para la ORR (Reacción de reducción de oxígeno) pero diferentes reactividades para el MOR (Reacción de oxidación del metanol).

Se ha estudiado que el Pd es inactivo frente a la reacción de oxidación de metanol en medio ácido^{200,201}, además los catalizadores de PtPd tienen una buena estabilidad debido a que el Pd es muy estable en este medio. Esto los hace atractivos para su uso como cátodos tolerantes a metanol (Donde ocurre la reacción de reducción de oxígeno - ORR) en celdas de combustible que utilizan este alcohol. Por esta razón, aquí se evalúa su comportamiento frente a metanol 0,5 M (Figura 92). Se puede ver que el catalizador que presenta mayor tolerancia para la electro-oxidación de metanol bajo condiciones potenciodinámicas es el HPC-300-PtPd con una densidad de corriente para el pico anódico de $117 \mu\text{Acm}^{-2}$, seguido del HPC-400-PtPd $156 \mu\text{Acm}^{-2}$, y por último el catalizador menos tolerante es el HPC-500-PtPd con una densidad de corriente de $226 \mu\text{Acm}^{-2}$

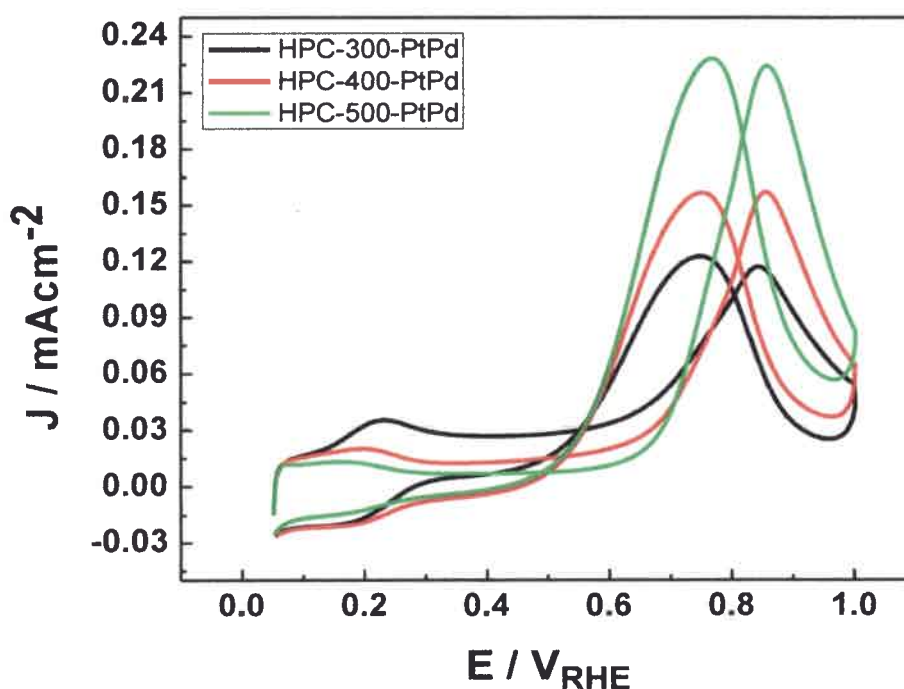


Figura 92. CV metanol 0,5 M para los catalizadores HPCs-PtPd, HPC-300-PtPd (línea fina), HPC-400-PtPd (línea gruesa) y HPC-500-PtPd (línea discontinua). $\nu = 20\text{mVs}^{-1}$; 0,5 M H_2SO_4 .

Se realizaron cronoamperometrías para la electro-oxidación de 0,5 M CH₃OH a 0,55 V_{RHE} (figura 93). Se observa que las densidades de corriente y las actividades por unidad de masa disminuyen en el siguiente orden: HPC-300- PtPd < HPC-400- PtPd < HPC-500- PtPd < PtPd/C E-TEK. (Tabla 19). Estos resultados son sorprendentes debido a que la composición de los catalizadores sintetizados es similar, por lo tanto, se esperarían densidades de corriente similares. Cuando se comparan los resultados en términos de actividad por unidad de masa (Tabla 19), el catalizador más tolerante para la electro-oxidación de metanol es el HPC-300-PtPd, debido a que es el que menores densidades de corriente presente y menor actividad por unidad de masa.

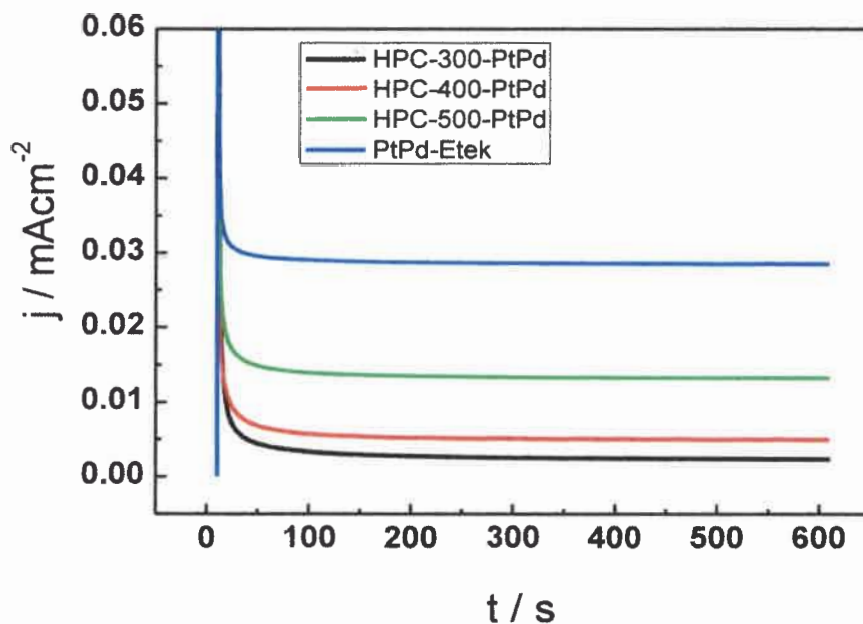


Figura 93. Cronoamperometría a 0,55 V_{RHE}. Durante la electro-oxidación de metanol sobre HPC-300-PtRu (línea negra), HPC-400-PtRu (línea roja) y HPC-500-PtRu (línea verde), PtPd/C ETEK (línea azul). 0,5 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄. T = 25°C.

Tabla 19. Caracterización electroquímica de los catalizadores, obtenidos en estado estacionario después de 600 seg. ($0,55 V_{RHE}$; $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Catalizador	HCOOH (A g^{-1})	CH ₃ OH (A g^{-1})	HCOOH $J (\mu\text{Acm}^{-2})$	CH ₃ OH $J (\mu\text{Acm}^{-2})$
HPC-300-PtPd	106	0,5	434	3
HPC-400-PtPd	117	2,1	231	5
HPC-500-PtPd	126	9,1	186	13
C-Pt/Pd E-Tek	102	17,8	169	28

Las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico de los catalizadores sintetizados (HPC/PtPd) es notable, y se puede ver comparando los valores de las dos primeras columnas (sombreadas). La actividad relativa $\text{HCOOH} (\text{A g}^{-1}) / \text{CH}_3\text{OH} (\text{A g}^{-1})$ varía desde 212 (MPC-300-PtPd) a 5,7 (C-Pt/Pd E-Tek). Aunque hay una pequeña diferencia en la composición de los HPC en relación al PtPd/C E-Tek (aprox. 2%), esta no puede ser responsable de las diferencias relativas de dos órdenes de magnitud observada. Dada las similitudes en los otros parámetros, incluyendo los potenciales para el "stripping" de CO, es indudable que las diferencias están asociadas a la estructura porosa del soporte.

Las estructuras porosas influyen de manera positiva tanto la oxidación de ácido fórmico, como la oxidación de metanol. Sin embargo, la mejora más notoria se observa para el ácido fórmico. Al respecto, algunos hechos importantes a tener en cuenta en el análisis son:

1- Que las películas formadas sobre los electrodos contienen aproximadamente la misma masa de catalizador (metal).

2- Que las películas obtenidas a partir del soporte comercial XC-72 (Pt/C E-TEK, PtRu/C E-TEK, y PtPd/C E-TEK) son más compactas.

3- Las películas se mantienen físicamente unidas al electrodo por la presencia de una película de NAFION®.

4- El NAFION® es el responsable de mantener la integridad de las películas y, por lo tanto, la aglomeración entre partículas

5- En los casos donde interviene el soporte comercial XC-72 (Pt/C E-TEK, PtRu/C E-TEK, y PtPd/C E-TEK), la misma superficie de contacto entre partículas contiene el NAFION® y al metal catalítico.



6- En los casos donde interviene el soporte comercial XC-72 (Pt/C E-TEK, PtRu/C E-TEK, y PtPd/C E-TEK), el espaciado entre partículas es la única vía de transporte de masa.

7- El NAFION® es menos permeable al HCOOH que al CH₃OH.

En función de esto, nuestra interpretación es que, aunque este tipo de estructuras facilitan el transporte de masa mejorando la alimentación del combustible a la superficie catalítica, sus efectos son muy dependientes de la naturaleza del reactivo. La presencia de NAFION® condiciona mucho más el transporte en estructuras más compactas y de menor área superficial expuesta, que en aquellas de elevada porosidad y gran área superficial. Este condicionamiento se hace aún más importante cuando hay diferencias de permeabilidad relativa de los reactivos al NAFION®, tal como es el caso del HCOOH y el CH₃OH.



CONCLUSIONES

Carbones Porosos

En el transcurso de este trabajo de investigación se evaluó el empleo de esferas de SiO_2 como molde para la obtención de carbones porosos con estructura jerárquica. El uso de este tipo de molde rígido permite la obtención de materiales con un nivel de porosidad determinado por el tamaño de las esferas. Por otra parte, se observó que el efecto de la contracción durante la pirolisis (conversión de resina a carbón) permite generar estructuras jerárquicas (dos niveles de tamaño de poro). Si el molde se elimina antes de la pirolisis la contracción relaja en el espacio vacío dejado por las esferas y se obtienen poros directamente relacionados con el molde. Por otra parte, si el molde se elimina después de la pirolisis la contracción produce microfracturas que dan origen a microporos. De esta manera se obtiene una estructura jerárquica.

Se observó que la inclusión de un segundo nivel de porosidad genera un aumento de la capacidad de 30 Fg^{-1} para el PC400 (molde eliminado antes de la pirolisis) a 130 Fg^{-1} a 5 mVs^{-1} para HPC-400 (molde eliminado después de la pirolisis), valores que se correlacionan con los obtenidos por impedancia espectroscópica electroquímica.

Se sabe que la capacidad de doble capa depende del electrolito soporte, de la solvatación de los iones, y de los distintos niveles de porosidad que presente el material. En este estudio se observó la dependencia de la capacidad del soporte HPC-400 con la velocidad, concentración de electrolito y tipo de electrolito utilizado. Se observó que al disminuir la velocidad aumenta la capacidad por el acceso del electrolito a la totalidad de la estructura porosa. Los valores de capacidad obtenidos no son atribuidos a fenómenos de pseudocapacitancia generados por grupos funcionales presentes en el carbón, ya que se encontró por XPS que solo el 1% de los grupos funcionales corresponde a grupos quinona. La dependencia con la concentración del electrolito genera pérdidas de capacidad de

alrededor del 90% debido al incremento de la resistencia del electrolito en el interior del poro.

Para cuantificar la mejora en el transporte de reactivos y productos se procedió a caracterizar electroquímicamente el sistema. Se utilizó ferrocianuro de potasio, debido a que es un sistema conocido y posee un coeficiente de difusión de aprox. $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (dato obtenido en el carbón vítreo plano). Usando este valor, se calcula un área aparente del HPC-400 de 2 cm^2 . Como podemos observar, el área es muy pequeña cuando se compara con las obtenidas utilizando las otras técnicas, pero representa el área accesible a los iones. Se ensayó la determinación del área por oxidación electroquímica de quinonas adsorbidas. En carbono vítreo plano se obtuvo un valor de densidad de carga de $15,52 \mu\text{Ccm}^{-2}$. El método resultó ser reproducible al ser utilizado para determinar el área de un electrodo poroso. El área obtenida para el HPC-400 fue de $140,49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Estos resultados demuestran que la estructura jerárquica presenta una superficie accesible, bien desarrollada, y potencialmente útil para el anclaje de NP metálicas sobre la misma. Un análisis similar realizado a un carbón nanoparticulado Vulcan XC-72 mostró valores de área accesible muy bajos ($17,83 \text{ Fg}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} en medio ácido), probablemente debido a la aglomeración y baja porosidad de estas películas.

Catalizadores ensamblados capa por capa

Durante el desarrollo de esta tesis se ensayaron diferentes tipos de síntesis de catalizadores soportados en carbón. Una estrategia alternativa fue la incorporación de las nanopartículas metálicas utilizando la técnica de autoensamblado capa por capa, utilizando el polielectrolito PDADMAC. Donde se probaron dos métodos: el primero es la obtención de Pt subestructurado a partir de un metal de sacrificio (Nanopartículas de Ag con capping de tirosina) y nanopartículas de Pt ya sintetizadas.

La técnica de autoensamblados capa por capa permitió obtener catalizadores activos frente a la oxidación de metanol en medio ácido, con áreas superficiales aceptables ($90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para el caso en el que se emplea nanopartículas de plata como molde de sacrificio. Sin embargo los resultados en términos de actividad por unidad de masa son muy bajos (9 Ag^{-1} a 550 mV), esto debido a la baja carga de catalizador. Por otro lado, es necesario hacer la aclaración que el ensamblado capa por capa permite aumentar la carga metálica con sucesivas capas de las nanopartículas,

además de que permite ensamblar la nanopartículas en el sitio de interés, gracias a que el PDADMAC se adsorbe de manera específica sobre superficies de carbón vítreo con bajo contenido de grupos superficiales (superficies no activadas). Esta propiedad puede permitir, en futuros estudios, restringir el catalizador a una sola porción del soporte.

Catalizadores de PtRu

Otro método utilizado en este trabajo fue la síntesis de nanopartículas dentro del carbón utilizando diferentes tipos de síntesis según el catalizador de interés. Se observó que el método originalmente utilizado para impregnar carbones con PtRu (método del ácido fórmico denominado "directo") resulta ser más efectivo si se invierte el orden en el que son adicionados los reactivos, permitiendo la difusión de las sales metálicas al interior de la estructura carbonosa. Esta modificación del método permite tener áreas electroactivas mayores ($70\text{-}80\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) a las obtenidas por el método convencional ($20\text{-}30\text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Los catalizadores obtenidos por el método de impregnación inverso tienen densidades de corriente elevadas ($285\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ a 550 mV y $60\text{ }^\circ\text{C}$) y excelente actividad por unidad de masa (170 Ag^{-1} a 550 mV y $60\text{ }^\circ\text{C}$) para la electro-oxidación de metanol. Los valores son superiores a los alcanzados por el método de impregnación directo ($150\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ y 36 Ag^{-1}) o al que se obtuvo del catalizador comercial en las mismas condiciones experimentales ($40\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ y 31 Ag^{-1}).

Los estudios por DEMS muestran altos rendimientos para la conversión de metanol a CO_2 bajo condiciones potenciodinámicas, alcanzándose valores de 93% a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para el MPC-400-PtRu. Estos rendimientos caen bajo condiciones potencioestáticas debido probablemente al envenenamiento de la superficie de platino por CO, pero sin embargo se obtienen densidades de corriente elevadas.

Comparando los resultados obtenidos con el catalizador comercial, se observa un efecto de la presencia del soporte. Si bien los catalizadores presentan un pequeño grado de aglomeración, las características del soporte macro/mesoporoso permiten tener acceso a todo el catalizador debido a que la presencia de una red de canales interconectados generados por los macroporos y mesoporos de la matriz carbonosa permite el acceso y eliminación de reactivos y productos respectivamente. Los

catalizadores de PtRu obtenidos aquí presentaron mayor actividad catalítica que el catalizador comercial PtRu-E-tek.

Catalizadores de PtPd

Adicionalmente otra aplicación de los carbones porosos obtenidos fue como soporte de catalizadores de PtPd para su empleo en ánodos de celdas de combustible de ácido fórmico, los cuales también pueden ser empleados en cátodos en celdas de combustible de metanol directo, debido a que estos catalizadores presentan tolerancia frente a la electro-oxidación de metanol. Estos catalizadores presentaron una mayor actividad catalítica que el catalizador comercial, aunque se observó que los catalizadores HPC-PtPd presentaron áreas electroactivas inferiores con respecto al catalizador comercial. Se observa un mayor aprovechamiento de la superficie catalítica gracias al soporte empleado, contrariamente al catalizador comercial. Este último presenta un área elevada, pero la formación de películas es más compacta, teniendo en cuenta que el catalizador está en la superficie del soporte y que a su vez el soporte es la misma superficie de contacto entre el Nafión® y las nanopartículas. El sólido conductor, formado por agregación de nanopartículas, genera restricciones en la difusión, ya que la accesibilidad de productos y reactivos está limitado al espacio entre partículas. Estas restricciones en la difusión se hacen más importantes en este caso, debido a que el ácido fórmico es menos permeable al Nafión® que al metanol debido a la repulsión electrostática de los grupos sulfónicos.

El catalizador que mejores resultados mostró para la electro-oxidación de ácido fórmico fue el HPC-300-PtPd que resulta incluso mejor que el catalizador comercial PtPd-E-tek. Adicionalmente el HPC-300-PtPd presentó una tolerancia mayor para la electro-oxidación de metanol en medio ácido. Aunque los otros catalizadores presentaron tolerancia pero en menor grado. Este comportamiento permitiría utilizar los catalizadores HPC-PtPd como cátodos en DMFC en los cuales exista una pérdida de metanol del ánodo al cátodo (ej. con membranas de Nafión®).

Conclusión general

En este trabajo de tesis se sintetizaron nuevos electrocatalizadores soportados que pueden ser empleados en ánodos de celdas de combustible. Adicionalmente, se hizo una comparación de estos con los catalizadores comerciales. Para que los sistemas fueran comparables, los centros catalíticos debían ser similares (tamaño de partícula, composición, actividad, etc). Con este fin, se afrontaron desafíos desde el punto de vista sintético, buscando métodos alternativos para lograr una buena dispersión de los catalizadores, con la carga y tamaño adecuado que permitieran la comparación con los catalizadores comerciales. El método que mejores resultados mostró a lo largo de este trabajo fue el método de reducción por ácido fórmico con impregnación inversa, mediante el cual el orden de adición de reactivos es modificado con el fin de que los precursores metálicos difundan al interior de la estructura carbonosa y de esta manera tener un mejor aprovechamiento del área del soporte.

Los resultados obtenidos en este trabajo nos muestran que a la hora de sintetizar un catalizador se deben tener en cuenta dos cosas: La primera es la elección del soporte, de esta dependerá las características finales del catalizador obtenido, porque como se observó el soporte juega un papel fundamental en el desempeño del catalizador ya que proporciona las "vías" de acceso de reactivos y productos a la totalidad del catalizador; La segunda tiene que ver con la elección del método de síntesis, la cual va a depender de las características del soporte. En nuestro caso nos permitió descartar y modificar un método usado convencionalmente para la síntesis de catalizadores de PtRu por su incapacidad para acceder al interior de la estructura carbonosa.

En este trabajo de tesis se hace un análisis de la influencia del soporte en la electrocatálisis de dos reacciones conocidas en celdas de combustible, la reacción de oxidación de metanol y la reacción de oxidación de ácido fórmico. Para esto se comparó dos tipos de soporte: el soporte comercial Vulcan XC-72 y el carbón poroso jerárquico sintetizado en este trabajo. Los resultados aquí obtenidos mostraron como una elevada superficie del soporte (combinación de macro/mesoporos) favorece la eficiencia de las reacciones electroquímicas. Varios factores tienen que ver con este hecho, el primero es la posibilidad de dispersar grandes cargas de catalizador, sin que se favorezca su aglomeración. El segundo tiene que ver con la adecuada difusión de productos y reactivos, tanto en fase líquida como en fase gaseosa al interior de la

estructura carbonosa, lo que no se logra con los catalizadores comerciales. Se observó que en los catalizadores comerciales (PtRu E-tek o PtPd E-Tek), una elevada área electroquímicamente activa del catalizador no se traduce en densidades de corrientes elevadas. En realidad las densidades de corriente obtenidas fueron bajas, debido a que por las restricciones en la difusión que presentan estos sistemas, no hay un buen aprovechamiento del catalizador. Lo contrario sucede con los soportes jerárquicos. Al tener toda su área superficial al interior de la estructura carbonosa, no permite que se aglomere el catalizador una vez formada la tinta, permitiendo una buena difusión de productos y reactivos que genera grandes densidades de corriente y actividades por unidad de masa.



REFERENCIAS

1. Vielstich, W., *Handbook of Fuel Cells, 6 Volume Set*. Wiley: 2009.
2. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88* (1), 1-24.
3. EG; Inc, G. T. S., *Fuel Cell Handbook*. Business/Technology Books: 2004.
4. Wang, Y.; Pham, L.; Vasconcellos, G. P. S. d.; Madou, M., Fabrication and characterization of micro PEM fuel cells using pyrolyzed carbon current collector plates. *J. Power Sources* **2010**, *195* (15), 4796-4803.
5. Hamnett, A., Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catal. Today* **1997**, *38* (4), 445-457.
6. Missiroli, A.; Soavi, F.; Mastragostino, M., Increased performance of electrodeposited PtRu/C-Nafion catalysts for DMFC. *Electrochemical and solid-state letters* **2005**, *8* (2), A110-A114.
7. Lamy, C.; Léger, J.-M.; Srinivasan, S., Direct methanol fuel cells: from a twentieth century electrochemist's dream to a twenty-first century emerging technology. In *Modern aspects of electrochemistry*, Springer: 2002; pp 53-118.
8. Bockris, J. M.; Wroblowa, H., Electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1964**, *7* (6), 428-451.
9. Motoo, S.; Watanabe, M., Electrocatalysis by Sn and Ge AD-atoms. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *69* (3), 429-431.
10. (a) Kinoshita, K., Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, *137* (3), 845-848; (b) Watanabe, M.; Sei, H.; Stonehart, P., The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *261* (2), 375-387; (c) Yahikozawa, K.; Fujii, Y.; Matsuda, Y.; Nishimura, K.; Takasu, Y., Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for oxidation of methanol and formic acid in aqueous solutions. *Electrochim. Acta* **1991**, *36* (5), 973-978.
11. Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P., A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2006**, *155* (2), 95-110.
12. Sevilla, M.; Sanchís, C.; Valdes-Solis, T.; Morallón, E.; Fuertes, A., Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports. *Carbon* **2008**, *46* (6), 931-939.
13. Borup, R.; Meyers, J.; Pivovar, B.; Kim, Y. S.; Mukundan, R.; Garland, N.; Myers, D.; Wilson, M.; Garzon, F.; Wood, D., Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 3904-3951.
14. (a) Lei, Z.; Bai, S.; Xiao, Y.; Dang, L.; An, L.; Zhang, G.; Xu, Q., CMK-5 mesoporous carbon synthesized via chemical vapor deposition of ferrocene as catalyst support for methanol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (3),



- 722-731; (b) Ambrosio, E. P.; Francia, C.; Gerbaldi, C.; Penazzi, N.; Spinelli, P.; Manzoli, M.; Ghiotti, G., Mesoporous carbons as low temperature fuel cell platinum catalyst supports. *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, *38* (7), 1019-1027.
15. Lee, K.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P., Progress in the synthesis of carbon nanotube-and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, *36* (5), 507-522.
16. Uchida, M.; Fukuoka, Y.; Sugawara, Y.; Ohara, H.; Ohta, A., Improved Preparation Process of Very-Low-Platinum-Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145* (11), 3708-3713.
17. Anderson, M. L.; Stroud, R. M.; Rolison, D. R., Enhancing the activity of fuel-cell reactions by designing three-dimensional nanostructured architectures: catalyst-modified carbon-silica composite aerogels. *Nano Lett.* **2002**, *2* (3), 235-240.
18. Park, G.-G.; Yang, T.-H.; Yoon, Y.-G.; Lee, W.-Y.; Kim, C.-S., Pore size effect of the DMFC catalyst supported on porous materials. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28* (6), 645-650.
19. Rao, V.; Simonov, P.; Savinova, E.; Plaksin, G.; Cherepanova, S.; Kryukova, G.; Stimming, U., The influence of carbon support porosity on the activity of PtRu/Sibunit anode catalysts for methanol oxidation. *J. Power Sources* **2005**, *145* (2), 178-187.
20. Wang, Z.-B.; Yin, G.-P.; Shi, P.-F., Effects of ozone treatment of carbon support on Pt-Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell. *Carbon* **2006**, *44* (1), 133-140.
21. Taguchi, A.; Schüth, F., Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77* (1), 1-45.
22. Schmid, G., *Nanoparticles: from theory to application*. John Wiley & Sons: 2011.
23. Chan, K.-Y.; Ding, J.; Ren, J.; Cheng, S.; Tsang, K. Y., Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (4), 505-516.
24. Pandolfo, A.; Hollenkamp, A., Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* **2006**, *157* (1), 11-27.
25. Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R., Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* **2001**, *412* (6843), 169-172.
26. Su, F.; Zeng, J.; Bao, X.; Yu, Y.; Lee, J. Y.; Zhao, X., Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (15), 3960-3967.
27. Planes, G. A.; García, G.; Pastor, E., High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (4), 839-844.
28. Onodera, T.; Suzuki, S.; Takamori, Y.; Daimon, H., Improved methanol oxidation activity and stability of well-mixed PtRu catalysts synthesized by electroless plating method with addition of chelate ligands. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *379* (1), 69-76.
29. Steele, B. C.; Heinzl, A., Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **2001**, *414* (6861), 345-352.
30. Bashyam, R.; Zelenay, P., A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* **2006**, *443* (7107), 63-66.
31. Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T., Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56* (1), 9-35.
32. Appleby, A. J.; Foulkes, F. R., *Fuel cell handbook*. Van Nostrand Reinhold: 1989.



33. Dillon, R.; Srinivasan, S.; Arico, A.; Antonucci, V., International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *J. Power Sources* **2004**, *127* (1), 112-126.
34. Lee, K.; Ishihara, A.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K.-i., Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC+ Ta catalyst. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (21), 3479-3485.
35. Barragan, V.; Ruiz-Bauzá, C.; Villaluenga, J.; Seoane, B., Transport of methanol and water through Nafion membranes. *J. Power Sources* **2004**, *130* (1), 22-29.
36. Xu, C.; He, Y.; Zhao, T.; Chen, R.; Ye, Q., Analysis of mass transport of methanol at the anode of a direct methanol fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153* (7), A1358-A1364.
37. Lu, G.; Wang, C., Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2004**, *134* (1), 33-40.
38. Amphlett, J. C.; Peppley, B. A.; Halliop, E.; Sadiq, A., The effect of anode flow characteristics and temperature on the performance of a direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2001**, *96* (1), 204-213.
39. Wong, C. W.; Zhao, T.; Ye, Q.; Liu, J., Experimental investigations of the anode flow field of a micro direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2006**, *155* (2), 291-296.
40. Yang, H.; Zhao, T.; Ye, Q., Addition of non-reacting gases to the anode flow field of DMFCs leading to improved performance. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (11), 1098-1103.
41. Bauer, A.; Oloman, C.; Gyenge, E., Three-dimensional anode engineering for the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2009**, *193* (2), 754-760.
42. Allen, R.; Lim, C.; Yang, L.; Scott, K.; Roy, S., Novel anode structure for the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2005**, *143* (1), 142-149.
43. Shao, Z.-G.; Zhu, F.; Lin, W.-F.; Christensen, P. A.; Zhang, H., PtRu/Ti anodes with varying Pt: Ru ratio prepared by electrodeposition for the direct methanol fuel cell. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (23), 2720-2726.
44. Kim, C.; Kim, Y. J.; Am Kim, Y.; Yanagisawa, T.; Park, K. C.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S., High performance of cup-stacked-type carbon nanotubes as a Pt-Ru catalyst support for fuel cell applications. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96* (10), 5903-5905.
45. Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Yu, J.-S.; Choi, J.-H.; Sung, Y.-E., Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (22), 7074-7079.
46. Liang, H. P.; Zhang, H. M.; Hu, J. S.; Guo, Y. G.; Wan, L. J.; Bai, C. L., Pt hollow nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts. *Angewandte Chemie* **2004**, *116* (12), 1566-1569.
47. Arbizzani, C.; Beninati, S.; Manferrari, E.; Soavi, F.; Mastragostino, M., Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes. *J. Power Sources* **2007**, *172* (2), 578-586.
48. Liu, L.; Pu, C.; Viswanathan, R.; Fan, Q.; Liu, R.; Smotkin, E. S., Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta* **1998**, *43* (24), 3657-3663.
49. Augustine, R. L., *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. CRC Press: 1995.
50. Yu, X.; Ye, S., Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J. Power Sources* **2007**, *172* (1), 133-144.
51. Kim, M.; Park, J.-N.; Kim, H.; Song, S.; Lee, W.-H., The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. *J. Power Sources* **2006**, *163* (1), 93-97.

52. Cui, Z.; Liu, C.; Liao, J.; Xing, W., Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (27), 7807-7811.
53. Zhou, W.; Li, W. Z.; Song, S. Q.; Zhou, Z. H.; Jiang, L.; Sun, G.; Xin, Q.; Poulianitis, K.; Kontou, S.; Tsiakaras, P., Bi-and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **2004**, *131* (1), 217-223.
54. Figueiredo, J.; Pereira, M.; Serp, P.; Kalck, P.; Samant, P.; Fernandes, J., Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2516-2522.
55. Hall, S. C.; Subramanian, V.; Teeter, G.; Rambabu, B., Influence of metal-support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions. *Solid State Ionics* **2004**, *175* (1), 809-813.
56. Calvillo, L.; Lázaro, M.; García-Bordejé, E.; Moliner, R.; Cabot, P.; Esparbé, I.; Pastor, E.; Quintana, J., Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *169* (1), 59-64.
57. Salgado, J.; Alcaide, F.; Álvarez, G.; Calvillo, L.; Lázaro, M.; Pastor, E., Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2010**, *195* (13), 4022-4029.
58. Liu, L.; Pu, C.; Viswanathan, R.; Fan, Q.; Liu, R.; Smotkin, E., Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta* **1998**, *43* (24), 3657-3663.
59. Arbizzani, C.; Beninati, S.; Soavi, F.; Varzi, A.; Mastragostino, M., Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2008**, *185* (2), 615-620.
60. Ismail, A. F.; David, L., A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of membrane science* **2001**, *193* (1), 1-18.
61. Maex, K.; Baklanov, M.; Shamiryani, D.; Brongersma, S.; Yanovitskaya, Z., Low dielectric constant materials for microelectronics. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (11), 8793-8841.
62. Jones, A. D. K.; Bekkedahl, T., Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**, *386*, 377.
63. Züttel, A.; Sudan, P.; Mauron, P.; Kiyobayashi, T.; Emmenegger, C.; Schlapbach, L., Hydrogen storage in carbon nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27* (2), 203-212.
64. Marsh, H.; Heintz, E. A.; Rodríguez-Reinoso, F., *Introduction to Carbon Technologies: Harry Marsh, Edward A. Heintz, Francisco Rodríguez-Reinoso*. University of Alicante, Secretariado de Publicaciones: 1997.
65. Johnson, S. A.; Brigham, E. S.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E., Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas. *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (11), 2448-2458.
66. Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Yu, J.-S., A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts. *Chem. Commun.* **2002**, (14), 1536-1537.
67. Yu, J.-S.; Kang, S.; Yoon, S. B.; Chai, G., Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (32), 9382-9383.
68. Kang, S.; Yu, J.-S.; Kruk, M.; Jaroniec, M., Synthesis of an ordered macroporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties. *Chem. Commun.* **2002**, (16), 1670-1671.
69. Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W.; Vartuli, J.; Beck, J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710-712.



70. Sung, I.-K.; Yoon, S.-B.; Yu, J.-S.; Kim, D.-P., Fabrication of macroporous SiC from templated preceramic polymers. *Chem. Commun.* **2002**, (14), 1480-1481.
71. Egan, G. L.; Yu, J.-S.; Kim, C. H.; Lee, S. J.; Schaak, R. E.; Mallouk, T. E., Nanoscale metal replicas of colloidal crystals. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (14), 1040-1042.
72. Lu, L.; Capek, R.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A., Selective fabrication of ordered bimetallic nanostructures with hierarchical porosity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (37), 5997-6001.
73. Xia, X.; Iwasita, T.; Ge, F.; Vielstich, W., Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochim. Acta* **1996**, 41 (5), 711-718.
74. Seiler, T.; Savinova, E.; Friedrich, K.; Stimming, U., Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. *Electrochim. Acta* **2004**, 49 (22), 3927-3936.
75. Entina, V.; Petry, O., ELECTRO-OXIDATION OF METHYL ALCOHOL ON PLATINUM- RUTHENIUM AND RUTHENIUM ELECTRODES AT VARIOUS TEMPERATURES. *Elektrokhimiya* **1968**, 4 (6), 678-681.
76. Ota, K.-I.; Nakagawa, Y.; Takahashi, M., Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 179 (1), 179-186.
77. Parsons, R.; VanderNoot, T., The oxidation of small organic molecules: a survey of recent fuel cell related research. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 257 (1), 9-45.
78. Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Arias, C.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E.; Cabot, P.-L., Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt-Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2011**, 196 (7), 3503-3512.
79. Iwasita-Vielstich, T., Progress in the study of Methanol Oxidation by In-situ, Ex-situ and On-line Methods. *Advances in electrochemical science and engineering* **1990**, 1, 125-170.
80. Korzeniewski, C.; Childers, C. L., Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on platinum. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (3), 489-492.
81. Jusys, Z.; Kaiser, J.; Behm, R., Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on a carbon-supported Pt catalyst—a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3 (21), 4650-4660.
82. Salgado, J.; Quintana, J.; Calvillo, L.; Lázaro, M.; Cabot, P.; Esparbé, I.; Pastor, E., Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (45), 6796-6806.
83. Salgado, J. R.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R., Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (46), 17767-17774.
84. Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Eichhorn, B., Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature materials* **2008**, 7 (4), 333-338.
85. Frelink, T.; Visscher, W.; Van Veen, J., On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surface Science* **1995**, 335, 353-360.
86. Tsiouvaras, N.; Martínez-Huerta, M.; Moliner, R.; Lázaro, M.; Rodríguez, J.; Pastor, E.; Pena, M.; Fierro, J., CO tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2009**, 186 (2), 299-304.
87. Vidaković, T.; Christov, M.; Sundmacher, K., Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 580 (1), 105-121.

88. Gasteiger, H. A.; Marković, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J., Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141* (7), 1795-1803.
89. Weber, M.; Wang, J. T.; Wasmus, S.; Savinell, R. F., Formic acid oxidation in a polymer electrolyte fuel cell: A real-time mass-spectrometry study. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143* (7), L158-L160.
90. Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Barnard, T., Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* **2002**, *111* (1), 83-89.
91. Rhee, Y. W.; Ha, S. Y.; Masel, R. I., Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *J. Power Sources* **2003**, *117* (1-2), 35-38.
92. Clavilier, J.; Parsons, R.; Durand, R.; Lamy, C.; Leger, J. M., Formic acid oxidation on single crystal platinum electrodes. Comparison with polycrystalline platinum. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *124* (1-2), 321-326.
93. Adžić, R. R.; Tripković, A. V.; O'Grady, W. E., Structural effects in electrocatalysis. *Nature* **1982**, *296* (5853), 137-138.
94. Iwasita, T.; Xia, X. H.; Liess, H. D.; Vielstich, W., Electrocatalysis of organic oxidations: influence of water adsorption on the rate of reaction. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (38), 7542-7547.
95. Capon, A.; Parsons, R., The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behaviour of pure electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *44* (2), 239-254.
96. Wasmus, S.; Tryk, D. A.; Vielstich, W., Electrochemical behavior of nitromethane and its influence on the electro-oxidation of formic acid: an on-line MS study. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377* (1-2), 205-214.
97. Adzic, R. R.; Tripkovic, A. V.; Markovic, N. M., STRUCTURAL EFFECTS IN ELECTROCATALYSIS. OXIDATION OF FORMIC ACID AND OXYGEN REDUCTION ON SINGLE-CRYSTAL ELECTRODES AND THE EFFECTS OF FOREIGN METAL ADATOMS. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *150* (1 - 2), 79-88.
98. Watanabe, M.; Horiuchi, M.; Motoo, S., Electrocatalysis by ad-atoms. Part XXIII. Design of platinum ad-electrodes for formic acid fuel cells with ad-atoms of the IVth and the Vth groups. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *250* (1), 117-125.
99. Chang, S. C.; Ho, Y.; Weaver, M. J., Applications of real-time infrared spectroscopy to electrocatalysis at bimetallic surfaces. I. Electrooxidation of formic acid and methanol on bismuth-modified Pt(111) and Pt(100). *Surface Science* **1992**, *265* (1-3), 81-94.
100. Gasteiger, H. A.; Marković, N.; Ross Jr, P. N.; Cairns, E. J., Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized PtRu alloys. *Electrochim. Acta* **1994**, *39* (11-12), 1825-1832.
101. (a) Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Formic acid oxidation on Pd_{ad} + Pt(100) and Pd_{ad} + Pt(111) electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *376* (1-2), 151-160; (b) Baldauf, M.; Kolb, D. M., Formic acid oxidation on ultrathin Pd films on Au(hkl) and Pt(hkl) electrodes. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (27), 11375-11381.
102. Waszczuk, P.; Barnard, T. M.; Rice, C.; Masel, R. I.; Wieckowski, A., A nanoparticle catalyst with superior activity for electrooxidation of formic acid. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4* (7), 599-603.
103. Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Poison formation reaction from formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed bismuth and antimony. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368* (1-2), 101-108.
104. Li, X.; Hsing, I. M., Electrooxidation of formic acid on carbon supported Pt_xPd_{1-x} (x=0-1) nanocatalysts. *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (17), 3477-3483.

105. Niquirilo, R. V.; Teixeira-Neto, E.; Buzzo, G. S.; Suffredini, H. B., Formic acid oxidation at Pd, Pt and PbOx-based catalysts and calculation of their approximate electrochemical active areas. *International Journal of Electrochemical Science* **2010**, *5* (3), 344-354.
106. Zhou, W. P.; Lewera, A.; Larsen, R.; Masel, R. I.; Bagus, P. S.; Wieckowski, A., Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (27), 13393-13398.
107. Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Formic acid oxidation on Pd-modified Pt(100) and Pt(111) electrodes: A DEMS study. *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, *36* (11), 1207-1214.
108. Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Schmidt, T. J.; Wandelt, K.; Ross, P. N.; Markovic, N. M., The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (19), 4242-4251.
109. Ha, S.; Larsen, R.; Masel, R. I., Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* **2005**, *144* (1), 28-34.
110. Grahame, D. C., The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* **1947**, *41* (3), 441-501.
111. Bond, A. M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Taylor & Francis: 1980.
112. Koryta, J.; Dvořák, J.; Kavan, L., *Principles of electrochemistry*. Wiley: 1993.
113. Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley: 2005.
114. Conway, B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer: 1999.
115. Scully, J. R.; Silverman, D. C.; Kendig, M. W., *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. ASTM: 1993.
116. Kelly, R. G.; Scully, J. R.; Shoesmith, D.; Buchheit, R. G., *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Taylor & Francis: 2002.
117. Zoski, C. G., *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier: 2007.
118. Taberna, P.; Simon, P.; Fauvarque, J.-F., Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150* (3), A292-A300.
119. Watts, J. F.; Wolstenholme, J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley: 2003.
120. Wagner, C. D.; Muilenberg, G. E., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.: 1979.
121. Baltruschat, H., Differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, *15* (12), 1693-1706.
122. Bittins-Cattaneo, B.; Cattaneo, E.; Königshoven, P.; Vielstich, W.; Bard, A., *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances* 17, 1991. Marcel Dekker, New York.
123. Wieckowski, A., *Interfacial Electrochemistry: Theory: Experiment, and Applications*. Taylor & Francis: 1999.
124. Wolter, O.; Heitbaum, J., Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS)—a new method for the study of electrode processes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1984**, *88* (1), 2-6.
125. Podsiadlo, P.; Michigan, U. o., *Layer-by-layer Assembly of Nanostructured Composites: Mechanics and Applications*. University of Michigan: 2008.
126. Decher, G.; Hong, J. D. In *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces*, Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, Wiley Online Library: 1991; pp 321-327.



127. Decher, G.; Schlenoff, J. B., *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. Wiley: 2012.
128. Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W., Fabrication of Two- and Three-Dimensional Silica Nanocolloidal Particle Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (15), 3400-3404.
129. Chen, H. M.; Liu, R.-S.; Lo, M.-Y.; Chang, S.-C.; Tsai, L.-D.; Peng, Y.-M.; Lee, J.-F., Hollow platinum spheres with nano-channels: synthesis and enhanced catalysis for oxygen reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (20), 7522-7526.
130. Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Sun, Y.; Lu, X.; Au, L.; Cobley, C. M.; Xia, Y., Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1587-1595.
131. Selvakannan, P.; Swami, A.; Srisathiyannarayanan, D.; Shirude, P. S.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M., Synthesis of aqueous Au core-Ag shell nanoparticles using tyrosine as a pH-dependent reducing agent and assembling phase-transferred silver nanoparticles at the air-water interface. *Langmuir* **2004**, *20* (18), 7825-7836.
132. Wang, H.; Alden, L. R.; Disalvo, F. J.; Abruña, H. D., Methanol electrooxidation on PtRu bulk alloys and carbon-supported PtRu nanoparticle catalysts: a quantitative DEMS study. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7725-7735.
133. García, G.; Florez-Montaña, J.; Hernandez-Creus, A.; Pastor, E.; Planes, G. A., Methanol electrooxidation at mesoporous Pt and Pt-Ru electrodes: A comparative study with carbon supported materials. *J. Power Sources* **2011**, *196* (6), 2979-2986.
134. Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Vasconcelos, T. R. R.; Linardi, M., Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. *J. Power Sources* **2004**, *137* (1), 17-23.
135. Pekala, R., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* **1989**, *24* (9), 3221-3227.
136. Pekala, R.; Alviso, C.; LeMay, J., Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *125* (1), 67-75.
137. Lukens, W. W.; Stucky, G. D., Synthesis of mesoporous carbon foams templated by organic colloids. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (4), 1665-1670.
138. Gross, A. F.; Nowak, A. P., Hierarchical carbon foams with independently tunable mesopore and macropore size distributions. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 11378-11383.
139. Fu, R.-w.; Li, Z.-h.; Liang, Y.-r.; Li, F.; Xu, F.; Wu, D.-c., Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage. *New Carbon Materials* **2011**, *26* (3), 171-179.
140. Harris†, P., Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine* **2004**, *84* (29), 3159-3167.
141. Sing, K. S., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603-619.
142. Lufano, F.; Staiti, P.; Avanzate, T.; Nicola, E., Mesoporous carbon materials as electrodes for electrochemical supercapacitors. *Int J Electrochem Sci* **2010**, *5*, 903-916.
143. Zhao, X.; Tian, H.; Zhu, M.; Tian, K.; Wang, J.; Kang, F.; Outlaw, R., Carbon nanosheets as the electrode material in supercapacitors. *J. Power Sources* **2009**, *194* (2), 1208-1212.
144. Barbero, C.; Silber, J. J.; Sereno, L., Studies of surface-modified glassy carbon electrodes obtained by electrochemical treatment: its effect on Ru (bpy) 2+ 3 adsorption and the electron transfer rates of the Fe2+/Fe3+ couple. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248* (2), 321-340.

**Desarrollo de electrodos basados en estructuras jerárquicas.
aplicación en dispositivos de producción y almacenamiento de
energía**





165. Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A., Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution. *Org. Lett.* **2000**, *2* (15), 2385-2388.
166. Chen, H. M.; Liu, R.-S.; Asakura, K.; Lee, J.-F.; Jang, L.-Y.; Hu, S.-F., Fabrication of nanorattles with passive shell. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19162-19167.
167. Chen, H. M.; Hsin, C. F.; Liu, R.-S.; Lee, J.-F.; Jang, L.-Y., Synthesis and characterization of multi-pod-shaped gold/silver nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (16), 5909-5914.
168. Lee, W.-r.; Kim, M. G.; Choi, J.-r.; Park, J.-I.; Ko, S. J.; Oh, S. J.; Cheon, J., Redox-transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core-shell magnetic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (46), 16090-16097.
169. Wang, H.; Baltruschat, H., CO-ad coverage and current efficiency of methanol oxidation studied by DEMS and potential step. *Direct Methanol Fuel Cells*, S. Narayanan, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld (eds), *Electrochemical Society Proceedings, Pennington* **2001**, 2001-4.
170. Kelley, S.; Deluga, G.; Smyrl, W., A miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemical and solid-state letters* **2000**, *3* (9), 407-409.
171. Liu, R.; Iddir, H.; Fan, Q.; Hou, G.; Bo, A.; Ley, K. L.; Smotkin, E.; Sung, Y.-E.; Kim, H.; Thomas, S., Potential-dependent infrared absorption spectroscopy of adsorbed CO and X-ray photoelectron spectroscopy of arc-melted single-phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (15), 3518-3531.
172. Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S., Preparation of highly dispersed Pt+ Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229* (1), 395-406.
173. Chu, D.; Gilman, S., Methanol Electro-oxidation on Unsupported Pt-Ru Alloys at Different Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143* (5), 1685-1690.
174. Arico, A.; Creti, P.; Kim, H.; Mantegna, R.; Giordano, N.; Antonucci, V., Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143* (12), 3950-3959.
175. Lipkowsky, J.; Ross, P. N., *Electrocatalysis*. Wiley: 1998.
176. Ren, X.; Wilson, M. S.; Gottesfeld, S., High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143* (1), L12-L15.
177. (a) Garcia, G.; Silva-Chong, J.; Guillén-Villafuerte, O.; Rodríguez, J.; González, E.; Pastor, E., CO tolerant catalysts for PEM fuel cells: spectroelectrochemical studies. *Catal. Today* **2006**, *116* (3), 415-421; (b) Salgado, J. R. C.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R., Carbon supported Pt-Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *57* (4), 283-290; (c) Antolini, E.; Salgado, J.; Dos Santos, A.; Gonzalez, E., Carbon-supported Pt-Ni alloys prepared by the borohydride method as electrocatalysts for DMFCs. *Electrochemical and solid-state letters* **2005**, *8* (4), A226-A230.
178. Antolini, E.; Salgado, J.; Santos, L.; Garcia, G.; Ticianelli, E.; Pastor, E.; Gonzalez, E., Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, *36* (3), 355-362.
179. Iwasita, T., Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* **2002**, *47* (22), 3663-3674.
180. (a) Dicks, A. L., The role of carbon in fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, *156* (2), 128-141; (b) Lin, C.; Wang, T.; Ye, F.; Fang, Y.; Wang, X., Effects of microporous layer preparation on the performance of a direct methanol fuel cell. *Electrochemistry*

- Communications* **2008**, *10* (2), 255-258; (c) Gadiou, R.; Saadallah, S.-E.; Piquero, T.; David, P.; Parmentier, J.; Vix-Guterl, C., The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79* (1), 121-128.
181. (a) Kim, S.; Park, S.-J., Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (9), 3013-3021; (b) Lizcano-Valbuena, W. H.; Paganin, V. A.; Gonzalez, E. R., Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt · Ru/C catalysts. *Electrochim. Acta* **2002**, *47* (22-23), 3715-3722.
182. (a) Steigerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Cliffler, D. E.; Lukehart, C., A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (34), 8097-8101; (b) Li, L.; Wu, G.; Xu, B.-Q., Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids. *Carbon* **2006**, *44* (14), 2973-2983.
183. Park, K. C.; Jang, I. Y.; Wongwiriyan, W.; Morimoto, S.; Kim, Y. J.; Jung, Y. C.; Toya, T.; Endo, M., Carbon-supported Pt-Ru nanoparticles prepared in glyoxylate-reduction system promoting precursor-support interaction. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (25), 5345-5354.
184. Bock, C.; Paquet, C.; Couillard, M.; Botton, G. A.; MacDougall, B. R., Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (25), 8028-8037.
185. Jusys, Z.; Kaiser, J.; Behm, R. J., Methanol Electrooxidation over Pt/C Fuel Cell Catalysts: Dependence of Product Yields on Catalyst Loading. *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6759-6769.
186. Iwasita, T.; Vielstich, W., On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *201* (2), 403-408.
187. Jeong, K.-J.; Miesse, C. M.; Choi, J.-H.; Lee, J.; Han, J.; Yoon, S. P.; Nam, S. W.; Lim, T.-H.; Lee, T. G., Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *168* (1), 119-125.
188. Ji, X.; Lee, K. T.; Holden, R.; Zhang, L.; Zhang, J.; Botton, G. A.; Couillard, M.; Nazar, L. F., Nanocrystalline intermetallics on mesoporous carbon for direct formic acid fuel cell anodes. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (4), 286-293.
189. Baranova, E. A.; Miles, N.; Mercier, P. H.; Le Page, Y.; Patarachao, B., Formic acid electro-oxidation on carbon supported Pd_xPt_{1-x} nanoparticles synthesized via modified polyol method. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (27), 8182-8188.
190. Ohashi, M.; Beard, K. D.; Ma, S.; Blom, D. A.; St-Pierre, J.; Van Zee, J. W.; Monnier, J. R., Electrochemical and structural characterization of carbon-supported Pt-Pd bimetallic electrocatalysts prepared by electroless deposition. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (24), 7376-7384.
191. Feng, L.; Si, F.; Yao, S.; Cai, W.; Xing, W.; Liu, C., Effect of deposition sequences on electrocatalytic properties of PtPd/C catalysts for formic acid electrooxidation. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (8), 772-775.
192. Capon, A.; Parsons, R., The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part 4. Platinum + palladium alloys. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *65* (1), 285-305.
193. Jovanović, V. M.; Tripković, D.; Tripković, A.; Kowal, A.; Stoch, J., Oxidation of formic acid on platinum electrodeposited on polished and oxidized glassy carbon. *Electrochemistry Communications* **2005**, *7* (10), 1039-1044.

194. Feng, L.; Yan, L.; Cui, Z.; Liu, C.; Xing, W., High activity of Pd–WO₃/C catalyst as anodic catalyst for direct formic acid fuel cell. *J. Power Sources* **2011**, *196* (5), 2469-2474.
195. Bai, Z.; Yang, L.; Zhang, J.; Li, L.; Lv, J.; Hu, C.; Zhou, J., Solvothermal synthesis and characterization of Pd–Rh alloy hollow nanosphere catalysts for formic acid oxidation. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (10), 919-922.
196. Baena-Moncada, A. M.; Morales, G. M.; Barbero, C.; Planes, G. A.; Florez-Montaño, J.; Pastor, E., Formic Acid Oxidation over Hierarchical Porous Carbon Containing PtPd Catalysts. *Catalysts* **2013**, *3* (4), 902-913.
197. Maiyalagan, T.; Nassr, A. B. A.; Alaje, T. O.; Bron, M.; Scott, K., Three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (CMK-8) as highly efficient stable Pd electro-catalyst support for formic acid oxidation. *J. Power Sources* **2012**, *211*, 147-153.
198. Liu, B.; Li, H.; Die, L.; Zhang, X.; Fan, Z.; Chen, J., Carbon nanotubes supported PtPd hollow nanospheres for formic acid electrooxidation. *J. Power Sources* **2009**, *186* (1), 62-66.
199. Yu, X.; Pickup, P. G., Deactivation/reactivation of a Pd/C catalyst in a direct formic acid fuel cell (DFAFC): Use of array membrane electrode assemblies. *J. Power Sources* **2009**, *187* (2), 493-499.
200. Savadogo, O.; Lee, K.; Oishi, K.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K. I., New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (2), 105-109.
201. Pandey, R. K.; Lakshminarayanan, V., Electro-Oxidation of Formic Acid, Methanol, and Ethanol on Electrodeposited Pd-Polyaniline Nanofiber Films in Acidic and Alkaline Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (52), 21596-21603.