

Licenciatura en Bioquímica

Facultad de Ciencias

Universidad de la República



# DESARROLLO DE CATALIZADORES DE PtMoW ALTAMENTE EFICIENTES PARA CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL

Tesina de Grado

Bachiller: Alejandro Rodríguez Ramírez

Tutor: Dr. Fernando Zinola

Co-tutora: MSc. Erika Teliz

Laboratorio de Electroquímica Fundamental

Facultad de Ciencias

## AGRADECIMIENTOS

*A Fernando y Erika, por darme la oportunidad, el respaldo y el conocimiento necesarios para realizar esta tesis.*

*A mis padres, Alicia y Gustavo, a Adriana, Victoria y Lucas por el apoyo constante en la vida en general y particularmente, en esta carrera.*

*A toda mi familia, por estar siempre pendientes de todos los cursos, parciales, y exámenes de estos años.*

*A los amigos que me han acompañado a lo largo de este camino, dentro y fuera de la facultad, por todo el apoyo, cariño y confianza de siempre.*

*A los compañeros del Laboratorio de Electroquímica Fundamental y del Núcleo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica.*

*A todos, muchas gracias.*

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Estructura</b> .....	<b>6</b>
PEMFC.....	6
DMFC.....	7
<b>1.2 Aplicaciones</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3 Estudio de la reacción de oxidación del metanol</b> .....	<b>13</b>
<b>1.4 Oxidación de monóxido de carbono adsorbido</b> .....	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 Objetivo general</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>22</b>
2.2.1 Estudio de la deposición de molibdeno y tungsteno.....	22
2.2.2 Caracterización electroquímica de los electrodos.....	22
2.2.3 Determinación del área efectiva.....	22
2.2.4 Evaluación de la actividad catalítica.....	22
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1. Electrodos</b> .....	<b>23</b>
3.1.1. Preparación.....	23
3.1.2. Activación catódica.....	23
3.1.3. Caracterización electroquímica de los electrodos.....	25
Fenómenos de adsorción.....	26
3.1.4. Estudio de la actividad catalítica frente a la oxidación de metanol.....	29
3.1.5. Estudio de actividad catalítica frente a oxidación de metanol bajo control continuo de potencial.....	31
<b>3.2. Técnicas electroquímicas</b>	
3.2.1. Voltametría cíclica.....	32
<i>Procesos reversibles difusionales: ecuación de Randles</i>	
<i>Sevcik</i> .....	35
<i>Procesos irreversibles difusionales</i> .....	35
<i>Sistemas con especies adsorbidas</i> .....	36
-Reacción reversible.....	36
-Reacción irreversible.....	37
3.2.2. Cronoamperometría.....	38

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1. Depósito de molibdeno y tungsteno</b> .....	<b>40</b>
4.1.1. Determinación de área efectiva mediante <i>stripping</i> anódico de CO.....	43
4.1.2. Perfiles voltamétricos.....	45
4.1.3. Estudio de isothermas de adsorción.....	48
<b>4.2. Activación de catalizadores mediante tratamiento catódico</b> .....	<b>48</b>
4.2.1. Determinación de área efectiva por deconvolución de picos de desorción de hidrógeno.....	50
4.2.2. Perfiles voltamétricos.....	51
4.2.3. Estudio de isothermas de adsorción.....	53
<b>4.3. Efectos del aumento de la concentración de molibdeno en la preparación de catalizadores</b> .....	<b>53</b>
4.3.1. Perfiles voltamétricos.....	54
<b>4.4. Estudio de la actividad electrocatalítica</b> .....	<b>56</b>
4.4.1. Estudio bajo control continuo de potencial.....	63
<b>5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b> .....	<b>68</b>
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>71</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan la generación de energía limpia y eficiente, las celdas de combustible han cobrado una creciente importancia en los últimos años. Esto se debe mayormente a sus diversas ventajas y potenciales aplicaciones en el sector doméstico, transporte urbano y pesado y a nivel industrial para celdas de alta potencia. Los principios básicos de su funcionamiento fueron demostrados por primera vez en la primera mitad del siglo XIX por Sir William Grove en Gales, pero no fue hasta la segunda mitad del siglo XX que estas celdas de combustible experimentaron avances tecnológicos redituables. Gracias a las investigaciones para su uso como fuente de energía en programas espaciales tripulados (Programas NASA Apollo y Gemini) se produjo un desarrollo que si bien fue sustancial, no parecía suficiente para su uso comercial en mediano porte. Este panorama cambió en gran medida durante los últimos años del siglo XX y principios del siglo XXI, cuando las preocupaciones acerca del impacto de las emisiones de gases sobre el medio ambiente comenzaron a ocupar un rol fundamental en el desarrollo, principalmente automotriz e industrial. Para estas áreas, la promesa de conversión de energía libre de emisiones (principalmente, libre de CO<sub>2</sub>) y de alta eficiencia de las celdas de combustible constituye un estímulo suficiente para su desarrollo, lo cual se traduce en un elevado número de publicaciones y avances técnicos.[1]

Las celdas de combustible, en una definición muy básica, son dispositivos que permiten la conversión de energía química en energía eléctrica de manera altamente eficiente, mediante dos reacciones electroquímicas: una de reducción (preferentemente del oxígeno) y una de oxidación. Es decir, estas celdas permiten que parte de la energía química contenida en los reactivos, diferentes para cada tipo de celda, sea transformada en energía eléctrica y se generen productos de desecho en el proceso. Si bien este principio es el que rige en las celdas, existen limitaciones y problemas en cuanto a su implementación; es por ello que las celdas de combustible no han alcanzado un valor comercial que permita la expansión de su uso.

Dentro de las celdas de combustible es posible distinguir diferentes familias, dependiendo del criterio de clasificación. Desde un punto de vista práctico, pueden distinguirse celdas de combustible de baja y alta temperatura (LTFCs y HTFCs respectivamente); en el primer grupo se ubican las celdas directas de metanol (DMFCs) estudiadas en este trabajo, así como las celdas de electrolitos ácidos y alcalinos (ACFC y AFC respectivamente) y las celdas de membrana de intercambio de protones (PEMFCs).[1]

A pesar de esta versatilidad, las celdas de combustible presentan una estructura general optimizada para la solución de problemas comunes a todas, con alteraciones orientadas a la solución de inconvenientes particulares de cada clase. A continuación, se tratará esta estructura y la de ciertos tipos de celda de interés para este trabajo.

## 1.1 Estructura

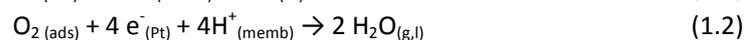
De manera general, una celda de combustible, al igual que una pila galvánica, está formada por dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito que impide el pasaje de electrones y conectados mediante un circuito externo. Los electrodos constituyen la superficie sobre la cual ocurren las reacciones de reducción (en el cátodo) y de oxidación (en el ánodo), mientras que el electrolito permite el pasaje de iones de un electrodo a otro. La disposición espacial de estos componentes en la celda debe asegurar dos condiciones: una gran área de contacto entre los reactivos y los electrodos, dado que la reacción ocurre solamente en la superficie de los mismos, y una distancia pequeña entre los electrodos, para disminuir la resistencia eléctrica asociada al pasaje de reactivos de un electrodo a otro, a través del electrolito. Esta distancia se ha podido minimizar al usar como electrolito sólido a la membrana de intercambio protónico.

La naturaleza y disposición de estos componentes varía de acuerdo al tipo de celda de combustible, ya que cada celda presenta problemas propios que deben solucionarse si se busca un rendimiento aceptable.

### PEMFC

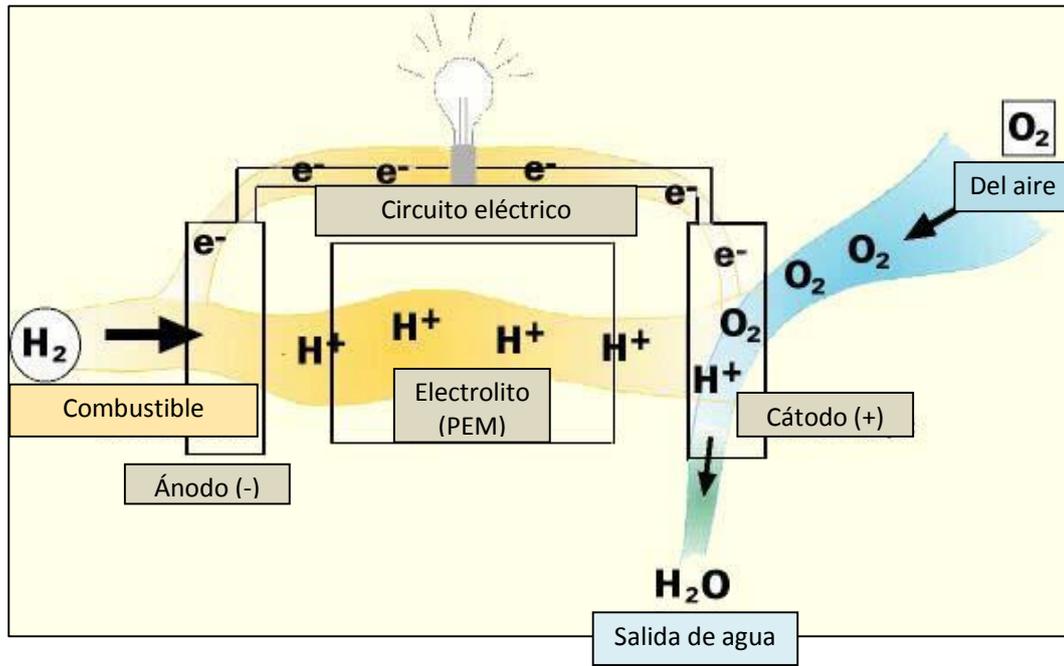
En estas celdas, el electrolito es un polímero conductor de iones a cuyos lados se colocan el cátodo y el ánodo. Según este arreglo, entonces, los electrodos y el electrolito pueden considerarse un único elemento, denominado "*Membrane Electrode Assembly*" (MEA). Para obtener intensidades de corriente considerables se suelen utilizar arreglos de varias celdas conectadas en serie y/o en paralelo, denominados "*stacks*". Este tipo de dispositivos cumple dos funciones: eléctricamente permite el aumento de la potencia entregada y por otro lado el suministro de reactivos compartimentado para evitar problemas de fugas o conexiones fallidas. Para optimizar la conducción entre una celda y la siguiente se utilizan placas bipolares, que están en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la siguiente en toda su superficie, permitiendo el pasaje de electrones a través de la misma. A su vez, estas placas permiten el pasaje de gases necesarios para el funcionamiento de la celda, ya que son los reactivos químicos por excelencia.[1]

La operación básica de estas celdas es la misma que para las celdas ACFC. Por un lado, ocurre la oxidación de hidrógeno a protones según la reacción (1.1), sobre la superficie del ánodo. Por otro lado, sobre la superficie del cátodo se da la reducción del oxígeno a agua, según la reacción (1.2). Para el funcionamiento del sistema, los electrones y protones consumidos en la reacción (1.2) deben ser necesariamente los generados en la reacción (1.1); sin embargo, los electrones deben llegar desde el ánodo al cátodo a través de los conductores del circuito, pero los protones deben atravesar la membrana polimérica. Así, el ion intercambiado por esta membrana es el  $H^+$ .



Si se combinan estas dos reacciones electroquímicas individuales, se puede observar que la reacción química global a partir de la que se obtiene energía en estas celdas es la inversa de la electrólisis del agua (1.3). La generación de energía a partir de esta reacción fue el descubrimiento inicial en el área de las celdas de combustible, por lo que este tipo de celdas es la más estudiada.[1]

En la figura 1.1 se presenta un esquema del funcionamiento de este tipo de celdas.



**Figura 1.1** -Esquema de funcionamiento de una celda de hidrógeno/aire según se explicó anteriormente.

### DMFC

Estas celdas tienen un funcionamiento similar a las de hidrógeno, salvo que utilizan metanol como combustible en el ánodo. Este se oxida a dióxido de carbono mediante la reacción (1.4):



En el cátodo, mientras tanto, ocurre la reacción de reducción (1.2). Una de las ventajas del uso de metanol como combustible es el rendimiento energético: mientras que la reacción con H<sub>2</sub> como combustible rinde -225,3 kJ/mol a un potencial reversible de 1,229 V, la reacción con metanol rinde -698,2 kJ/mol a un potencial de 1,180 V.

Al comparar celdas, uno de los parámetros utilizados generalmente es la eficiencia energética termodinámica, que se define como

$$\text{Eficiencia máxima} = \text{Energía libre/Entalpía} = \Delta G/\Delta H \quad (1.5)$$

A su vez, el potencial reversible E se puede determinar a temperatura y presión constante, según la expresión de Gibbs - Helmholtz:

$$\Delta G = - n F E \quad (1.6)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción global y F es la constante de Faraday,  $F = 96486,7 \text{ C/mol}$ .

Sin embargo, estas ecuaciones muestran únicamente los efectos termodinámicos, mientras que la celda está gobernada por la cinética electroquímica (electrónica) de los procesos. Esto implica que el potencial de operación ( $V_o$ ) no sea constante durante el funcionamiento de la celda, ya que dependerá de la intensidad de corriente producida, y además sea diferente del valor teórico (E). Así, la eficiencia de potencial se podrá definir como:

$$\text{Eficiencia de potencial} = V_o/E \quad (1.7)$$

Esta variación del potencial se debe a características propias de la celda (estructura, naturaleza del electrolito y los electrodos), caída óhmica debida al pasaje de una corriente iónica a través del electrolito y electrónica por los electrodos, sobrepotenciales de transferencia de electrones en ambos electrodos durante las reacciones (también llamados "de activación") y sobrepotencial de transporte de masa, debido al movimiento de los reactivos hacia los electrodos y de los productos desde los mismos.

En Electroquímica, estos sobrepotenciales se definen como los procesos irreversibles que provocan el apartamiento del potencial de su valor en condiciones de reversibilidad,  $E_{(j=0)}$ . Por lo tanto:

$$\eta (j) = V(j) - E_{(j=0)} \quad (1.8)$$

Como puede observarse, el sobrepotencial ( $\eta$ ) es una función de la densidad de corriente que circula, (j). Dependiendo del origen que tenga la irreversibilidad del proceso, se pueden distinguir diferentes tipos de sobrepotenciales.

El sobrepotencial de transferencia de carga surge de la resistencia a la circulación de los electrones liberados (oxidación) o capturados (reducción), por lo que está presente en cualquier reacción electroquímica. Este sobrepotencial depende de la densidad de corriente según la ecuación de Butler-Volmer, que en forma general puede escribirse:

$$j = j_o \left\{ e^{\frac{\bar{\alpha} F \eta}{RT}} - e^{\frac{\bar{\alpha} F \eta}{RT}} \right\} \quad (1.9a)$$

Donde F es la constante de Faraday, R la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J/mol K}$ ), T la temperatura en K y los coeficientes  $\overleftarrow{\alpha}$  y  $\overrightarrow{\alpha}$  son los de transferencia de carga electrónica para el proceso de oxidación y reducción, respectivamente. Esta ecuación es válida para una reacción electrónica total de varios pasos de transferencia monoelectrónica. En el caso que ocurra un único paso con transferencia de n electrones, la ecuación generalizada (1.9a) se reduce a la ecuación simple:

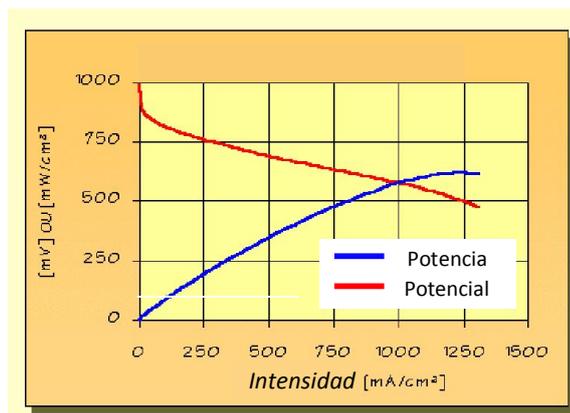
$$j = j_o \left\{ e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - e^{-\beta nF\eta/RT} \right\} \quad (1.9b)$$

En estas ecuaciones,  $j$  es la densidad de corriente al potencial de trabajo,  $j_o$  es la densidad de corriente de intercambio en condiciones de circuito abierto (que depende del tipo de reacción y el catalizador) y  $\beta$  es el factor de simetría (fracción de energía eléctrica que contribuye a la energía total de activación de la reacción).

Por otra parte, el sobrepotencial de transporte de masa surge cuando estos fenómenos resultan más importantes que los de carga, provocando una diferencia considerable entre la concentración de reactivos o productos sobre la superficie del electrodo y el seno del electrolito. Si bien los mecanismos de transporte pueden ser diversos (difusión pura, migración, convección natural o forzada, etc.) se ha demostrado que para todos ellos existe una densidad de corriente máxima posible, conocida como densidad de corriente límite ( $j_{lim}$ ). En estos casos, la ecuación de Butler-Volmer se modifica a:

$$j = j_o \left\{ \left( 1 - \frac{j}{j_{lim,an}} \right) e^{\alpha F\eta/RT} - \left( 1 - \frac{j}{j_{lim,cat}} \right) e^{-\alpha F\eta/RT} \right\} \quad (1.10)$$

En base a esta ecuación, la curva para la caída de eficiencia de la celda será:



**Figura 1.2** - Esquema de la caída de potencial (rojo) e incremento de potencia (azul) en función de la densidad de corriente para una celda hipotética de metanol/aire. En el diagrama no se llega a apreciar la corriente límite.

La ecuación modificada de Butler-Volmer prevé dos corrientes límite,  $j_{lim}$ , una para la reacción de oxidación y otra para la reacción de reducción. Independientemente del método de transporte la  $j_{lim}$  se puede calcular como:

$$j_{lim} = \frac{ZFDC^o}{\delta} \quad (1.11)$$

Donde  $Z$  es el estado de oxidación de la partícula que se transporta,  $C^o$  es la concentración de la misma en el seno del electrolito,  $D$  es el coeficiente efectivo de difusión y  $\delta$  es el espesor de la capa de transporte.

Si bien las definiciones se basan en el transporte por difusión por ser el mecanismo de transporte más habitual, en las celdas electrolíticas o galvánicas también ocurre migración por estar involucradas partículas cargadas. Para ello, se obtienen relaciones mixtas difusión-migratorias a partir de las leyes de flujo de Nernst-Planck. Así surge el coeficiente de migración o *movilidad efectiva*, que para soluciones diluidas se rige por la ecuación de Nernst-Einstein ( $D_i = u_i RT / z_i F$ ). En el caso de condiciones de difusión convectiva como en celdas de combustible, existen ecuaciones que vinculan las magnitudes anteriores con características propias del transporte mixto. En estos casos importa además la geometría de los electrodos.

Incluso, en muchos casos existen mecanismos de control por transferencia de materia triples, con difusión, convección y migración de orígenes diversos (gradientes térmicos, de densidad, etc.) por lo que en esos casos se desarrollan fórmulas propias con soluciones numéricas.

Siguiendo con el estudio cinético, la densidad de corriente es una magnitud análoga a la velocidad de reacción:

$$j = nFv = i/A \quad (1.12)$$

Por lo que medir una corriente es análogo a medir una velocidad para un proceso. Aun cuando el proceso no sea electroquímico, al tener asociadas partículas cargadas su movimiento origina corrientes eléctricas.

Si bien la eficiencia de la celda queda definida por la electródica de las reacciones (reducción de oxígeno y oxidación del combustible), el avance de la reacción depende de que los intermediarios no detengan los procesos, es decir, no bloqueen las reacciones. Este es un problema de suma importancia en las celdas DMFC, ya que durante la oxidación de metanol se generan intermediarios fuertemente adsorbidos (principalmente CO) que actúan como *veneno catalítico*, cubriendo los sitios activos del catalizador (generalmente de platino) mediante un proceso de adsorción irreversible. Es debido a este inconveniente que la investigación está orientada hacia el desarrollo de nuevos catalizadores resistentes al envenenamiento, utilizando aleaciones metálicas que tienen platino como base. En estas aleaciones se busca agregar metales (Ru, Mo, W, V, Sn) que provean mecanismos de eliminación del veneno catalítico a menores potenciales, como ser la modificación de la estructura electrónica del electrodo o la adsorción de grupos necesarios para la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>. [2-7] Además, estas aleaciones suelen tener una alta rugosidad y por lo tanto una mayor área efectiva, lo que permite observar efectos de mayor magnitud. Otra ventaja es el descenso en la carga de platino en los catalizadores, dado que este tiene un costo elevado, si bien no constituye el principal costo de la celda.

## 1.2 Aplicaciones

Las aplicaciones actuales y potenciales que encuentran estas celdas son variadas gracias a su versatilidad. Las celdas de combustible son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos, como por ejemplo naves espaciales (como en las misiones espaciales Apollo), estaciones meteorológicas alejadas, parques grandes, localizaciones rurales y en ciertos usos militares. Un sistema con celda de combustible que funciona con hidrógeno puede ser

compacto, ligero, silencioso y no tiene piezas móviles importantes, lo que también las propone como una posible alternativa a los motores de combustión en vehículos personales.

Otra aplicación extendida hoy en día es la de cogeneración, en la cual se generan de manera combinada calor y electricidad. Estos sistemas, utilizados en viviendas, edificios y fábricas, permiten generar energía eléctrica de manera constante y calentar aire o agua gracias al calor que desprende, con eficiencias altas en comparación a otros sistemas.[8]

En el estado de Washington, por ejemplo, la compañía Stuart Island Energy Initiative ha construido un sistema completo en el cual los paneles solares generan la corriente para hacer funcionar varios electrolizadores que producen hidrógeno. Dicho hidrógeno se almacena y se utiliza para hacer funcionar una celda de combustible de hidrógeno de 48 V ReliOn que proporciona suficiente energía eléctrica para fines residenciales.

Además, la aplicación en vehículos personales y colectivos ya ha demostrado buenos resultados. En abril de 2003 se inauguró en Reykjavík, Islandia, la primera estación de reabastecimiento de hidrógeno como combustible. Esta estación aún hoy abastece a tres autobuses construidos por DaimlerChrysler y que prestan servicio en la red de transporte público de Reykjavík, donde vive más de la mitad de la población islandesa. Para evitar problemas vinculados al transporte de hidrógeno, la estación lo produce mediante una unidad electrolizadora (fabricada por Norsk Hydro) y no necesita ser abastecida externamente. Este país, a su vez, se ha comprometido a sustituir el 100% de su flota pesquera por barcos que utilicen las celdas de combustible como fuente de energía secundaria en 2015, para luego ser la fuente primaria.

Si bien todavía no se producen autos propulsados por celdas de combustible en masa, se espera que estos lleguen al mercado para 2015. Aun así, varios prototipos han sido presentados desde 2009 hasta la fecha con buenos resultados. Ejemplo de ellos son el Honda FCX Clarity y el Toyota FCV (figuras 1.3 y 1.4).



**Figura1.3-** Modelo Honda FCX Clarity en una de las exposiciones del Salón del Automóvil.

Recientemente, a comienzos de 2015, la empresa china Qingdao Sifang Co. presentó el primer tranvía eléctrico enteramente alimentado por celdas de combustible de hidrógeno a bordo, que llega a velocidades de hasta 70 km/h y alcanza a cubrir un recorrido de 100 km sin necesidad de recargar combustible; este tranvía es capaz de transportar a 380 pasajeros y la recarga total de combustible se realiza en tan sólo tres minutos.

Por su parte, las celdas DMFC poseen una serie de ventajas que las ubican no sólo como una posible fuente de energía para vehículos, sino también para dispositivos móviles o incluso como generadores eléctricos a mayor escala.

En el marco del Protocolo de Kioto, en Japón se han sustituido turbinas de 1.5 MW que funcionaban con carbón por celdas de metanol. Por otro lado, en Dakota del Norte (Estados Unidos) y bajo el mismo Protocolo se han sustituido el 50 % de las turbinas accionadas por carbón por celdas de combustible.



**Figura1.4**-Coche Toyota FCV, propuesto para salir al mercado en 2015.



**Figura 1.5** - El sistema de la celda de combustible está ubicado dentro de una torre de comunicaciones y alcanza una eficiencia del 50%.

En el año 1960, cuando se inició el desarrollo de celdas de combustible para su uso en misiones espaciales, su costo era extremadamente alto principalmente porque los electrodos estaban totalmente constituidos por platino. En las siguientes décadas del siglo XX se desarrollaron catalizadores porosos soportados en carbono, lo cual aumenta varias veces el área efectiva de los mismos y disminuye su costo de desarrollo. Este ha disminuido aún más gracias al desarrollo de nuevos diseños de placas bipolares, polímeros para el electrolito y catalizadores de aleaciones resistentes al envenenamiento.

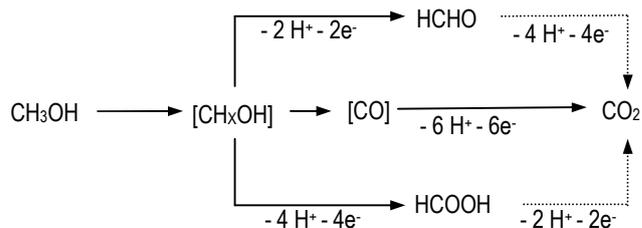
Otra aplicación de las celdas de combustible es la generación mixta distribuida, consistente en utilizar una fuente energética como la eólica o la solar, para alimentar la demanda. Estas fuentes no son constantes: en ocasiones existen excedentes energéticos y en otras la energía generada no es suficiente. Estos excedentes pueden aprovecharse acumulando la energía mediante un vector energético: el hidrógeno generado por electrólisis el agua (con consumo del excedente de energía) puede ser almacenado a presión y luego utilizado como combustible en celdas cuando la fuente primaria no puede abarcar los requerimientos energéticos. Adicionalmente la celda de combustible genera calor en su funcionamiento, el cual puede ser aprovechado como calefacción en cogeneración.

A pesar de ello, los problemas de almacenamiento aún existen y el metanol sigue resultando un combustible alternativo conveniente para su uso en celdas de generación de potencias bajas y medias.

### 1.3 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL METANOL

La electro-oxidación de metanol en medio ácido es objeto de estudio de un gran número de trabajos por medio de diversos métodos, por lo que resulta difícil sistematizar y comparar la información obtenida en las diferentes condiciones experimentales utilizadas por cada investigador. A pesar de ello, el común denominador de estas investigaciones es el uso de platino como catalizador, ya que su facilidad para romper el enlace C-H favorece en gran medida la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas como metanol, formaldehído o ácido fórmico. A su vez, se ha estudiado el uso de platino como catalizador de la oxidación de alcoholes de cadena más larga, pero su capacidad para romper enlaces C-C es baja y deriva en la formación de subproductos como aldehídos y ácidos. Si bien esto afecta el rendimiento de la celda, el principal problema en todos los casos es la formación de monóxido de carbono como intermediario fuertemente adsorbido, que como ya se mencionó actúa como *veneno catalítico* bloqueando la superficie del electrodo.

En la figura 1.6 se presenta un esquema de la reacción de oxidación de metanol sobre platino mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, que implica la presencia de dos co-adsorbatos y la desorción final del producto.



**Figura 1.6**-Esquema de la oxidación de metanol sobre superficies de Pt [9]

La oxidación de metanol puede ocurrir por un mecanismo de pasos en serie o a través de reacciones en paralelo.[9 -11] La mayoría de los mecanismos propuestos [12, 13] plantean la deshidrogenación secuencial de la molécula de metanol, a través de especies adsorbidas en la superficie por el átomo de C, con  $[CO]_{ads}$  como último intermediario adsorbido, finalmente oxidado por especies oxigenadas (agua u OH) a  $CO_2$ . Un esquema propuesto para esta reacción directa vía monóxido de carbono se presenta en la figura1.7.



**Figura 1.7**- Mecanismo de oxidación de metanol con intermediario de monóxido de carbono. X representa un enlace C-Pt.

Este mecanismo también fue sugerido por Bagotski *et al.*[14] y propone que el intermediario adsorbido es coordinado con tres sitios activos de platino, por lo que se requiere de varios sitios libres vecinos para la oxidación. Además sugiere que la oxidación del  $[COH]_{ads}$  es el paso determinante de la velocidad. En varias publicaciones se ha demostrado por técnicas espectroscópicas la presencia de monóxido de carbono y de especies hidrogenadas fuertemente adsorbidas sobre la superficie [15 - 17], lo que apoya el mecanismo anterior.

Según este mecanismo, se espera que la primera especie formada sea hidroximetilo o el correspondiente compuesto adsorbido por el carbono, pero aún no se ha demostrado. En cambio sí se han obtenido evidencias de la formación de  $[COH]_{ads}$ ,  $[CO]_{ads}$  y otras especies adsorbidas conteniendo H mediante la técnica de infrarrojo in situ.

En 1963, experimentos realizados por Schlatter evidenciaron la presencia de formaldehído, ácido fórmico y metilformiato durante la oxidación de metanol a potencial controlado.[18]A partir de ello, Breiter sugirió en 1967 un mecanismo de reacción paralelo para la oxidación de metanol, según el cual se generarían seis electrones. [19] A su vez, algunas teorías indican que la molécula de metanol podría adsorberse por el átomo de oxígeno, en un sitio *on-top* a través del par solitario del orbital principal, para reaccionar mediante un mecanismo de Eley-Rideal con especies débilmente adsorbidas o en solución.[20]

Recientemente, a partir de técnicas de *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier* (FTIR según su sigla en inglés) se demostró la formación de metilformiato [9]. Este y otros estudios demuestran que la oxidación de metanol involucra, simultáneamente, la reacción

directa de metanol a dióxido de carbono y la formación de dióxido de carbono a través de intermediarios como el formaldehído y el ácido fórmico.[21]

También se encontró que los intermediarios solubles (formaldehído y ácido fórmico) pueden difundir hacia el seno de la solución, además de continuar su oxidación hasta formar dióxido de carbono.[9]

Ota *et al.*[21] publicaron en 1984 resultados que apoyan lo antes mencionado, usando electrodos de Pt policristalino de alta área superficial para varias concentraciones de metanol y tiempos prolongados de reacción. [21]Se halló que la concentración de formaldehído y ácido fórmico en la solución aumentaba con el tiempo de reacción, alcanzando un máximo a partir del cual permanecían constantes. Esta concentración se mantenía constante ya que al llegar a este valor, se generaba un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la solución tal que estas especies eran transportadas por difusión hacia la superficie del electrodo, donde eran oxidadas a dióxido de carbono. Por lo tanto, la concentración límite alcanzada era producto de un equilibrio entre las velocidades de producción y los mecanismos de difusión opuestos a este flujo.

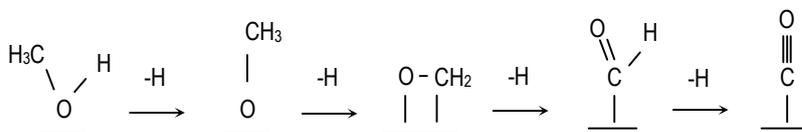
Estudios similares fueron realizados posteriormente con electrodos lisos (sin rugosidad) y tiempos cortos de electrólisis.[22-25] En estos casos, la determinación de la concentración de formaldehído y ácido fórmico requería de métodos de análisis muy sensibles, dadas las bajas concentraciones de las especies producidas. En este escenario se encontró que la cromatografía líquida parecía ser la técnica más apropiada porque permitía cuantificar simultáneamente el formaldehído y el ácido fórmico.

Aunque el mecanismo de la oxidación de metanol mediante deshidrogenación sucesiva es ampliamente aceptado, aún existen algunos aspectos que no se han aclarado. Experimentos realizados en *Ultra Alto Vacío* (UHV, por su sigla en inglés) para la adsorción de metanol en metales del grupo VIII y IIB, demuestran que la quimisorción comienza por ruptura del enlace O - H ( $E_{\text{dis}} = 462.75 \text{ kJ/mol}$ ) aunque la ruptura del enlace C - H ( $E_{\text{dis}} = 414.2 \text{ kJ/mol}$ ) sería algo más favorable. Además, la formación de las especies metóxido  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{ads}}$  unidas a la superficie del metal vía el átomo de oxígeno requeriría de algunos factores de estabilización, tales como la naturaleza y la estructura de la superficie.[9]

En experimentos realizados en Pt(111) recubierto con oxígeno, utilizando la técnica de *Espectroscopia Electrónica de Baja Energía* (EELS según su sigla en inglés), se encontró que el metanol molecularmente adsorbido se transformaba en metóxido a 170 K, sin embargo en superficies *limpias*, sin recubrimiento de oxígeno, no se detectaban especies metóxido [26]. Por otro lado, se demostró que a altas temperaturas, en superficies de platino, las especies metóxido se transforman en monóxido de carbono e hidrógeno adsorbido.[27]Esto podría explicarse por las diferencias en las energías de adsorción de las especies. Se sugiere que en metales con altas energías de adsorción de CO, las especies metóxido serían inestables y se disociarían para dar  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{H}]_{\text{ads}}$ .

Estas especies metóxido también fueron observadas en superficies de Pt(110) sin recubrimiento de oxígeno (superficies limpias) en condiciones de UHV [27]. En base a ello se

propone que en estas superficies la disociación inicial del metanol se da por medio del oxígeno del grupo hidroxilo, mediante el mecanismo representado en la figura 1.8.

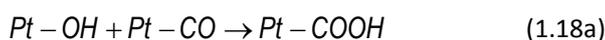
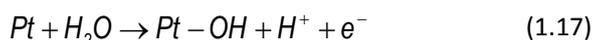
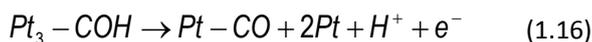
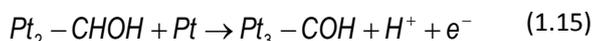
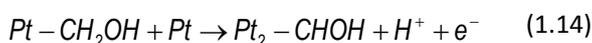
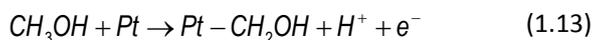


**Figura 1.8-** Mecanismo de oxidación de metanol en superficies de Pt(110) y Pt(111) cubierta con oxígeno, en condiciones de *UHV*.

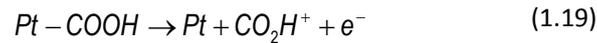
Estudios basados en técnicas de *Espectroscopía Raman (RS)* según su sigla en inglés muestran la presencia de las especies adsorbidas  $[\text{COH}]_{\text{ads}}$ ,  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y [especies conteniendo H] $_{\text{ads}}$ . Si bien no se puede profundizar sobre las primeras especies formadas, desde el punto de vista teórico se propone que la formación de  $[\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{ads}}$  sobre platino es más favorable termodinámicamente que la de metóxido hasta potenciales en el entorno de 500 – 600mV. Estas especies no han podido ser identificadas espectroscópicamente por limitaciones técnicas, ya que su determinación se ve dificultada por la presencia de bandas características del agua, especies reactivas, iones y productos de reacción.

En el espectro de *EELS* la transformación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{ads}}$  está caracterizada por la desaparición de la banda de estiramiento del OH y la presencia de una señal a  $370\text{ cm}^{-1}$  debida al enlace O-metal, además de las bandas conocidas del estiramiento C-H a  $2910\text{ cm}^{-1}$ , la deformación del  $\text{CH}_3$  a  $1431\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento de CO a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro electroquímico, las bandas de C-H se solapan con las correspondientes al metanol y la región de frecuencia donde aparece el estiramiento del enlace del oxígeno con el metal, no es accesible en la mayoría de las condiciones y equipos utilizados. Dadas estas limitaciones, la formación de especies metóxido en el primer paso de la adsorción de metanol no puede descartarse completamente por debajo de 500 – 600mV.

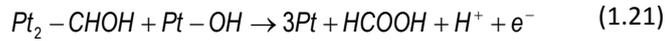
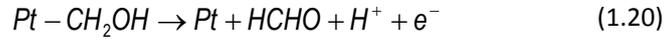
Sin embargo, Hamnett [28] propone otro mecanismo de reacción, similar al propuesto por Bagotski *et al.* [14], donde la adsorción de metanol en la superficie de platino ocurre a través de la remoción sucesiva de los átomos de H, comenzando por el grupo metilo según:



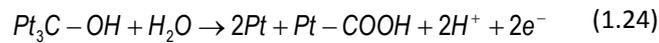
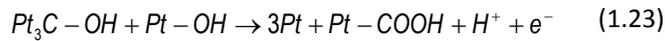
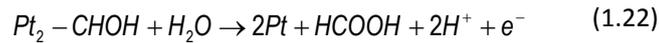
O



Otras reacciones que también se sugieren son:



O



Resultados experimentales confirman el mecanismo propuesto por Hamnett. En la región de bajos potenciales, cuando la concentración de metanol es alta, la principal especie es el  $[CO]_{ads}$  linealmente adsorbido, aunque también se ha detectado CO adsorbido en forma de puente (mediante dos enlaces) y se cree que las diferencias de energía entre las formas de adsorción lineal, doble o triple son pequeñas. Esto se debe a la alta movilidad del  $[CO]_{ads}$ , facilitada por la fuerza de la adsorción (menor a la de un enlace covalente) y es la base de la formación del *veneno catalítico*, constituido por el CO unido mediante más de una enlace. Las diferentes especies adsorbidas se pueden identificar mediante *FTIRS* (*FTIR in situ*).

Se puede obtener información complementaria mediante el uso de marcadores isotópicos, gracias a los cuales se han obtenido resultados que apoyan el mecanismo de oxidación de las especies adsorbidas por medio de moléculas de agua co-adsorbidas. Además, se observó que por debajo de 500mV (zona de adsorción de hidrógeno) no existe formación de  $[CO]_{ads}$  ni de  $[COH]_{ads}$ . Por otra parte, se halló que al adsorberse el CO, lo hace formando islas cuya electroactividad está limitada a las moléculas más externas.

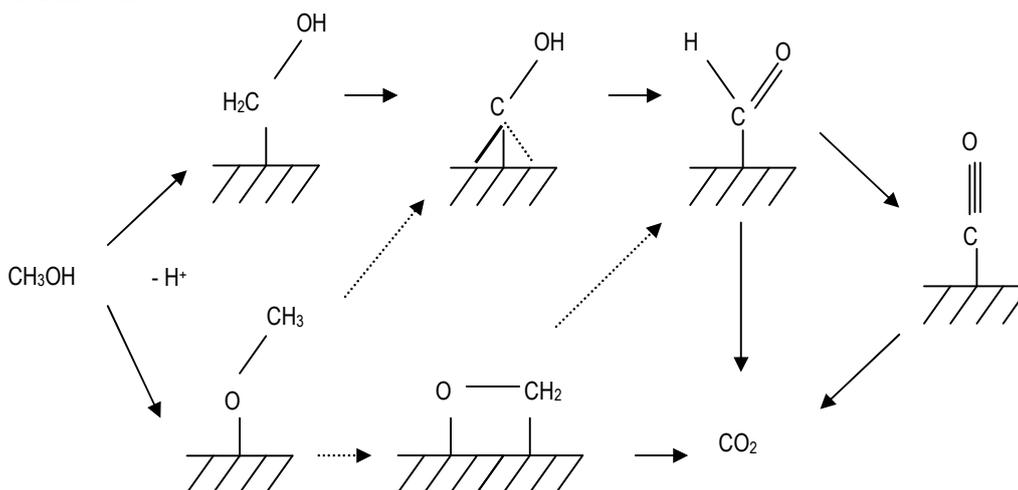
La situación es diferente para concentraciones bajas de metanol, caso en el que la especie adsorbida más favorecida es el  $Pt_3C-OH$ ; esta se oxida directamente a  $CO_2$  según se ha observado por *FTIR*. [29] En este sentido, los resultados indican que al adsorber metanol a partir de una solución 0.01 M sobre platino poroso, la relación entre las especies adsorbidas  $[CO]_{ads}$  y  $[COH]_{ads}$  es de 0.1-0.2. Además, los resultados de intercambio isotópico de CO indican que la única especie que puede ser intercambiada por el CO de la solución es el  $[CO]_{ads}$ , mediante un proceso de desorción y reemplazo. Esto podría deberse a que la formación de  $[COH]_{ads}$  implica la formación de un triple enlace que debería romperse en la desorción, con un gran gasto energético.

Análisis por FTIR y *Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica* (DEMS según su sigla en inglés) indican que las especies hidrogenadas adsorbidas son de vida corta y eventualmente son oxidadas a CO linealmente adsorbido.

El  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  reacciona luego con un donador de oxígeno como por ej.  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  siguiendo el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), como puede observarse en las reacciones (1.16) a (1.18 a y b)[28 - 32].

La morfología parece tener un papel muy importante en la actividad del platino, siendo la superficie rugosa de mayor actividad que la superficie lisa. Esto se ha asociado, en soluciones de ácido sulfúrico, a la disminución de especies  $[\text{HSO}_4^-]_{\text{ads}}$  fuertemente adsorbido y a la presencia de escalones para las primeras fases de adsorción de metanol.

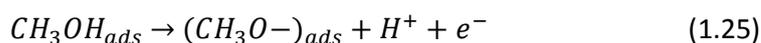
En vista de todos los resultados, se proponen dos posibilidades para el paso inicial: I) sólo se forma  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{ads}}$  en el primer paso de todos los caminos paralelos posibles, o II) se forma  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{ads}}$  y los diferentes caminos paralelos no tienen intermediarios en común. En cualquier caso, se plantea que la oxidación a HCHO y/o HCOOH involucra a la especie  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{ads}}$  en el primer paso de la disociación y no hay ningún intermediario unido al metal por el átomo de C. En el siguiente esquema se puede observar la relación entre los distintos mecanismos.



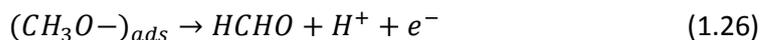
**Figura 1.9-** Esquema general de la oxidación de metanol. Líneas sólidas y punteadas representan los mecanismos demostrados y posibles, respectivamente.

Como se puede observar, el formaldehído podría ser un intermediario común a ambas vías. En la vía paralela, la formación podría comenzar a partir de una molécula de metanol adsorbida vía el oxígeno, formando especies metóxido.

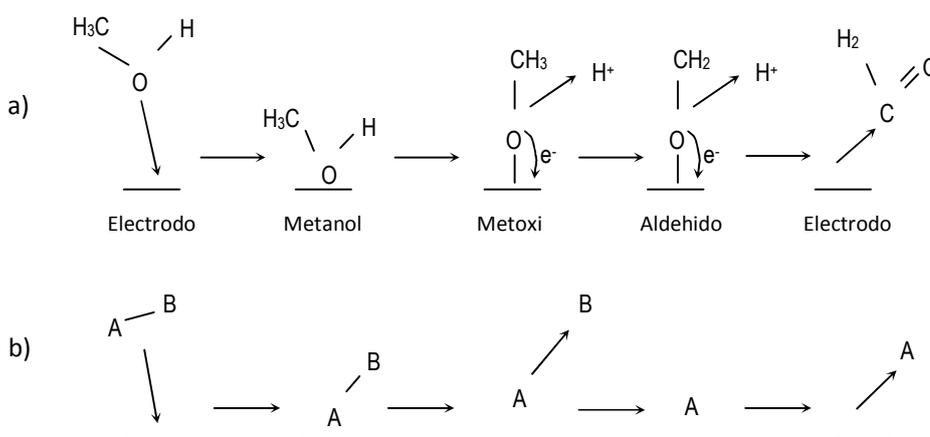
Esta reacción involucra la pérdida de un átomo de hidrógeno liberado como protón ( $\text{H}^+$ ), entregando un electrón al metal:



En el segundo paso, se elimina un segundo átomo de hidrógeno del grupo metilo de la especie metóxido adsorbida,  $[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{ads}}$ , formándose el formaldehído que luego se desorbe.



Como ya se mencionó, este mecanismo propuesto es similar al mecanismo inverso de Eley-Rideal (E-R), con la inclusión de dos pasos de disociación.[33] Se postula que el segundo átomo de hidrógeno es eliminado del grupo metilo de la especie metóxido, aunque el átomo de carbono no está directamente enlazado a la superficie, ya que esta observación fue demostrada previamente para la adsorción de etanol sobre platino.[34] En la figura 1.10 se observa la similitud de ambos mecanismos.



**Figura 1.10** - Comparación del mecanismo sugerido a) para la oxidación de metanol y b) el mecanismo inverso de Eley-Rideal que se propone usualmente.

En general se espera que en un mecanismo de L-H, la velocidad de reacción alcance un máximo y vuelva a disminuir a medida que el recubrimiento por el intermediario adsorbido aumenta. Para un mecanismo E-R, en cambio, se espera que la velocidad de reacción aumente sostenidamente con el recubrimiento.

En experimentos anteriores se estudió la velocidad de reacción para la formación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCHO}$  y  $\text{HCOOH}$  en función de la concentración de metanol, que es considerada como proporcional al recubrimiento.[21] Los resultados indican que la velocidad de reacción para la formación de  $\text{CO}_2$  pasa por un máximo, compatible con un mecanismo L-H, mientras que las velocidades de formación de  $\text{HCHO}$  y  $\text{HCOOH}$  aumentan con la concentración de metanol, correspondiente a un mecanismo E-R. En vista de estos resultados, se postula que la reacción paralela para formar  $\text{HCHO}$  ocurre vía el mecanismo de E-R con la especie metóxido como intermediaria.

Independientemente del mecanismo, se observa que la formación de intermediarios depende fuertemente de las condiciones de reacción, como concentración de metanol, tiempo de adsorción y el tipo de electrodo (composición, rugosidad, estructura, cristalinidad, etc.).

## 1.4 Oxidación de monóxido de carbono adsorbido

El paso determinante en la velocidad de electro-oxidación de metanol es la oxidación de las especies adsorbidas de CO, ya que estas inhiben ocupan los sitios activos e impiden la adsorción de nuevas especies. [35] En base a este hecho, las líneas de investigación se enfocan en encontrar mecanismos para promover la oxidación total de estos adsorbatos, o bien evitar su formación. Esto es de vital importancia para el funcionamiento de la celda de combustible, tanto de metanol como de hidrógeno, ya que el gas utilizado en esta última suele poseer cierta concentración de monóxido de carbono proveniente del reformado. En este sentido se han realizado trabajos modificando las condiciones de trabajo mediante la adición de especies oxigenadas que favorecen la oxidación, así como se han desarrollado numerosos catalizadores con metales adicionados al platino, buscando tanto promover la oxidación de los adsorbatos como inhibir su formación. [36]

Como ya se mencionó, la oxidación de estas especies monocarbonadas ocurre a través del mecanismo de L-H. Esto hace necesaria la co-adsorción de especies hidrogenadas, las cuales se forman a partir del agua (principalmente  $[OH]_{ads}$ ). [37,38] En platino policristalino, la formación de estas especies ocurre en un potencial cercano a los 700mV, el cual es levemente mayor al potencial requerido para la eliminación de las especies fuertemente adsorbidas. Es así que uno de los mecanismos propuestos para favorecer la eliminación de los adsorbatos es la modificación de la superficie de platino con uno o más metales que permitan la formación de especies oxigenadas adsorbidas a potenciales menores que 700mV. En este aspecto, los mejores resultados se han obtenido al trabajar con rutenio. [39,40]

Este mecanismo, por el cual el segundo metal aporta las especies  $[OH]_{ads}$  necesarias para la oxidación del  $[CO]_{ads}$  al primer metal, se conoce como efecto bifuncional. Este mecanismo se ha observado, entre otros, en la adición de estaño, molibdeno y tungsteno a electrodos de platino. [5,7] El otro mecanismo utilizado se conoce como efecto electrónico y se basa en la modificación de la distribución electrónica sobre la superficie del metal, gracias a la adición del segundo metal. Esta cambia las propiedades electrónicas del metal base y disminuye la fuerza de la adsorción, incluso evitando su formación. Este efecto se ha observado, por ejemplo, en combinaciones de platino con hierro. [41,42]

Además, varios estudios demuestran que la superficie del metal puede ser activada aplicando una combinación de tratamientos térmicos y catódicos, siendo posible generar superficies superactivas [43,44] que presentan actividades inusuales. Se ha observado que la entrada de los átomos de hidrógeno a la red metálica o defectos, provocan el desplazamiento de los átomos metálicos desde el seno hacia la superficie formando pequeñas partículas o nódulos y adátomos metálicos. Este comportamiento labiliza los átomos resultando en una superactivación provocando la creación de defectos superficiales. [45] La base de estos estados superactivos ha sido recientemente discutida en relación a su importancia en electrocatálisis. [43,44] El rol de estos átomos activos y de sus productos de oxidación se describe detalladamente en artículos de Burke *et al.* [46]

Dado que la reacción de electroadsorción de oxígeno desde el agua comienza levemente por encima de 400mV [47,48], algunos autores sugieren [49] que la oxidación de la pre-monocapa en los sitios activos de platino comienza a muy bajos potenciales.

Trabajos publicados anteriormente por nuestro grupo de trabajo [50,51] proponen que este tratamiento no sólo provoca cambios en la interfase platino/solución acuosa, sino que provoca cambios en la estructura propia del electrodo, generando nuevos sitios activos que permiten el desprendimiento de hidrógeno gaseoso sub-superficial. A su vez, se estudió el desempeño de estos catalizadores activados frente a la electro-oxidación de metanol, obteniendo mejores resultados que para los catalizadores no activados, atribuidos a la aparición de nuevos sitios de platino que tienen una mayor coordinación con moléculas de agua, lo cual modificaría el mecanismo por el que ocurre la oxidación.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo de catalizadores en base platino, adicionados con tungsteno, molibdeno o ambos metales, su posterior caracterización electroquímica y la evaluación de su actividad catalítica frente a la electro-oxidación de metanol. De estos resultados se espera obtener una idea básica del desempeño que podrían tener estos catalizadores como ánodos en celdas de combustible de metanol directo (DMFC). Para ello, es necesario cumplir una serie de objetivos específicos, detallados a continuación.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

#### 2.2.1 ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE MOLIBDENO Y TUNGSTENO

El primer objetivo de este trabajo es el estudio de la deposición de molibdeno y tungsteno sobre platino, de manera individual o sucesiva. Durante este estudio se optimizarán parámetros como el potencial de deposición, tiempo de deposición y concentración de precursores metálicos. Estos parámetros serán optimizados para cada metal de manera individual y serán utilizados en todas las deposiciones realizadas a lo largo del estudio.

#### 2.2.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS

Luego de obtener los catalizadores, se procederá a su caracterización por técnicas electroquímicas, en particular por voltametría cíclica. A partir de los perfiles voltamétricos obtenidos se realizará una evaluación cualitativa del depósito en base a los cambios respecto al perfil voltamétrico del platino puro y la determinación de propiedades termodinámicas de la deposición.

#### 2.2.3 DETERMINACIÓN DEL ÁREA EFECTIVA

Esta propiedad de los catalizadores será determinada mediante dos técnicas, voltametría de stripping anódico de CO y deconvolución e integración de los picos de desorción de hidrógeno a partir del perfil voltamétrico. Se evaluará la conveniencia de cada técnica en cada caso.

#### 2.2.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Por último, se evaluará la eficiencia de cada catalizador frente a la electro-oxidación de metanol en medio ácido, mediante voltametría de barrido lineal. Se estudiarán las diferencias en los resultados obtenidos mediante dos técnicas de agregado de metanol diferentes: sustitución de la solución de trabajo e inyección de metanol bajo control continuo de potencial. La comparación de las actividades catalíticas se realizará a partir de parámetros cinéticos asociados a la reacción (pendiente de Tafel y potencial de inicio de la reacción).

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 ELECTRODOS

#### 3.1.1 PREPARACIÓN

Se prepararon electrodos de platino-tungsteno (PtW), platino-molibdeno (PtMo) y PtWMo<sub>3</sub> (una deposición de tungsteno y tres deposiciones sucesivas de molibdeno) mediante deposición potenciostática de los metales secundarios sobre alambre de platino policristalino (pc) a partir de sus sales precursoras: MoO<sub>3</sub> (Aldrich, 99,9% pura) y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (BDH, solución 5.44 M). Se evaluaron potenciales de deposición en el rango 0 – 100 mV, tiempos entre 5 – 15 minutos y concentraciones de precursores iguales o superiores a 1x10<sup>-4</sup> M. Luego de la deposición del metal secundario se realizó un ciclo de estabilización de los depósitos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, mediante tres secuencias de voltametría cíclica: una primera secuencia en el rango de 50 a 400 mV para la estabilización propiamente dicha, una segunda secuencia en el rango de 50 a 800 mV para obtener el perfil voltamétrico de la nueva superficie y una última secuencia en el rango de 50 a 400 mV, para comprobar que el catalizador no experimentó grandes cambios luego de barrer el potencial hasta 800 mV. Todos estos barridos de potencial fueron realizados a una velocidad de 100 mV/s.

El electrolito soporte utilizado tanto para la preparación de los electrodos como para su caracterización y evaluación fue ácido sulfúrico 1 M (Baker, ACS). Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y en ausencia de oxígeno.

También se prepararon electrodos de PtMo a partir de una solución 5x10<sup>-4</sup> M MoO<sub>3</sub>, para evaluar la influencia de la mayor concentración de precursor en la actividad catalítica y el perfil voltamétrico del catalizador. Esta concentración fue elegida por ser la mayor que se pudo obtener, dada la baja solubilidad del MoO<sub>3</sub>.

#### 3.1.2 ACTIVACIÓN CATÓDICA

Se ha observado que la aplicación de potenciales negativos en la región de desprendimiento de hidrógeno (0 a -10 V), ya sea en modalidad alterna o continua, a electrodos de la familia del platino produce cambios drásticos en su perfil voltamétrico. [50,51] Estos cambios están asociados a un conjunto de fenómenos directamente provocados o inducidos por la aplicación de dichos programas de potencial. Uno de ellos es el reordenamiento de la superficie de platino policristalino (Pt pc) hacia una superficie orientada, más específicamente, a la formación de sitios con planos expuestos (111) o escalonados en esa simetría. Se propone que este fenómeno es el resultado de dos fuerzas que actúan sobre el electrodo durante la activación catódica: en primer lugar, el intenso campo eléctrico generado (mayor a 10<sup>9</sup> V/cm) por la diferencia de potencial aplicada y la alta densidad electrónica local sobre el electrodo. Además, la presencia de burbujas de gas en altos potenciales genera sobre el núcleo cristalino un flujo convectivo de hidrógeno desde el electrodo hacia el electrolito, en forma de cadena, por el exceso local de carga asociada a dicho núcleo. Dado que este último factor está

gobernado por fenómenos de transporte de masa, se genera una acumulación de hidrógeno molecular sobre el platino, lo cual provoca una relajación de la red de platino en la superficie. Esto permitiría la evolución de hidrógeno a partir de la reducción de  $H^+$  en capas más interiores de la red de platino, por lo que se formaría hidrógeno sub-superficial que podría quedar evidenciado en la aparición de nuevos picos en el perfil voltamétrico.

Este hidrógeno sub-superficial se genera en átomos de platino con menor índice de coordinación dentro de la red, formados tanto por la expansión de la capa superficial de la red como por la migración de átomos de platino que forma nuevos sitios. La fuerza motriz necesaria para esta modificación de la red está dada por el gran campo eléctrico y los mecanismos de transporte de masa mencionados anteriormente. Estos mecanismos son más complejos de lo descrito comúnmente, ya que por un lado se dispone de microconvección hacia el seno de la solución y la superficie del electrodo (en una distribución cuasi-parabólica), mientras que por otro lado está la retroconvección local en los defectos o sitios cristalinos donde se genera el núcleo de la burbuja. La componente del perfil de velocidad es pulsante y queda definida finalmente por un balance de presiones locales. Esto define que cuando la presión interna de la burbuja es mayor que la adsorción del propio núcleo de la burbuja y la microconvección hacia el seno de la solución, la resultante es hacia la superficie venciendo la gravedad. Por el contrario, cuando la presión interna de la burbuja es baja y mayor a la suma de la presión de la solución y la atmosférica, la microconvección hacia el seno de la solución es la que gobierna el proceso.

Otro efecto de la activación catódica es el cambio en el pH sobre la superficie del electrodo, debido al consumo de iones  $H^+$  por su electro-reducción para generar oxhidrilos. Este fenómeno ha sido observado previamente y se traduce en la aparición de nuevos picos en el perfil voltamétrico del platino, asociados a los propios del voltograma de dicha superficie a ese pH. A partir de ello se puede inducir el incremento de pH de acuerdo al perfil cualitativo del mismo.

En este trabajo se estudió el efecto del tratamiento de activación catódica sobre la estabilidad de los depósitos metálicos y la actividad catalítica de los catalizadores de platino puro y catalizadores binarios de platino – molibdeno (PtMo). Se evaluaron únicamente catalizadores binarios de PtMo, porque trabajando con un único metal adicionado se elimina una de las variables a estudiar (naturaleza del metal adicionado); teniendo en cuenta que el estudio del efecto de la activación sobre un catalizador implica la caracterización electroquímica y evaluación de la actividad catalítica del mismo en condiciones de activación y no – activación, incluir el metal adicionado como una variable más conllevaría un trabajo que excedería el alcance de esta tesis. A su vez, fue necesario separar los efectos provocados por la adición de molibdeno de aquellos debidos puramente a la activación. Para ello se estudió el efecto de la activación sobre un electrodo de platino puro, en ausencia de molibdeno, y se compararon los resultados con los obtenidos para el catalizador de PtMo en ausencia de activación. Además, se estudió el efecto que tienen estas dos modificaciones en conjunto.

Las condiciones en las que se realizó la activación catódica fueron determinadas de manera similar a las condiciones de deposición: se partió de un rango de potenciales y tiempos de

activación y se determinaron los óptimos. Para poder comparar los resultados de platino puro y PtMo, se realizó el mismo tratamiento optimizado a ambos catalizadores.

En el caso de PtMo, la activación fue realizada inmediatamente después de la deposición de molibdeno, previa a la estabilización potenciodinámica. Los potenciales de activación evaluados se situaron en el rango de -100 a -200 mV, durante tiempos de 5 a 15 minutos, y se optimizaron para PtMo. En todos los casos se burbujeó nitrógeno durante la activación, con el fin de eliminar las burbujas de hidrógeno que se formaban sobre la superficie del catalizador. La activación de los catalizadores de PtMo se realizó en la solución de  $\text{MoO}_3$  a partir de la cual se depositó el molibdeno; en el caso del platino, se utilizó la misma solución antes y después de la activación, salvo para los estudios de actividad catalítica. Para asegurar la eliminación del hidrógeno de la superficie recientemente obtenida, se sometieron los catalizadores activados a un potencial constante de 100 mV durante 5 minutos, con burbujeo de nitrógeno. Luego se realizó la estabilización potenciodinámica descrita anteriormente y se obtuvo el perfil de los catalizadores en el rango de 50 a 800 mV. En los primeros catalizadores activados se realizó un barrido de 50 a 1550 mV para observar el efecto de la activación sobre el perfil voltamétrico; al igual que para los catalizadores no activados, se comprobó que los depósitos son inestables por encima de 800 mV.

### 3.1.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS

Todas las experiencias electroquímicas fueron realizadas utilizando un galvanostato-potenciostato-impedancia Voltalab PG 301, utilizando como software el Voltalab 4. Se utilizó una celda de tres electrodos (Figura 3.1) de cuerpos separados, utilizando un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) con capilar de Luggin-Haber como electrodo de referencia y un electrodo de platino de gran área superficial como electrodo auxiliar. Todos los potenciales incluidos en este trabajo están referidos al electrodo reversible de hidrógeno. El electrolito soporte utilizado fue preparado con agua Millipore-MilliQ® como solvente. La caracterización electroquímica fue realizada mediante voltametría cíclica, barriendo el potencial a 100 mV/s entre los límites de estabilidad del solvente (50 a 800 mV), en electrolito soporte.

Posteriormente se determinó el área efectiva de los electrodos mediante dos técnicas, voltametría de *stripping* anódico de CO y deconvolución de picos de desorción de hidrógeno, utilizando la más adecuada para cada caso. En el *stripping* anódico de CO, el mismo se adsorbe a platino, molibdeno y tungsteno a 50 mV y se realiza una voltametría de barrido cíclico partiendo de ese potencial, barriendo a 0 mV y luego a 1550 mV. El área se calcula a partir de la integración del pico de oxidación, asumiendo una relación de  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y corrigiendo respecto a la contribución de la doble capa. El área obtenida con esta técnica corresponde a la suma de todos los metales que componen al catalizador, ya que el CO se adsorbe a todos ellos. Por otra parte, en la deconvolución de los picos de hidrógeno, se aproximan los picos a una distribución gaussiana y se integran para obtener la carga asociada a la adsorción de hidrógeno, estableciendo una relación de  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Con el fin de caracterizar la interacción entre el platino y los adsorbatos, se realizó el estudio de las isotermas de adsorción para hidrógeno, molibdeno y/o tungsteno en conjunto. Para un

mejor entendimiento, es necesario definir características propias de los fenómenos de adsorción.



**Figura 3.1** –Sistema electroquímico utilizado para realizar las medidas.

### FENÓMENOS DE ADSORCIÓN [52]

Para el estudio de la adsorción, dado que es un fenómeno de superficie, es necesario definir de alguna manera la concentración superficial de las especies adsorbibles. Así, se define como exceso superficial de la especie  $i$  ( $\Gamma_i$ ) al exceso de especies  $i$  por unidad de superficie (efectiva) respecto al seno de la solución. Si el área de la superficie se mantiene constante durante la medida, el exceso superficial depende únicamente de la diferencia entre el número de especies  $i$  en la superficie y el número de especies  $i$  en el seno de la solución, según la ecuación 3.1:

$$\Gamma_i = (n_i - n_i^0) / A \quad (3.1)$$

En la cual  $n_i$  representa el número de especies en la superficie,  $n_i^0$  el número de especies en el seno de la solución y  $A$  el área real de la superficie. En caso de que el área no sea constante, es necesario conocer cómo varía a lo largo del tiempo y cómo se distribuye sobre la superficie.

En los casos estudiados a lo largo de este trabajo, la adsorción se da únicamente de manera bidimensional, lográndose un recubrimiento máximo de una única monocapa sin agregado de una especie sobre otra. Por este motivo es posible definir al recubrimiento superficial por la especie  $i$  ( $\Theta_i$ ) al cociente entre el exceso superficial de la especie  $i$  sobre el electrodo y el exceso superficial máximo de dicha especie que se puede alcanzar en una monocapa ( $\Gamma_i^s$ ), en las condiciones dadas (3.2).

$$\Theta_i = \Gamma_i / \Gamma_i^s \quad (3.2)$$

Tanto el exceso superficial como el exceso superficial de saturación pueden ser determinados por diversas técnicas; en este caso se asoció a la carga máxima involucrada en el proceso de adsorción de especies ( $Q_{\max}$ ) con el exceso superficial de saturación y a la carga a cada potencial  $E$  ( $Q_E$ ) con el exceso superficial a cada potencial. Así, el recubrimiento superficial de la especie  $i$  se determinó según la ecuación 3.3.

$$\Theta_i = Q_E / Q_{\max} \quad (3.3)$$

El recubrimiento superficial es una propiedad que depende de la naturaleza de las especies que se adsorben y de la superficie a la cual se adsorben, de la temperatura, presión, características del electrolito y del potencial del electrodo. El tratamiento de estas variables para obtener una función de  $\Theta_i$  proviene de la Termodinámica clásica, más precisamente del concepto de equilibrio en la doble capa electroquímica, y tiene como resultado importante para la Electroquímica la formulación de funciones para procesos a temperatura constante, conocidas como isotermas. Estas isotermas permiten estudiar fenómenos de adsorción en base al ajuste de resultados experimentales.

La isoterma de adsorción más simple es la de Henry, según la cual el exceso superficial y la concentración de la especie adsorbible en el seno de la solución siguen la dependencia:

$$\Gamma_i = a_i^o e^{(-\Delta G_{ads}^o / RT)} \quad (3.4)$$

Donde  $a_i^o$  es la actividad de la especie adsorbible en el seno de la solución,  $\Delta G_{ads}^o$  es el cambio de energía libre de adsorción electroquímica en condiciones normales,  $R$  es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K) y  $T$  es la temperatura de trabajo en Kelvin. Esta isoterma representa una dependencia lineal del recubrimiento con la concentración de especie adsorbible, sin tener en cuenta el estado de la superficie y asumiendo que  $\Delta G_{ads}^o$  se mantiene constante.

Esta relación se cumple en pocos casos, por lo que es necesario recurrir a otra isoterma. La isoterma de Langmuir considera, además de la concentración de especie adsorbible en el seno de la solución, la concentración superficial inicial de esta misma especie. Es decir, Langmuir plantea que el exceso superficial inicial de la especie adsorbible influye en la adsorción posterior, estableciendo una relación según la cual:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = a_i^0 e^{\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right)} \quad (3.5)$$

en la cual  $\overline{\Delta G_{ads}^0}$  se mantiene constante a lo largo de la adsorción, desde un valor inicial hasta la saturación de la superficie con la especie adsorbida. Uno de los problemas de esta isoterma es que considera al  $\overline{\Delta G_{ads}^0}$  constante, por lo que no tiene en cuenta interacciones entre las especies adsorbidas (que podrían favorecer o desfavorecer la sucesiva adsorción) ni defectos en la superficie, que podrían generar diferencias en el  $\overline{\Delta G_{ads}^0}$  para diferentes sitios activos. Estos aspectos sí se incluyen en los tratamientos realizados por Frumkin y Temkin.

En la isoterma de Frumkin, la interacción entre especies adsorbidas es valorada a través del parámetro  $g$ , conocido como coeficiente de interacción lateral, que posee signo diferente dependiendo de la naturaleza atractiva o repulsiva de la interacción. Así, la isoterma de Frumkin queda expresada según la ecuación:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} e^{(-g\theta_i)} = a_i^0 e^{\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right)} \quad (3.6)$$

donde se puede observar que, para un caso límite de  $g=0$  y recubrimientos despreciables, la adsorción también sigue una isoterma de adsorción de Langmuir (3.5).

Por último, Temkin realizó un estudio equivalente al de Frumkin para superficies rugosas y cristalinas de metales nobles, indicando que la energía superficial a recubrimiento nulo ( $\overline{\Delta G_{ads,\theta_i=0}^0}$ ) debía depender del tipo de sitio cristalino sobre el que se daba la adsorción. Esto involucra que  $\overline{\Delta G_{ads,\theta_i}^0}$  no sea constante, sino que sigue una relación:

$$\overline{\Delta G_{ads,\theta_i}^0} = \overline{\Delta G_{ads,\theta_i=0}^0} + r\theta_i \quad (3.7)$$

donde  $r$  es un parámetro dependiente de la heterogeneidad de la superficie. En este caso se considera que el tipo de heterogeneidad es el mismo en cada elemento diferencial de área que se considere ( $dS$ ), que la energía libre de adsorción electroquímica es proporcional al área considerada y que cada elemento  $dS$  es homogéneo. A su vez, se considera que en cada uno de ellos se cumple una isoterma de Langmuir (3.5) y que la integración de todos los elementos  $dS$  resultan en una isoterma de Temkin. En base a estas consideraciones, la integración de cada elemento diferencial de recubrimiento superficial ( $d\theta_i$ ) en cada elemento diferencial de superficie ( $dS$ ) resulta en la expresión:

$$\theta_i = \int_0^1 \theta_i(S) dS = \frac{RT}{r} \ln \frac{1+\beta a_i^0}{1+\beta a_i^0 e^{-r/RT}} \quad (3.8)$$

en la cual:

$$\beta \equiv e^{\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads,\theta_i=0}^0}}{RT}\right)} \quad (3.9)$$

En este trabajo se asumió que la adsorción de las especies estudiadas sigue una isoterma de Frumkin, por lo que se determinaron los parámetros  $\overline{\Delta G_{ads, \theta_{i=0}}^o}$  y  $g$  a partir de la linealización de la ecuación (3.6); se comprobó que la adsorción de hidrógeno, molibdeno y/o tungsteno no sigue una isoterma de Langmuir debido que el coeficiente de interacción lateral tiene un valor diferente de cero, es decir, existe interacción entre las especies adsorbidas (se discute más adelante).

### 3.1.4 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA FRENTE A LA OXIDACIÓN DE METANOL

Luego de la estabilización del depósito metálico (en caso de que lo hubiera) se realizó el estudio cinético de la reacción de electro-oxidación de metanol en medio ácido sobre cada catalizador preparado. Para ello se sustituyó la solución de trabajo ( $H_2SO_4$  1 M) por una solución de metanol ( $CH_3OH$  0.1 M +  $H_2SO_4$  1 M) recientemente preparada, con posterior burbujeo de  $N_2$  para desplazar el oxígeno disuelto. Durante el cambio de solución el electrodo de trabajo se dejó a potencial de circuito abierto.

El estudio cinético se realizó a partir de medidas de sobrepotencial ( $\eta$ ) y densidad de corriente ( $j$ ), las cuales en condiciones de control por transferencia de carga se relacionan según la expresión:

$$j = j_o \left\{ e^{\left(\frac{\vec{\alpha}\eta F}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-\vec{\alpha}\eta F}{RT}\right)} \right\} \quad (3.10)$$

donde  $j_o$  representa la densidad de corriente de intercambio de la reacción,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $\eta$  el sobrepotencial, definido como la diferencia entre el potencial de electrodo para una densidad de corriente de trabajo  $j$  y el potencial del electrodo cuando  $j$  es cero. Los demás símbolos tienen su significado habitual.

La ecuación (3.10) es conocida como **Ecuación de Butler-Volmer** y contiene dos términos, uno correspondiente al proceso de oxidación (anódico) y otro al de reducción (catódico). Para los procesos anódicos se utiliza el coeficiente  $\vec{\alpha}$  y tanto los sobrepotenciales como las densidades de corriente se consideran positivos; en cambio, para los procesos catódicos se utiliza el coeficiente  $\vec{\alpha}$  y los sobrepotenciales y densidades de corriente se consideran negativos.

Cuando los sobre potenciales son altos (en valor absoluto) y está ocurriendo una reacción neta, uno de los componentes de la ecuación se hace despreciable frente al otro, por lo que la ecuación general para una sola componente queda como:

$$j = j_o e^{\left(\frac{\alpha\eta F}{RT}\right)} \quad (3.11)$$

Esta ecuación se relaciona con la obtenida experimentalmente por Julius Tafel en 1903, según la cual la dependencia del sobrepotencial con la densidad de corriente será:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (3.12)$$

donde  $a = -b \log(j_o)$  y  $b$  es la pendiente de Tafel. El valor de  $b$  será negativo para reacciones de reducción y positivo para reacciones de oxidación. En este trabajo se utilizan medidas de potencial ( $E$ ) en lugar de sobrepotencial, asumiendo que el potencial a circuito abierto de los

catalizadores permanece constante. Además, este valor constante de potencial a circuito abierto no afecta a la pendiente de la recta.

El parámetro  $\alpha$  de la ecuación (3.10) corresponde al coeficiente de transferencia de carga, definido para una reacción en múltiples pasos, en la cual el rds (paso determinante de la velocidad) se da  $v$  veces y está precedido por  $\bar{\nu}$  pasos de transferencia monoeléctrica. El rds involucra el intercambio de  $r$  electrones (con  $r = 0$  en un paso químico y  $r = 1$  en un paso electroquímico), mientras que en la reacción total se intercambian  $n$  electrones.<sup>[49]</sup>

Así, los coeficientes de transferencia de carga para la oxidación y la reducción se definen según las ecuaciones (3.13) y (3.14), respectivamente.

$$\tilde{\alpha} = \frac{n - \bar{\nu}}{v} - r\beta \quad (3.13)$$

$$\vec{\alpha} = \frac{\bar{\nu}}{v} + r\beta \quad (3.14)$$

Sumando las ecuaciones (3.13) y (3.14), se obtiene la expresión (3.15), que relaciona el coeficiente de las reacciones en ambos sentidos:

$$\vec{\alpha} + \tilde{\alpha} = \frac{n}{v} \quad (3.15)$$

Estos coeficientes determinan la pendiente de Tafel (pendiente de la curva  $\log(i)$  vs  $\eta$ ) para reacciones en múltiples pasos, por lo que son de suma importancia a la hora de determinar mecanismos. Por último, como es de esperarse, para una reacción en un único paso se cumple que  $\vec{\alpha} = \beta$  y  $\tilde{\alpha} = 1 - \beta$ .

El desempeño de los catalizadores frente a la oxidación de metanol se estudió mediante voltametría de barrido lineal a baja velocidad (1 mV/s), en el rango de 50 a 800 mV, en una solución 0.1 M de metanol en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, en ausencia de oxígeno. A partir de los perfiles obtenidos para cada catalizador se determinó el potencial de inicio de la reacción, así como la pendiente de Tafel asociada al proceso. Estos dos parámetros son utilizados para comparar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados.

Con respecto a la pendiente de Tafel ( $b$ ), el valor obtenido está relacionado con el paso determinante de la velocidad para la reacción de oxidación de metanol (rds, por *rate determinant step*) a través del coeficiente de transferencia de carga,  $\tilde{\alpha}$ , según la ecuación (3.16):

$$b = \frac{RT}{\tilde{\alpha}F} \quad (3.16)$$

En general, una pendiente de Tafel de 60 mV/dec para la oxidación de metanol sobre platino se asocia a un  $\tilde{\alpha} = 1/2$ , correspondiente a un paso de co-oxidación química de especies adsorbidas bajo comportamiento langmuiriano ( $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ ) siguiendo un mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, sin transferencia de electrones de las especies hacia el catalizador ( $r = 0$ ). A su vez, una pendiente de Tafel de 90 mV/dec está asociada a un valor de  $\tilde{\alpha} = 2/3$ , relacionado al mismo rds que la pendiente de 60 mV/dec pero con una de las especies adsorbidas bajo una isoterma diferente a la de Langmuir. En este trabajo se consideró que una

pendiente de 90 mV/dec corresponde a un paso de co-oxidación química como rds, con  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  adsorbido bajo una isoterma de Frumkin (dependiente de la geometría del sitio activo al que se adsorbe). Por último, una pendiente de 120 mV/dec se asocia a un valor de  $\tilde{\alpha} = 1$ , que indica un paso de desorción electroquímica de  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$  con transferencia monoelectrónica como rds de la reacción. En la sección 4 (Resultados y Discusión) se plantea detalladamente el rds para cada catalizador preparado, discutiendo a su vez el posible motivo de las variaciones halladas.

Otra técnica ampliamente utilizada para el estudio de las propiedades catalíticas de los catalizadores es la voltametría de barrido cíclico, en presencia de una concentración conocida de metanol. Esta técnica permite estudiar el cambio en el comportamiento del catalizador de un barrido a otro, pudiendo observar la histéresis en los picos de oxidación de metanol para un barrido y otro, asociada a la formación de intermediarios fuertemente adsorbidos que actúan como venenos catalíticos y, por lo tanto, utilizada como una medida de la sensibilidad de los catalizadores a este envenenamiento catalítico. Sin embargo, esta técnica no pudo ser utilizada en el presente trabajo debido a la inestabilidad de los depósitos de molibdeno y tungsteno frente al barrido cíclico hasta potenciales superiores a 800 mV.

### **3.1.5 ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA FRENTE A OXIDACIÓN DE METANOL BAJO CONTROL CONTINUO DE POTENCIAL**

Con el fin de estudiar la influencia de especies en solución (más precisamente, en el OHP de la doble capa electroquímica) y el estado de la superficie sobre la actividad de los catalizadores obtenidos, se decidió realizar un estudio con control del potencial sobre el electrodo luego de la estabilización del depósito metálico, ya sea activado o no. Con esto se evita exponer el electrodo al aire (al cambiar la solución en que está sumergido) y dejarlo a potencial de circuito abierto, ya que este potencial se ubica en el rango de formación de óxidos de platino y la exposición del electrodo a estos valores podría pasivar su superficie, disminuyendo el número de sitios activos debido a la formación de óxidos inactivos frente a la oxidación de metanol.

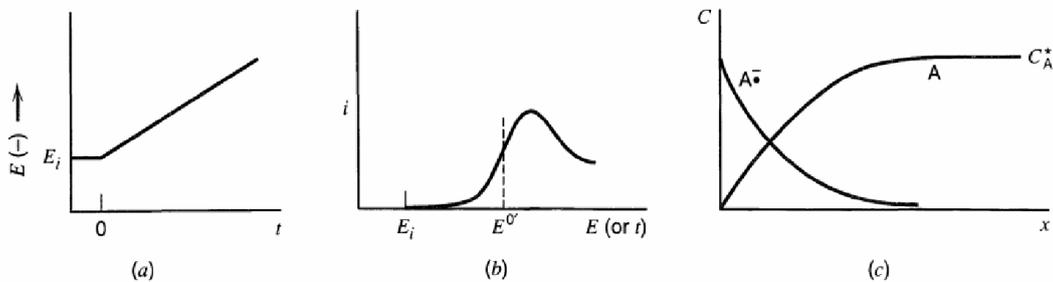
Para ello, los catalizadores fueron preparados de la manera descrita anteriormente: deposición de molibdeno (en caso de que corresponda) con posterior activación catódica (para catalizadores activados), seguida de una secuencia de estabilización del depósito de molibdeno. Luego se inyectó el metanol directamente en la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M en la que se realizó la estabilización, evitando así dejar el electrodo de trabajo expuesto al oxígeno de la atmósfera y el potencial de circuito abierto, manteniendo el electrodo de trabajo a un potencial constante de 100 mV desde el fin de la estabilización hasta la voltametría lineal realizada para obtener los parámetros cinéticos. Con el fin de trabajar con la misma concentración de metanol en todos los estudios, se inyectó un volumen de 0.3 mL de metanol puro a la celda de 75 ml, obteniéndose una concentración final de 0.1 M. A su vez, para que la solución preparada en la celda fuera homogénea, se agitó la misma con un burbujeo suave de  $\text{N}_2$  durante 10 minutos. A continuación, se realizó la voltametría de barrido lineal a partir de la cual se obtienen los perfiles voltamétricos y los parámetros cinéticos presentados en la sección de resultados, en las mismas condiciones que los demás estudios cinéticos.

## 3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

### 3.2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Los experimentos de barrido de potencial con el tiempo permiten, a partir del registro de la curva  $j$  vs  $E$ , estudiar el comportamiento electroquímico completo de un sistema. Esto equivale, en forma cualitativa, a un estudio tridimensional que relaciona la densidad de corriente  $j$  (o la intensidad,  $i$ ) con el potencial  $E$  y el tiempo. En general, el potencial varía linealmente con el tiempo, en una relación dada por la “velocidad de barrido”. En estos experimentos se suele registrar la variación de la intensidad en función del potencial, pero como se mencionó recientemente, esto es equivalente a representar la variación de la intensidad con el tiempo. Si bien el nombre formal de esta técnica es “cronoamperometría de barrido lineal de potencial”, comúnmente se la conoce como barrido lineal voltamétrico (LSV por sus siglas en inglés, Linear Sweep Voltammetry).

En la figura 3.2 se observa una típica curva LSV para un sistema  $A \rightarrow A^*$ .

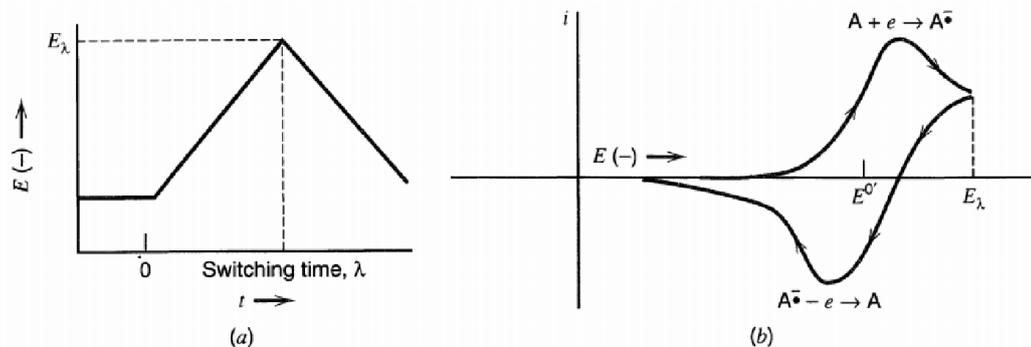


**Figura 3.2** - a) Curva de  $E$  vs  $t$  para un barrido lineal de potencial. b) Curva de  $i$  vs  $E$  (o  $t$ ) resultante. c) Perfil de concentración de  $A$  y  $A^*$  para el pico observado en b). [53]

De la observación de la figura 3.2 b) se puede deducir que si se toman medidas a diferentes potenciales, se estará evidenciando la ocurrencia de procesos diferentes. Cuando el potencial es menor en valor absoluto a  $E^{0'}$ , las intensidades de corriente registradas corresponden a procesos no faradaicos, es decir, no ocurren reacciones netas de transferencia electrónica. En cambio, a medida que el potencial del electrodo se acerca a  $E^{0'}$ , la reducción comienza a ocurrir y la intensidad de corriente aumenta. A medida que el valor absoluto del potencial se hace mayor que  $E^{0'}$ , la especie  $A$  se consume sobre la superficie del electrodo y la intensidad de corriente aumenta; esto es cierto hasta que la concentración de  $A$  sobre el electrodo se hace casi nula, lo que implica un valor máximo (límite) para los fenómenos de transferencia de masa y provoca un pico de intensidad. Más allá de este pico, la intensidad desciende como consecuencia del agotamiento de la especie  $A$ , por lo que un aumento de potencial ya no provoca un aumento de  $i$ . El perfil de concentración que se obtiene en este punto es similar al representado en la figura 3.2 c).

Si luego de este barrido, se invierte el sentido del mismo y se comienza a barrer hacia potenciales más positivos, la técnica pasa a ser conocida como voltametría cíclica (cyclic voltammetry). Este procedimiento, esquematizado en la figura 3.3, es una técnica muy potente

tanto cualitativa como cuantitativamente y permite estudiar los productos formados, así como las especies adsorbidas y el estado de la superficie del electrodo. En el caso de los metales nobles, permite también caracterizar el estado de la solución, por lo que se puede realizar la caracterización interfásial de una superficie monocristalina.



**Figura 3.3** –a) Curva de E vs t para una voltametría cíclica. b) Curva de i vs E (o t).[53]

En este caso, se barre el potencial en sentido positivo y la concentración de A sobre la superficie del electrodo va aumentando. A medida que el potencial se acerca a  $E^{0'}$ , la oxidación de  $A^*$  se va haciendo más favorable, por lo tanto la reacción ocurre en mayor medida y la intensidad de corriente, ahora anódica, aumenta. Como sucedía para la reacción inversa, la intensidad de corriente registra un máximo y luego comienza a descender, dando como resultado un pico en la gráfica.

Esta técnica también permite evaluar la adsorción específica de aniones a la superficie metálica, a través de las curvas pseudocapacitivas. En estas, la representación del cociente  $i/\text{velocidad de barrido}$  vs el potencial equivale a una capacidad interfásial, por lo que permite obtener información acerca de las propiedades interfásiales del electrodo.

Estos estudios no son posibles para electrodos de metales no nobles, dado que a velocidades de barrido bajas se observa la formación de óxidos e hidróxidos que forman una nueva fase en contacto con la disolución, con propiedades diferentes a la de la interfase metal-solución. Aun así, sí es posible obtener información sobre la composición general del electrodo.

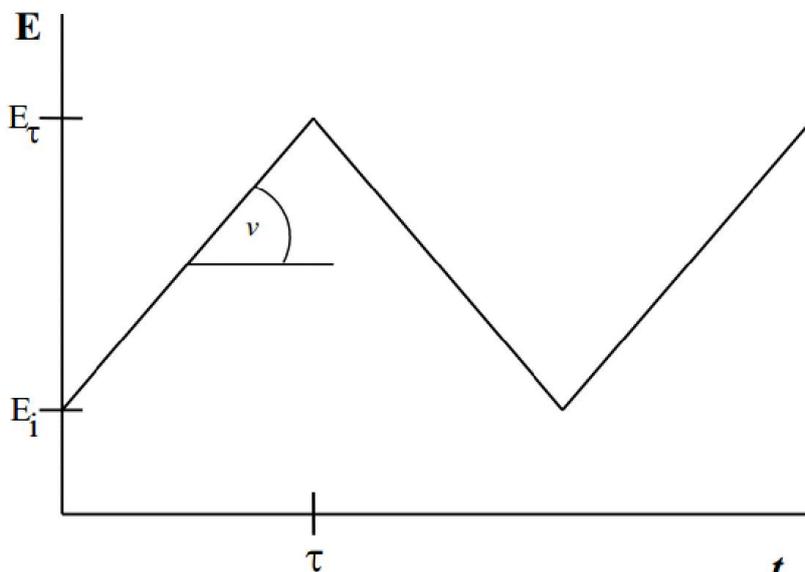
A partir de estudios de la relación entre la intensidad de corriente de pico ( $i_p$ ) y la velocidad de barrido ( $v = \partial E/\partial t$ ) es posible determinar el tipo de control sobre un proceso, como resultado de leyes analíticas que relacionan los perfiles de concentración con la corriente eléctrica. Así, en el caso de una relación lineal entre  $i_p$  y  $v$ , el control está dado por la adsorción de especies electroadsorbidas, para una relación lineal entre  $i_p$  y  $v^2$  el control es difusional y para una proporcionalidad entre  $i_p$  y el logaritmo de  $v$  el control se debe a la transferencia electrónica. [54]

Dado que la velocidad de barrido permanece constante durante la experiencia, es de esperarse que la dependencia del potencial con el tiempo sea lineal. Esto se cumple tanto para el barrido en sentido positivo ( $0 < t < \tau$ ) como para el negativo ( $t > \tau$ ), con  $\tau$  representando el tiempo al cual el sentido del barrido de potencial se invierte. Estas dependencias siguen las ecuaciones (3.17) y (3.18) respectivamente, donde  $\tau$  y  $v$  tienen los significados ya mencionados, E,

corresponde al potencial inicial y  $t$  al tiempo transcurrido. La curva de  $E$  vs  $t$  para una voltametría cíclica se incluye en la figura 3.4.

$$E = E_i + vt \quad (3.17)$$

$$E = E_i + 2vt - vt \quad (3.18)$$



**Figura 3.4** –Variación del potencial con el tiempo para una voltametría cíclica.

La velocidad de barrido y el intervalo de potenciales utilizados influyen sobre la respuesta del sistema electroquímico. Por ejemplo, para algunos sistemas en condiciones determinadas, se puede alcanzar un verdadero estado estacionario. A partir de este, un aumento en la velocidad de barrido disminuye la influencia de los procesos de transferencia de materia, por lo que se pierde el estado estacionario y cobran importancia los procesos de transferencia de carga. Por lo tanto, este es un buen método a la hora de estudiar fenómenos de oxidación/reducción o adsorción/desorción. Es así que para el estudio de la oxidación de combustibles orgánicos, como es el caso de este trabajo, se debe dividir a los experimentos en dos clases en base a la velocidad de barrido empleada y, por lo tanto, a la información que se obtiene:

- A velocidades de barrido lentas, se trabaja en estado cuasi-estacionario y se obtienen relaciones de corriente-potencial e información sobre el mecanismo de las reacciones involucradas.
- A velocidades de barrido rápidas, se puede medir la concentración de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, así como determinar los intermediarios formados en la interfase durante la transferencia de carga.

Los voltagramas resultantes de estos experimentos presentan picos correspondientes a máximos de corriente, ubicados a potenciales característicos para la desorción y adsorción de

diferentes intermediarios y productos de reacción. El estudio de la forma, posición, altura y carga asociada a estos picos permite deducir el mecanismo probable para cada reacción. Además, dependen de la naturaleza de la interfase electroquímica, por lo que es posible obtener información sobre los procesos que ocurren en la superficie en diferentes regiones de potencial.

Si se desean estudiar desde el punto de vista teórico los principales mecanismos de transferencia monoeléctrica, se puede plantear un sistema reversible en el que ambas especies, oxidada (O) y reducida (R), son solubles e intercambian  $n$  electrones:



Las ecuaciones que se presentan a continuación describen los procesos de transferencia de carga, dependiendo del tipo de proceso y de las condiciones experimentales.

### PROCESOS REVERSIBLES DIFUSIONALES: ECUACIÓN DE RANDLES SEVCIK.[53]

Esta ecuación es aplicable en condiciones de difusión semi-infinita (electrodo plano, sin agitación y difusión lineal), en condiciones de contorno de ausencia de especies R en la solución (la misma contiene únicamente especies O) y transferencia de carga rápida en la superficie del electrodo, lo que permite establecerla relación en las concentraciones de O y R mediante la ecuación de Nernst. Los parámetros de importancia son la intensidad de corriente en el pico ( $i_p$ ) y el potencial en el que ocurre este pico ( $E_p$ ), que se calculan según las ecuaciones 3.19 y 3.20 respectivamente:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C_o^* D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.19)$$

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} \text{ mV a } 25^\circ\text{C} \quad (3.20)$$

El potencial de mediaonda utilizado en la ecuación 3.20 se define como:

$$E_{1/2} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_R}{D_o} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

En estas ecuaciones,  $n$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $\nu$  y  $F$  tienen sus significados usuales, mientras que  $C_o^*$  es la concentración de la especie O en el seno de la solución,  $D_i$  el coeficiente de difusión de la especie  $i$  y  $A$  es el área real del electrodo.

### PROCESOS IRREVERSIBLES DIFUSIONALES

En el caso de una reacción totalmente irreversible, en un solo paso y con una transferencia monoeléctrica ( $n = 1$ ), la condición de contorno de Nernst se reemplaza por:

$$\frac{i}{FA} = D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^o \exp \left\{ -\frac{\alpha F}{RT} [E(t) - E^o] \right\} C_o(0, t) \quad (3.22)$$

Esta ecuación requiere una solución numérica de la ecuación integral, al igual que la anterior, y sus soluciones son análogas:

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \alpha^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.23)$$

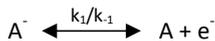
$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D_o^{1/2}}{k^o} \right) + \ln \left( \frac{\alpha F \nu}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (3.24)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $E^o$  el potencial estándar y  $k^o$  la constante específica de velocidad estándar.

### SISTEMAS CON ESPECIES ADSORBIDAS

El tratamiento presentado anteriormente no es válido para procesos que involucren especies adsorbidas, como ocurre en los procesos electrocatalíticos que utilizan electrodos sólidos como catalizadores. Para estos casos existen tratamientos teóricos que permiten llegar a ciertas conclusiones generales acerca de sistemas con especies adsorbidas, relacionando la corriente y velocidad de pico con la velocidad de barrido. Además, la velocidad de reacción sólo está relacionada a la transferencia de carga, porque no existen procesos difusionales. [55]

En este sentido, es conveniente desarrollar los aspectos más destacados de la teoría de Srinivasan y Gileadi, postulada para un proceso simple de transferencia de carga del tipo:



En este sistema, ambas reacciones están controladas por la transferencia de carga y no existe control por transferencia de masa. Además, A sólo puede desorberse de la superficie por ionización (en este caso, reducción) y la concentración de  $A^-$  en el plano exterior de Helmholtz se considera igual a la unidad, independientemente del potencial de la interfase solución-metal. Dependiendo de la reversibilidad de la reacción, el tratamiento será diferente en cada caso.

### REACCIÓN REVERSIBLE

Considerando un barrido de potencial positivo y una adsorción reversible, la corriente faradaica puede expresarse como:

$$i_F = k_1(1 - \theta)e^{\left(\frac{(1-\beta)EF}{RT}\right)} - k_{-1}\theta e^{\left(\frac{-\beta EF}{RT}\right)} \quad (3.25)$$

En determinadas condiciones, cuando la corriente faradaica es cero, el recubrimiento se relaciona con el potencial mediante la expresión:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 e^{\left(\frac{EF}{RT}\right)}, \text{ siendo } K_1 = k_1/k_{-1} \quad (3.26)$$

Por lo tanto:

$$\theta = \frac{K_1}{e^{\left(\frac{EF}{RT}\right)} + K_1} \quad (3.27)$$

Además, la corriente faradaica puede expresarse como:

$$i_F = k \frac{d\theta}{dt} \quad (3.28)$$

donde  $k$  representa la cantidad de carga necesaria para formar una monocapa de intermediarios adsorbidos ( $210 \mu\text{C}$  para  $n=1$  como en el caso del hidrógeno, o  $420 \mu\text{C}$  para  $n=2$  como sucede con CO).

Derivando (3.27) respecto al tiempo se obtiene la expresión para  $\frac{d\theta}{dt}$  :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_1}{\left(e^{\left(\frac{-EF}{RT}\right)} + K_1\right)^2} \frac{F}{RT} e^{\left(\frac{-EF}{RT}\right)} v \quad (3.29)$$

Se debe aclarar que la corriente neta estará dada por:

$$i = i_F + i_{DL} \quad (3.30)$$

donde  $i_{DL}$  representa la contribución de la corriente capacitiva. En general este término es despreciable, por lo que la corriente total se aproxima a  $i_F$ .

Para la determinación de la corriente y el potencial del pico es necesario que se cumplan dos condiciones: intensidad de corriente constante ( $\frac{di_F}{dt} = 0$ ) y variación del recubrimiento constante ( $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$ ).

Así, los parámetros del pico quedan definidos por:

$$E_p = -\frac{RT}{F} \ln K_1 \quad (3.31)$$

$$i_{F,p} = \left(\frac{kF}{4RT}\right) v \quad (3.32)$$

## REACCIÓN IRREVERSIBLE

En este caso se considera que la velocidad total es igual a la velocidad de la reacción directa, por lo tanto:

$$i_F = k_1(1 - \theta)e^{\left(\frac{(1-\beta)EF}{RT}\right)} \quad (3.33)$$

Si se deriva respecto al tiempo se obtiene la expresión:

$$\frac{di_F}{dt} = k_1 e^{\left(\frac{(1-\beta)EF}{RT}\right)} \left[ (1 - \theta) \frac{(1-\beta)vF}{RT} - \frac{d\theta}{dt} \right] \quad (3.34)$$

La corriente alcanza un máximo cuando su derivada respecto al tiempo se anula:

$$\frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta) \frac{(1-\beta)vF}{RT} \quad (3.35)$$

Sustituyendo (3.35) en (3.28) se obtiene la expresión para la intensidad de corriente del pico:

$$i_{F,p} = (1 - \theta) \frac{(1-\beta)kvF}{RT} \quad (3.36)$$

Mientras que el potencial de pico queda determinado por la expresión:

$$E_p = \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln \frac{k(1-\beta)F}{k_1RT} + \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln v \quad (3.37)$$

donde no deben confundirse  $k$  y  $k_1$ , ya que una representa la carga correspondiente a una monocapa de adsorbato y la otra es una constante cinética de reacción, respectivamente.

Por último, se puede relacionar corriente y potencial mediante una ecuación independiente del tiempo y el recubrimiento, bajo condiciones que sólo consideran la velocidad de la reacción directa ( $k_1$ ):

$$\ln i_F = \ln k_1 - \frac{k_1}{k} \frac{RT}{(1-\beta)Fv} e^{\left(\frac{(1-\beta)E_i F}{RT}\right)} \left\{ e^{\left[\frac{(1-\beta)(E-E_i)F}{RT}\right]} - 1 \right\} + \frac{(1-\beta)EF}{RT} \quad (3.38)$$

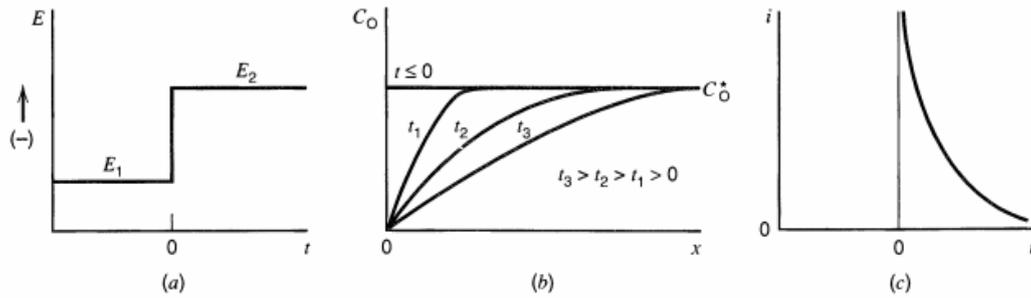
### 3.2.2 CRONOAMPEROMETRÍA

Esta técnica se basa en la aplicación de un escalón de potencial sobre una interfase electrodo sólido/solución, en presencia de especies electroactivas, para registrar la variación de la intensidad de corriente con el tiempo. Como ejemplo se considera un sistema A/A\* sometido a un cambio de potencial de  $E_1$  a  $E_2$ .

En este ejemplo,  $E_1$  se ubica en la región de potencial en la que no ocurren procesos faradaicos (reacciones netas), por lo que A no experimenta cambios al ser sometido a este potencial. En cambio,  $E_2$  es un potencial más negativo en el cual la reacción de reducción se da a una velocidad tal que la concentración de A tiende a cero sobre la superficie del electrodo, en un proceso controlado por transferencia de masa.

Por lo tanto, la primera respuesta del sistema al variar el potencial será la reducción de A a A\* de manera instantánea, lo cual requiere una corriente considerable. Esto genera un gradiente de concentración, que a su vez provoca un flujo continuo de A desde el seno de la solución a la superficie del electrodo. Este flujo, y por lo tanto la corriente, son proporcionales al gradiente. A partir de esto se deduce que el mayor gradiente de concentración, y por consiguiente la mayor intensidad de corriente, se darán al inicio de la reacción cuando el reactivo A se reduce instantáneamente.

A medida que avanza el tiempo, la corriente sigue circulando para continuar la reducción de A que llega hasta la superficie del electrodo, pero su intensidad disminuye como consecuencia de la disminución de la pendiente del perfil de concentración, como se observa en las figuras 3.5 b y c.



**Figura 3.5** – a) Onda aplicada para un experimento de escalón de potencial, en el cual la especie A es inactiva a potencial  $E_1$  pero se reduce en un proceso limitado por difusión a potencial  $E_2$ . b) Perfiles de concentración a diferentes tiempos para la especie A. c) Intensidad de corriente vs tiempo.

La relación de la intensidad de corriente con el tiempo está definida por la ecuación de Cottrell[53], en la que se observa una dependencia inversamente proporcional de  $i$  con  $t^{1/2}$ :

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.39)$$

Como se mencionó anteriormente, la reducción está bajo control difusional, por lo que se generarán un gradiente de potencial y una intensidad de corriente límites. El cálculo de los mismos implica la resolución de la segunda ecuación de difusión unidimensional de Fick:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.40)$$

Bajo determinadas condiciones de contorno:

$$C_0(x, 0) = C_0^* \quad (3.41)$$

$$C_0(x, t) = C_0^* \text{ si } x \rightarrow \infty \quad (3.42)$$

$$C_0(0, t) = 0 \text{ para } t > 0 \quad (3.43)$$

Estas condiciones estipulan que a  $t = 0$ , la concentración de A en toda la solución y sobre la superficie del electrodo es igual a la concentración del seno de la disolución (3.41), que esta concentración permanece incambiada para cualquier tiempo  $t$  a una distancia suficiente de la superficie del electrodo (imperturbabilidad del seno de la disolución, (3.42) y que la reacción electroquímica es más rápida que el transporte difusional (3.43).[52]

Las representaciones gráficas de densidad de corriente vs tiempo obtenidas al aplicar el escalón de potencial durante un tiempo  $t$  se conocen como curvas amperométricas, a partir de las cuales es posible obtener el valor de densidad de corriente inicial asociada a la electrooxidación de metanol sobre la superficie limpia del catalizador y la variación de la misma con el tiempo. Dado que esta variación se debe principalmente a la aparición de venenos catalíticos que ocupan los sitios activos del catalizador, este análisis permite evaluar la tolerancia de las diferentes superficies al envenenamiento catalítico. A su vez, de la integración de las gráficas  $j$  vs  $t$  es posible obtener la carga acumulada asociada al proceso.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 DEPÓSITO DE TUNGSTENO Y MOLIBDENO

Se logró establecer condiciones de deposición para cada uno de los metales, manteniendo las mismas a lo largo de todas las experiencias, tanto para las deposiciones individuales como para las sucesivas. También fueron determinados los parámetros necesarios para la mejor activación de los electrodos.

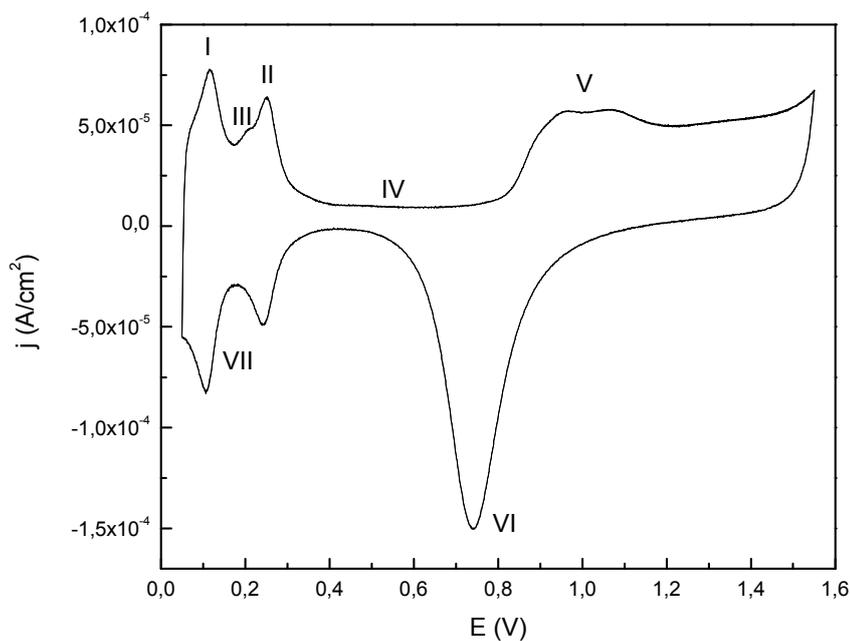
Para el molibdeno se observó que la deposición óptima se obtiene al someter al electrodo de platino a un potencial de 100 mV durante 15 minutos, en una solución  $1 \times 10^{-4}$  M  $\text{MoO}_3$  + 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por su parte, la deposición de tungsteno fue realizada durante 5 minutos, a 100 mV en una solución  $1 \times 10^{-3}$  M  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  + 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se observó que el barrido cíclico entre 50 y 400 mV (estabilización potenciodinámica) fue efectiva para obtener un perfil voltamétrico estable en todos los casos, pero no resultó suficiente para lograr un depósito estable a altos potenciales anódicos (superiores a 800 mV). Aun así, los perfiles obtenidos a partir de los ciclos de 50 a 800 mV fueron utilizados para la identificación de picos de oxidación y reducción de especies metálicas en la superficie del electrodo, así como la supresión de la adsorción/desorción de hidrógeno por la presencia de estas especies metálicas en los sitios activos del platino.

En estas condiciones se prepararon tres catalizadores: PtMo, PtW y PtW $\text{Mo}_3$ , en el cual  $\text{Mo}_3$  representa tres deposiciones sucesivas de molibdeno sobre un catalizador de PtW.

Todos los estudios fueron realizados también para un electrodo de platino policristalino liso, Pt, con el fin de comparar los resultados obtenidos en presencia y ausencia de otros metales. Por ello, resulta necesaria una descripción de las principales características del perfil voltamétrico de platino, particularmente de los procesos que se dan en su superficie en los diferentes rangos de potencial y cómo se evidencian estos en el voltagrama, presentado en la figura 4.1.

El perfil potenciodinámico presentado en la figura 4.1 es característico del platino policristalino evaluado mediante voltametría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M y ha sido reportado ampliamente en numerosos trabajos [56, 57] En él se puede identificar una serie de picos a potenciales característicos, correspondientes a diversos fenómenos que ocurren sobre la superficie del metal a medida que varía el potencial.



**Figura 4.1** –Perfil voltamétrico de Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Como en todos los perfiles voltamétricos, los valores de densidad de corriente superiores a cero corresponden a procesos anódicos, es decir, de oxidación, mientras que aquellos por debajo de cero se deben a fenómenos de reducción de especies sobre la superficie del catalizador. Cada pico de densidad de corriente está asociado a un fenómeno de este tipo y tanto su presencia como su posición en el voltagrama (dependiente del potencial al cual ocurre) son útiles para una rápida evaluación del estado de la superficie del platino, por lo que a continuación se los describirá brevemente.

En primer lugar, el pico I corresponde a la desorción oxidativa de hidrógeno atómico sobre sitios cristalinos de Pt(110), a los cuales el hidrógeno atómico se adsorbe débilmente. Este pico se ubica en potenciales cercanos a 120 mV y en estos casos, cuando se trabaja con platino policristalino en estas condiciones, tiene una densidad de corriente de pico mayor que la del pico II. La forma de adsorción responde a un proceso compartido con una molécula de agua.

El pico II corresponde también a la desorción oxidativa de hidrógeno atómico, pero sobre sitios de Pt(100) cúbicos a los que el hidrógeno se adsorbe con mayor energía. Es por ello que el pico se ubica a potenciales mayores, alrededor de 250 mV.

Cuando se realiza un barrido de potencial entre 50 y 1550 mV, la estructura superficial del platino se ve modificada de modo que se forman sitios cristalinos trigonales Pt(111), sobre los cuales puede adsorberse hidrógeno de manera diferente a la que lo hace sobre los demás sitios. Este proceso, que ocurre solamente luego de ciclar hasta potenciales altos, se evidencia en el pico III ubicado entre los picos I y II del perfil voltamétrico. Este pico siempre tiene una

densidad de corriente de pico menor a la que tienen I y II y está ubicado a potenciales en el entorno de 200 mV, formando una especie de hombro sobre el pico II. Este pico solamente aparece en el barrido anódico y al entrar en el ciclado previo en la zona de formación de una monocapa de oxígeno desde el agua adsorbida. Esos sitios trigonales surgen por el rearrreglo de sitios rectangulares por la desorción parcial de hidrógeno en el pico débilmente adsorbido en 120 mV.

Al rango de potencial en el que se ubican estos picos, aproximadamente entre 50 y 250 mV, se lo conoce como zona de adsorción/desorción del hidrógeno, y es de gran importancia en esta tesis ya que la evaluación cualitativa de su supresión en el perfil voltamétrico permite identificar la presencia de un depósito metálico de molibdeno o tungsteno. Además, a partir de la integración de los picos I, II y III (cuando estaba presente) se determinó el área de una serie de catalizadores que no pudieron ser evaluados por voltametría de *stripping* anódico de CO.

Si se aumenta el potencial por encima de la zona de desorción de hidrógeno se observa una caída de la densidad de corriente, registrándose una “meseta” entre 400 y 700 mV (IV), en la que no se observa ningún proceso de oxidación por lo que las densidades de corriente son cercanas a cero. La corriente registrada en esta zona corresponde a fenómenos de redistribución de especies cargadas en la doble capa electroquímica; la presencia de picos o de corrientes crecientes en esta zona es considerada una evidencia de contaminación por otras especies metálicas (por ejemplo, molibdeno) y es utilizada como otro indicador del estado de la superficie del catalizador.

Si se alcanzan potenciales superiores a 750 mV se registran nuevos picos en el perfil voltamétrico del platino (V), correspondientes a la oxidación sucesiva de platino desde la adsorción de agua. El primer pico, que alcanza una intensidad máxima en 960 mV, se debe a la oxidación de Pt a Pt(OH) en un proceso irreversible. Este óxido es rápidamente oxidado a PtO por encima de 1000 mV, registrándose un nuevo pico que alcanza densidades de corriente similares al anterior. Luego de este pico, la superficie del platino continúa oxidándose progresivamente y envejeciendo a PtO<sub>2</sub> hasta que a potenciales superiores a 1500 mV comienza a observarse un fuerte aumento en la densidad de corriente, correspondiente al desprendimiento de oxígeno molecular formado a partir de los óxidos superficiales de platino.

En el barrido catódico de 1550 a 50 mV, se observan procesos catódicos que se registran como picos con densidades de corriente negativas. El primero es el pico VI, asociado a la reducción de los óxidos de platino formados en la zona V y ubicado en potenciales cercanos a 750 mV. En este proceso se reduce directamente a Pt el PtO<sub>2</sub> formado en los dos pasos sucesivos observados en el barrido anódico, por lo que la carga que se obtiene de la integración del pico catódico debe ser igual a la suma de la carga obtenida de ambos picos anódicos. Tanto la posición como la forma aguda de este pico catódico son indicadores cualitativos del buen estado de la superficie de platino, ya que la reducción de los óxidos puede verse dificultada en presencia de especies contaminantes.

Por último, se observan dos picos a potenciales cercanos a 250 y 120 mV (zona VII), correspondientes a la adsorción del hidrógeno desorbido en los picos I y II, en un proceso

reversible. El pico a 100 mV corresponde a la adsorción del hidrógeno a sitios Pt(110), mientras que el pico a 250 mV corresponde a la adsorción de hidrógeno a sitios Pt(100); estos sistemas son considerados reversibles, ya que los dos procesos opuestos (adsorción y desorción) se dan a un mismo potencial.

Si el barrido de potencial se lleva hasta valores menores que 0 mV se comienza a observar un fuerte descenso de la densidad de corriente hacia valores negativos (es decir, un aumento en el valor absoluto de la densidad de corriente catódica). Esto indica que se está desprendiendo hidrógeno, formado a partir del hidrógeno adsorbido sobre la superficie del platino.

#### 4.1.1 DETERMINACIÓN DE ÁREA EFECTIVA MEDIANTE *STRIPPING* ANÓDICO DE CO

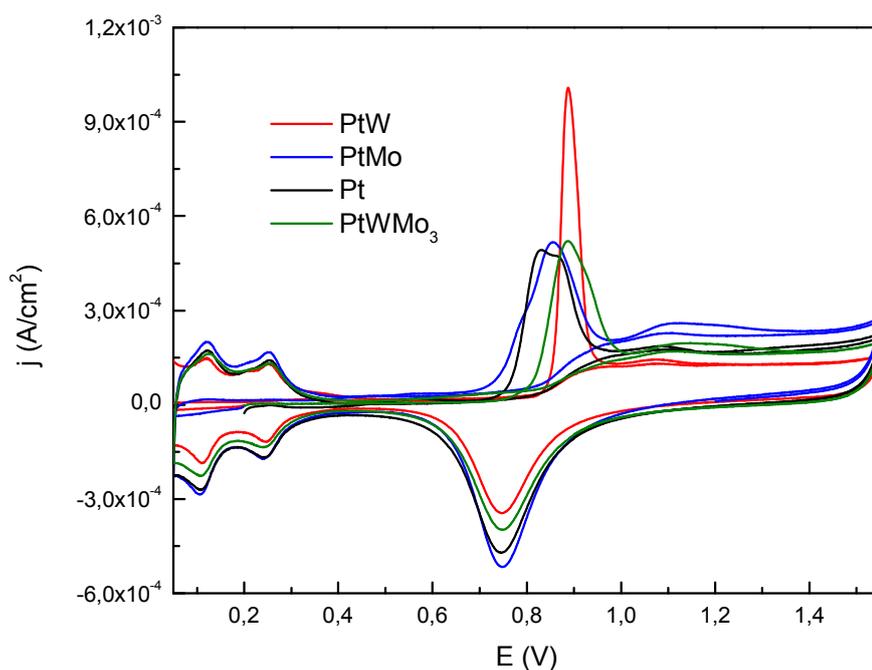
Dado que todos los valores de intensidad de corriente (I) deben ser normalizados respecto al área real del electrodo para trabajar con densidades de corriente (j), se determinó el área efectiva de los catalizadores preparados en las condiciones previamente mencionadas mediante voltametría de *stripping* anódico de monóxido de carbono. Esta técnica permite determinar el área del electrodo mediante la integración del pico de oxidación de CO observado en el voltagrama, teniendo en cuenta que en 1 cm<sup>2</sup> de platino se acumula una carga equivalente a 420 μC por la oxidación del CO adsorbido, que necesita perder dos electrones para oxidarse completamente a CO<sub>2</sub>. Los voltagramas obtenidos para los diferentes catalizadores se muestran en la figura 4.2, mientras que la Tabla 4.1 muestra los valores de área efectiva y los potenciales de inicio de la oxidación de CO.

**Tabla 4.1** –Datos obtenidos de la voltametría de *stripping* anódico de CO.

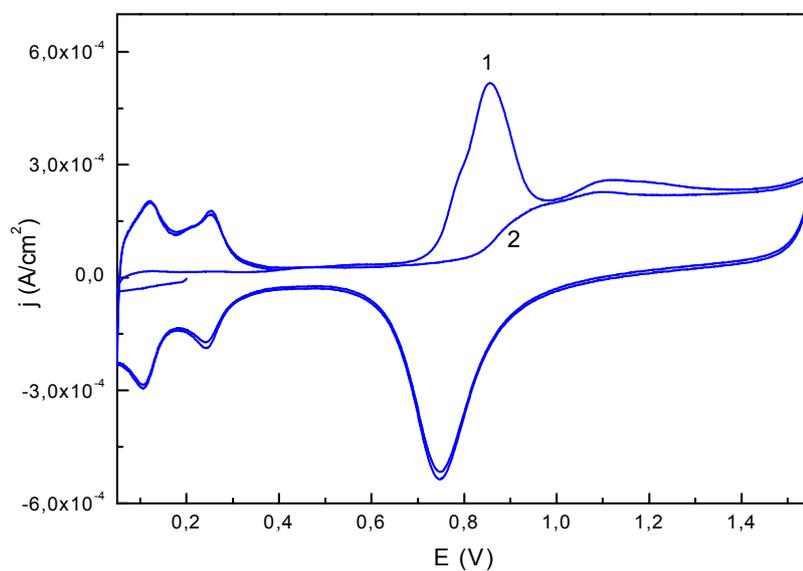
Catalizador	Área (cm <sup>2</sup> )	E inicio (mV)	E pico (mV)
<b>Pt</b>	0.420	720	830
<b>PtMo</b>	0.405	675	856
<b>PtW</b>	0.650	833	888
<b>PtWMo<sub>3</sub></b>	0.450	750	887

En los casos en que se observaron dos picos de oxidación de CO, el valor presentado como potencial del pico (E pico) corresponde al primer pico.

Dado que la determinación del área efectiva por *stripping* anódico de CO se basa en la adsorción de CO a la superficie metálica, el valor de área que se obtiene corresponde a todos los metales presentes en el catalizador a los cuales el CO puede adsorberse (Pt, Mo y W). Si bien es una técnica ampliamente utilizada, se observó que no era la mejor para este caso, ya que los depósitos son inestables por encima de 800 mV y los estudios sobre catalizadores de platino se suelen hacer en el rango de 50 a 1550 mV, con el fin de observar las características del perfil voltamétrico del platino mencionadas anteriormente.



**Figura 4.2** – Voltametría de *stripping* anódico de CO para todos los catalizadores en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.



**Figura 4.3** – Voltametría de *stripping* anódico de CO para PtMo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se muestran el primer (1) y segundo (2) ciclo de barrido de potencial.

La figura 4.3 muestra el efecto que tiene la voltametría de stripping anódico de CO sobre la superficie de PtMo. En el primer ciclo, se observan las características comunes a todos los perfiles obtenidos con esta técnica: supresión de la zona de hidrógeno por la presencia de CO adsorbido al platino, lo cual impide la adsorción/desorción de otras especies dada la fuerte interacción de CO con el metal (causa de su acción como veneno catalítico); el pico de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, ubicado a diferentes potenciales dependiendo del catalizador empleado (en presencia de especies oxigenadas y alteraciones de la distribución electrónica del platino, la oxidación de CO se ve favorecida y ocurre a potenciales menores); la aparición de óxidos de platino a potenciales superiores a 1000 mV y reducción de los mismos en un único pico ca. 750 mV en el barrido catódico. El ciclo 2, en cambio, muestra una zona de hidrógeno similar a la del platino policristalino, si bien no se observa claramente el tercer pico de hidrógeno; esto posiblemente se deba a que no se alcanza una reestructura completa de la superficie de platino en el primer ciclo, pero si se sigue ciclando el potencial entre 50 y 1550 mV en las condiciones del experimento, el tercer pico de hidrógeno aparece y se mantiene. Otra característica de este segundo ciclo es la completa ausencia de picos de oxidación o reducción de especies de molibdeno. Estos se ubican ca. 400 mV (se trata más adelante) y aparecen en presencia de un depósito; su ausencia hace pensar que los depósitos no son estables frente a la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, que podría desestabilizar estos depósitos debido a que la interacción de CO con las especies de molibdeno sería más fuerte que la de dichas especies con el platino, ni frente al ciclado hacia potenciales altos, en los que las especies podrían oxidarse y perderse como especies solubles. Esto último se comprobó al obtener los perfiles voltamétricos propios para cada catalizador y se muestra en la siguiente sección.

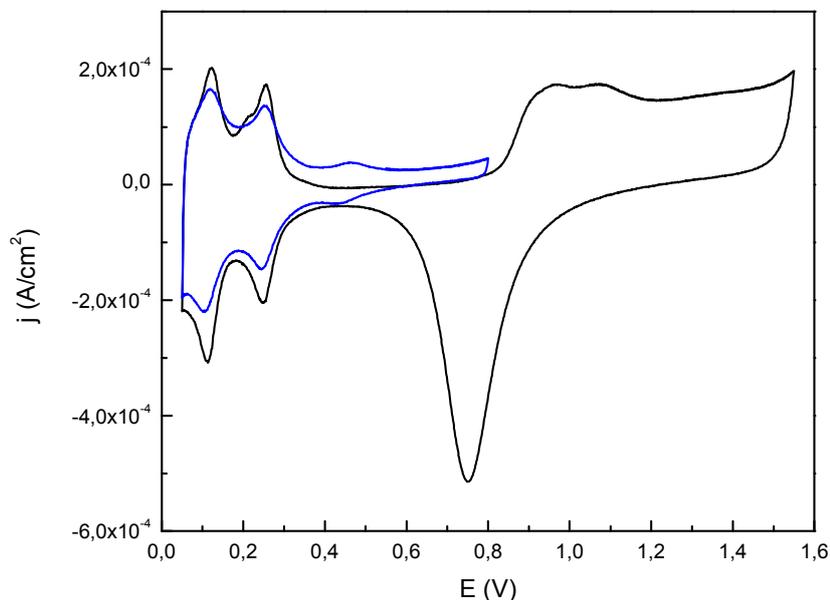
#### 4.1.2 PERFILES VOLTAMÉTRICOS

Mediante voltametría de barrido cíclico se obtuvieron los perfiles voltamétricos para los catalizadores preparados. El perfil fue obtenido inmediatamente después de la estabilización potenciodinámica, mediante un barrido entre 50 y 800 mV, verificando luego que la superficie permaneciera estable mediante otra secuencia de estabilización. Estos perfiles fueron utilizados en primera instancia como un indicador cualitativo de la presencia de depósito de molibdeno o tungsteno, dado que en todos los casos se observa una supresión de la zona de hidrógeno cuando el depósito está presente. No fue posible su uso para una medida cuantitativa del recubrimiento de especies metálicas, calculado como la diferencia en el área bajo los picos de hidrógeno en ausencia y presencia de dichas especies, ya que aparecen picos de oxidación y reducción de las especies metálicas en la zona de hidrógeno que cambian su área, principalmente en el caso del tungsteno.

Por otra parte, los perfiles fueron utilizados para la identificación de los catalizadores, dada la presencia de picos característicos para molibdeno o tungsteno. También a partir de ellos se hizo el estudio de las isothermas de adsorción, estudiando este fenómeno para todas las especies presentes (hidrógeno y especies metálicas) pero no siendo posible una separación entre las mismas (los valores de  $\Delta G_{ads, \theta=0}^{\circ}$  y  $g$  obtenidos corresponden al proceso de adsorción de todas las especies en conjunto).

En la figura 4.4 se muestra el resultado de la deposición de molibdeno sobre un electrodo de platino policristalino en medio ácido sulfúrico 1 M. Se observa la supresión de los picos de

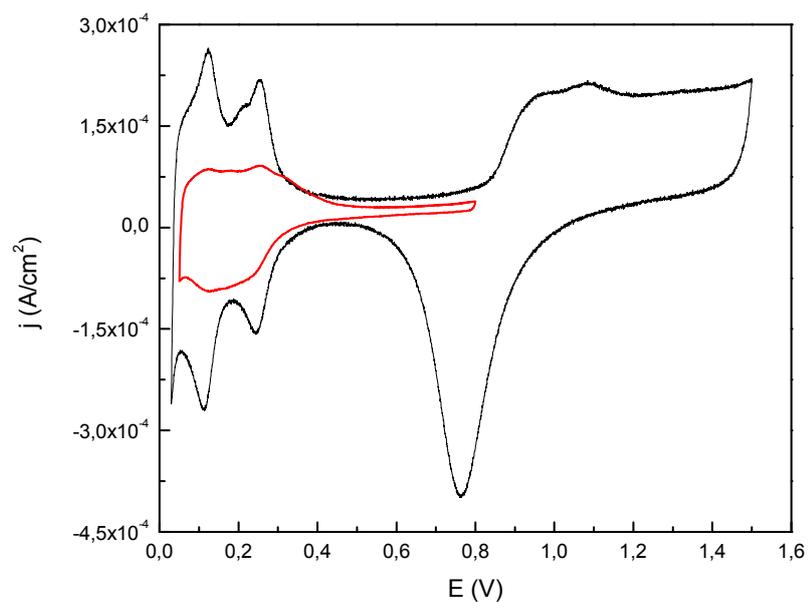
adsorción y desorción de hidrógeno, incluso con la desaparición del “tercer pico” asociado al hidrógeno adsorbido a sitios nuevos de platino. Este fenómeno se observa en todas las superficies preparadas, por lo que ha sido utilizado para una comprobación cualitativa del depósito. Por otra parte, se identifica un par de picos catódico y anódico a potencial ca. 400 mV, asociados al par reversible  $\text{MoO}_3/\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $x>0$ ). [3]



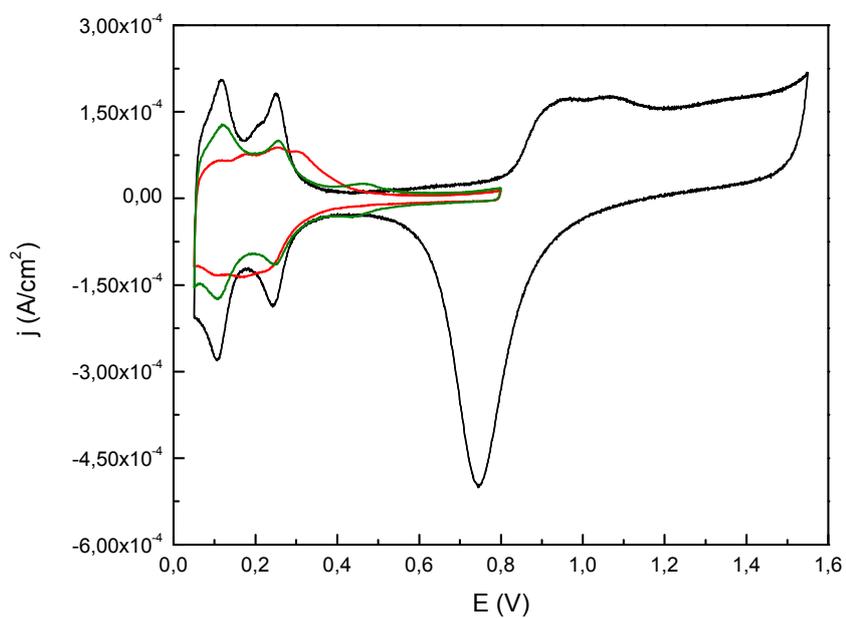
**Figura 4.4** – Perfiles voltamétricos para PtMo (azul) y Pt (negro) en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s.

La figura 4.5 muestra el perfil obtenido al depositar tungsteno sobre platino policristalino en medio ácido sulfúrico 1 M. En este caso, se observa nuevamente la supresión de la adsorción de hidrógeno y la aparición de picos característicos a 150 y 250 mV, asociados al par cuasi-reversible  $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{3-}$ . [3]

Luego de las deposiciones individuales, se procedió a realizar deposiciones sucesivas de tungsteno y molibdeno. Así se obtuvo el perfil que se muestra en la figura 4.6, al depositar tungsteno sobre platino, seguido de deposiciones sucesivas de molibdeno hasta observar la saturación del depósito (evidenciada en la estabilización del perfil, que no continúa cambiando). Luego de cada deposición se sometía al electrodo recién preparado a la secuencia de estabilización; se observó que el depósito de molibdeno se saturaba luego de la tercera deposición sobre tungsteno. Una característica destacable de estos catalizadores ternarios es que si bien su perfil voltamétrico se asemeja en gran medida al último metal depositado, su desempeño catalítico es diferente al de cada catalizador binario por separado.



**Figura 4.5** – Perfiles voltamétricos para PtW (rojo) y Pt (negro) en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s.



**Figura 4.6** – Perfiles voltamétricos para PtW (rojo), Pt (negro) y PtWMo<sub>3</sub> en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s. La notación Mo<sub>3</sub> indica tres deposiciones sucesivas de molibdeno.

Todos los perfiles obtenidos se mantienen constantes si se limita el barrido de potencial a la zona de 50 a 800 mV, pero se asemejan al del platino si se barre repetidas veces hacia potenciales mayores (800 a 1550 mV). Esta inestabilidad parece indicar que el molibdeno y el tungsteno no se depositan en su forma metálica sobre el platino, ya que si ese fuera el caso, la interacción debería ser lo suficientemente fuerte como para soportar el barrido a altos potenciales. Con el fin de obtener información cuantitativa acerca de esta interacción se realizó el estudio de las isothermas de adsorción de molibdeno, tungsteno e hidrógeno en conjunto, ya que es imposible determinar propiedades termodinámicas para una única especie en presencia de las otras.

#### 4.1.3 ESTUDIO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se determinaron  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  y  $g$  (parámetro de interacción lateral) como parámetros termodinámicos de la adsorción de hidrógeno, molibdeno y tungsteno en conjunto, dependiendo del caso, intentando caracterizar la interacción de estas especies con la superficie de platino y entre sí. Al preparar los catalizadores de PtMo, PtW y PtW<sub>3</sub> se comprobó que todos, junto al platino, coincidían en los valores de estos parámetros: en el entorno de -5 kJ/mol para  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  y 10 kJ/mol para  $g$ , que correspondería a una interacción lateral atractiva.

El valor de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  corresponde a una interacción débil del tipo de adsorción física (fisisorción), sin la formación de enlaces químicos entre el platino y las especies adsorbidas. Además, se observó que los valores en ausencia de especies metálicas, correspondientes únicamente a la adsorción de hidrógeno sobre platino, son iguales a los valores en presencia de molibdeno y tungsteno. Esto sugiere que las especies metálicas no están involucradas en un verdadero proceso de adsorción química y que no influyen en la adsorción de hidrógeno sobre platino, por lo que no deben estar ocupando sitios activos del mismo. Como consecuencia de esto, se presume que no se alcanzó la reducción completa de tungsteno o molibdeno a sus formas metálicas, si no que la secuencia de deposición es útil únicamente para concentrar especies solubles de ambos metales en la capa más externa de la doble capa electroquímica (plano exterior de Helmholtz, OHP).

Estos resultados nos llevaron a probar el tratamiento de activación catódica como un posible método de estabilización del depósito metálico, esperando que el potencial catódico al que se somete el electrodo durante la activación fuera suficiente para reducir a la especie a su forma metálica o, al menos, favorecer una interacción más fuerte entre las especies solubles y la superficie de platino. Las condiciones utilizadas para la activación, así como los catalizadores obtenidos y su caracterización electroquímica son presentados a continuación.

## 4.2 ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES MEDIANTE TRATAMIENTO CATÓDICO

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis se ha observado que el tratamiento catódico provoca un aumento de la actividad catalítica de los electrodos, explicada por dos efectos del

tratamiento: el aumento de la tasa de difusión superficial de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y la formación de nuevas especies hidroxiladas adsorbidas. Esto se debe a un juego de enlaces de los sitios activos y superactivos con respecto a los centros de hidratación y grados de solvatación.

El primer efecto se debe a que la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es mayor en la superficie tratada que en la que no recibió el tratamiento. Como un caso análogo, es conveniente mencionar que la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en una superficie de Pt(110) (1x2) es dos órdenes de magnitud mayor que en la superficie de Pt(110) (1x1). Así, el reordenamiento de los átomos de platino podría generar nuevos sitios de platino que permitan una mayor difusión del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y favorezcan el encuentro de estas especies con las especies hidroxiladas,  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . A su vez, a raíz de la reestructuración de la superficie de platino, se genera un mayor número de sitios de platino sobre los cuales puede darse la descarga de agua para generar especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sobre átomos de platino menos coordinados y –por lo tanto– “más libres” para adsorber agua. Este mayor número de especies hidroxiladas, que se ubican en capas de agua ordenadas, facilitaría el encuentro de las especies  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , permitiendo la oxidación de metanol a menores recubrimientos de especies  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Si bien la adsorción de metanol y de especies hidroxiladas se da en los mismos sitios (y por lo tanto, son procesos que compiten entre sí), la superficie activada catódicamente favorece la oxidación de metanol, sobre todo cuando el recubrimiento de ambas especies es igual.

El segundo efecto se debe a la formación de especies hidroxiladas sobre sitios de platino “superactivo”, según la ecuación:



Estas especies  $[\text{Pt}_{\text{superact}}(\text{OH})]_{\text{ads}}$  tienen una energía diferente a las especies  $[\text{Pt}(\text{OH})]_{\text{ads}}$  normales, pero favorece la oxidación de los intermediarios  $\text{CO}_{\text{ads}}$  de la misma manera: por un mecanismo de Langmuir–Hinshelwood como el descrito en la ecuación (1.18 a). Se cree que en el caso de las superficies activadas, la reacción (1.18 a) es más rápida que para las especies  $[\text{Pt}(\text{CO})]_{\text{ad}}$  y  $[\text{Pt}(\text{OH})]_{\text{ad}}$  comunes. [50]

En la segunda parte de este trabajo se estudió el efecto de un tratamiento de activación catódica sobre la actividad de los catalizadores de Pt y PtMo, para luego realizar su caracterización electroquímica y evaluación de su actividad catalítica, al igual que para los catalizadores no activados. Se estudió también este tratamiento sobre Pt, para poder separar los efectos provocados por la activación de los provocados por la presencia de molibdeno, lo cual es esencial a la hora de comparar resultados. Dado el mayor número de variables que se presentan en esta parte, se eligió trabajar con un único electrodo binario, siendo este el de PtMo.

Al igual que para la deposición de molibdeno y tungsteno, el potencial y el tiempo de activación fueron optimizados para el electrodo de PtMo y fueron utilizados también para la activación del catalizador de Pt, con la intención de que el tratamiento fuera exactamente el mismo en todos los casos. Se determinó que la mejor activación se obtiene al someter al electrodo recién preparado a un potencial de -200 mV durante 15 minutos, en ácido sulfúrico 1 M con burbujeo de  $\text{N}_2$ .

Para simplificar la notación, durante la comparación de catalizadores activados y no activados se indicará con el subíndice “act” a los catalizadores activados, mientras que los no activados se indicarán con un subíndice “o”. Así, los catalizadores tratados con este método fueron Pt<sub>act</sub> y PtMo<sub>act</sub>, mientras que los que no fueron activados se denominarán Pt<sub>o</sub> y PtMo<sub>o</sub>. En el caso de PtW y PtWMo<sub>3</sub>, al no ser parte del estudio de los efectos de la activación catódica, no se agregan subíndices.

Al igual que para los otros catalizadores, es necesario conocer el área real de estos para trabajar con unidades de densidad de corriente y comparar los resultados. Como se mencionó anteriormente, si bien la voltametría de *stripping* anódico de CO es el método usado generalmente para determinar el área del electrodo, en este caso no es conveniente ya que elimina el depósito de molibdeno. Además, consideramos la posibilidad de que la fuerte adsorción de CO al catalizador eliminara los efectos de la activación, que podrían consistir en una ordenación particular de las especies solubles de molibdeno sobre la superficie del platino. Por estas razones, se eligió como método para la determinación del área la deconvolución e integración de los picos de desorción de hidrógeno, cuyas características y resultados se discuten a continuación.

#### 4.2.1 DETERMINACIÓN DE ÁREA EFECTIVA POR DECONVOLUCIÓN DE PICOS DE DESORCIÓN DE HIDRÓGENO

Las áreas determinadas mediante esta técnica y la de voltametría de *stripping* anódico de CO no pueden ser comparadas, ya que se basan en dos fenómenos: mientras que el *stripping* de CO depende de la adsorción de dicho gas a la superficie de todos los metales presentes, los picos de hidrógeno corresponden a la desorción de hidrógeno atómico desde sitios activos del platino. Así, el área determinada por integración de los picos de hidrógeno corresponde al área de sitios activos de platino disponibles para dicho fenómeno de adsorción/desorción reversible. Esto provoca que los sitios activos ocupados por especies de molibdeno, en caso de una adsorción química, no sean considerados dentro del área determinada (incluso, en los perfiles voltamétricos se puede observar cómo la presencia de molibdeno o tungsteno suprime la zona de adsorción y desorción de hidrógeno). Por otra parte, el *stripping anódico* de CO se basa en la adsorción de dicho gas, que puede desplazar a las especies de molibdeno y tungsteno de los sitios activos de platino, o incluso adsorberse a metales diferentes del platino, considerándolos como sitios activos tenidos en cuenta para el cálculo del área efectiva.

**Tabla 4.2** –Área efectiva de los catalizadores, determinada mediante deconvolución e integración de los picos de desorción de hidrógeno.

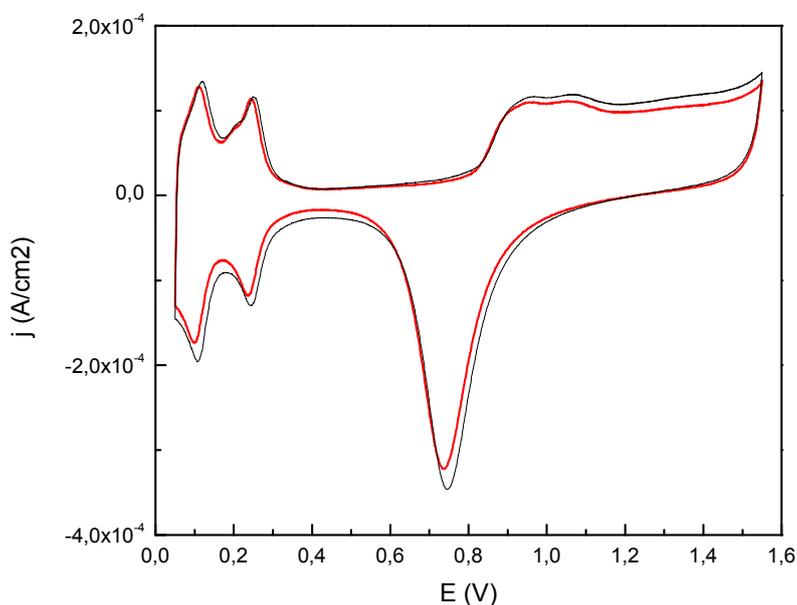
Catalizador	Área efectiva (cm <sup>2</sup> )
Pt <sub>o</sub>	0.64
Pt <sub>act</sub>	0.73
PtMo <sub>o</sub>	0.22
PtMo <sub>act</sub>	0.35

Para poder establecer comparaciones, se determinó con esta técnica el área de los electrodos de Pt<sub>o</sub> y PtMo<sub>o</sub> preparados en la primera parte del trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2. En este caso, dado que la oxidación completa del hidrógeno adsorbido involucra un único electrón, la densidad de carga utilizada para el cálculo del área es 210  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Es conveniente destacar que en todas las comparaciones presentadas en la sección de Resultados y Discusión, las áreas de los electrodos fueron determinadas mediante un mismo método.

Si bien podría pensarse que hay una relación directa entre la activación y el aumento del área efectiva del electrodo, catalizadores preparados más adelante muestran un efecto inverso, por lo que no se puede concluir que exista dicha correlación.

#### 4.2.2 PERFILES VOLTAMÉTRICOS

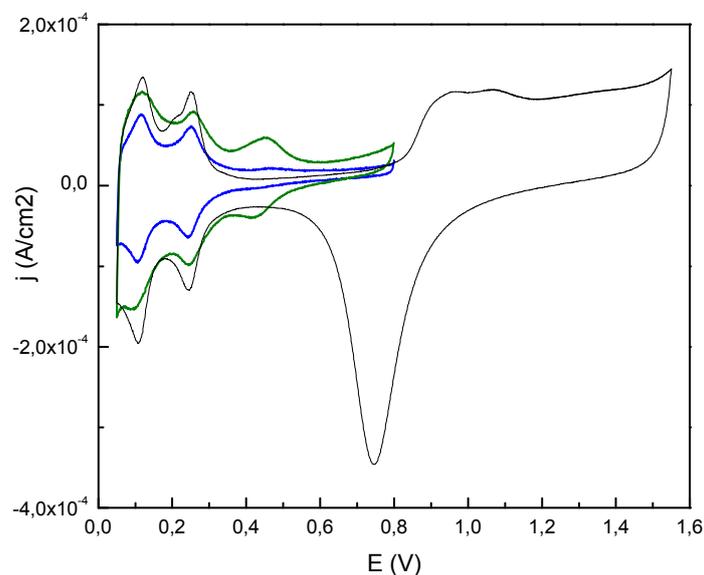
El perfil voltamétrico de Pt<sub>act</sub> se muestra en la figura 4.7, mientras que el del catalizador de PtMo<sub>act</sub> se compara con el de PtMo<sub>o</sub> en la Figura 4.8. Como puede verse, el perfil del platino no varía en gran medida si se lo activa pero el de PtMo sí lo hace, observándose una mayor densidad de corriente asociada a la oxidación/reducción del par reversible MoO<sub>3</sub>/H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (x>0). Esto hace pensar que la activación catódica provoca una acumulación de especies solubles de molibdeno sobre la superficie del platino, teniendo en cuenta que la diferencia no puede deberse a un cambio en el área del electrodo porque se comparan densidades de corriente, no corrientes absolutas.



**Figura 4.7** – Perfiles voltamétricos para Pt<sub>act</sub> (rojo) y Pt<sub>o</sub> (negro) en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s.

Los efectos observados en el perfil voltamétrico de  $Pt_{act}$  son muy diferentes de los reportados en [50]. En nuestro trabajo no se obtuvieron picos en la zona de la doble capa electroquímica, asociados a la evolución de hidrógeno sub-superficial o la descarga de agua en nuevos sitios de platino; si bien se observaron diferencias en la zona de óxidos de platino estas desaparecen al ciclar dos veces hasta 1550 mV, por lo que los cambios son mucho menos estables que los reportados en trabajos anteriores. El perfil presentado en la figura (4.7) corresponde al tercer ciclo de 50 a 1550 mV, donde se observa únicamente un leve corrimiento del pico de reducción de los óxidos de platino hacia potenciales más negativos.

Esta diferencia en los efectos obtenidos puede atribuirse a un tratamiento de activación catódica mucho más leve que el realizado en [50], ya que en nuestro trabajo el potencial utilizado fue de -200 mv, no de -1000 mV. Esto puede haber sido insuficiente para generar la reestructuración del platino necesaria para la evolución de hidrógeno sub-superficial. De todos modos se observan efectos de la activación catódica sobre la actividad catalítica, aún luego de ciclar el potencial hasta 1550 mV y obtener el perfil presentado en la figura 4.7.



**Figura 4.8** – Perfiles voltamétricos para  $PtMo_{act}$  (verde),  $PtMo_o$  (azul) y  $Pt_o$  (negro) en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s.

Con respecto a  $PtMo_{act}$ , este no había sido estudiado con anterioridad, por lo que no hay antecedentes con los cuales comparar el perfil presentado en la figura 4.8.

Estos perfiles fueron utilizados tanto para la determinación del área de los electrodos como para el estudio de las isotermas de adsorción.

### 4.2.3 ESTUDIO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para evaluar el efecto de la activación catódica sobre la interacción entre las especies de molibdeno y el platino, se realizó un nuevo estudio de las isotermas de adsorción para estos catalizadores. En este estudio se observó que la naturaleza de la interacción no varía a pesar de la activación, ya que los valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  y  $g$  son los mismos para catalizadores activados y no activados. Esto demuestra que la activación catódica no fue suficiente para reducir completamente el molibdeno a su forma metálica, ya que la interacción sigue siendo una fisisorción; por lo tanto, no se observa la interacción esperada para una deposición potenciostática de un metal sobre platino, aún en presencia del fuerte campo eléctrico presente en la activación catódica. Esto se ve reflejado en la inestabilidad del estado activado, que desaparece luego de algunos ciclos en el rango de 50 a 1550 mV, al igual que sucedía con el depósito de los catalizadores no activados. Sin embargo, más adelante se observará que la activación catódica sí tiene efectos sobre la actividad catalítica de estos catalizadores.

Se decidió estudiar el efecto de un aumento de la concentración de molibdeno sobre la interacción de dicho metal con platino. Así, se prepararon catalizadores de PtMo a partir de una solución más concentrada de  $\text{MoO}_3$ , para determinar si el aumento de concentración de especies de molibdeno en el OHP contribuía a la estabilización del depósito. Se utilizó una solución de  $\text{MoO}_3$  de concentración  $5 \times 10^{-4}$  M, debido a que la baja solubilidad de  $\text{MoO}_3$ , incluso en medio ácido a altas temperaturas, no permitió la evaluación de concentraciones superiores.

De ahora en adelante, los catalizadores preparados a partir de la solución  $5 \times 10^{-4}$  M de  $\text{MoO}_3$  se identificarán con la letra *h* (del inglés *highest*, por corresponder a la concentración más alta), siendo  $\text{PtMo}_{o,h}$  y  $\text{PtMo}_{act,h}$  los catalizadores sin activar y activado, respectivamente. Para diferenciar los catalizadores preparados con la solución original de concentración  $1 \times 10^{-4}$  M, estos tendrán el subíndice *l*, del inglés *lowest*.

## 4.3 EFECTOS DEL AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MOLIBDENO EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Al igual que para los demás catalizadores, en primera instancia se determinó el área efectiva de los catalizadores. La técnica utilizada fue la deconvolución de los picos de hidrógeno, por los motivos expuestos anteriormente. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.3.

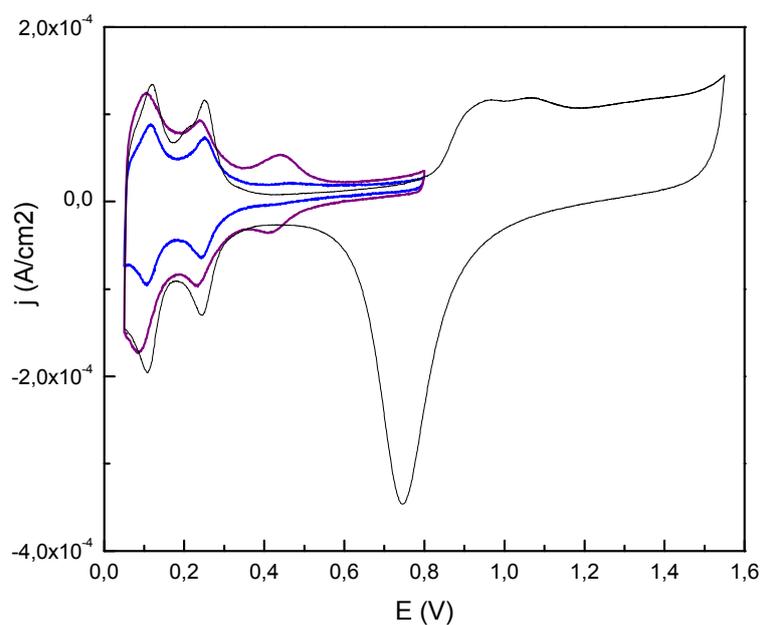
Se muestran las áreas de los catalizadores caracterizados en la sección anterior como comparación. Los perfiles voltamétricos mostrados a continuación, al igual que los anteriores, fueron corregidos con estos valores de área.

**Tabla 4.3** –Área efectiva de los catalizadores, determinada mediante deconvolución e integración de los picos de desorción de hidrógeno.

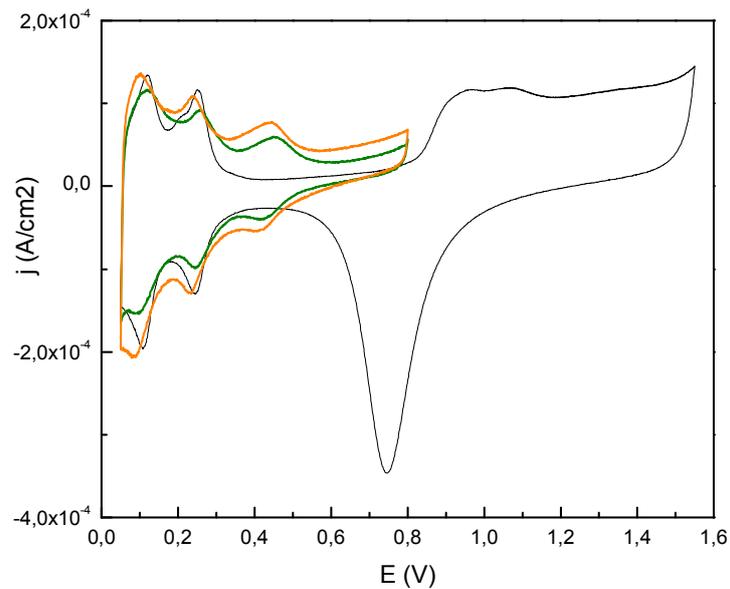
Catalizador	Área efectiva (cm <sup>2</sup> )
Pt <sub>o</sub>	0.64
Pt <sub>act</sub>	0.73
PtMo <sub>o,l</sub>	0.22
PtMo <sub>act,l</sub>	0.35
PtMo <sub>o,h</sub>	0.49
PtMo <sub>act,h</sub>	0.27

#### 4.3.1 PERFILES VOLTAMÉTRICOS

Para evaluar únicamente los efectos del aumento de concentración sobre los perfiles voltamétricos de los catalizadores se comparan perfiles de catalizadores no activados y activados por separado, en las figuras 4.9 y 4.10 respectivamente.



**Figura 4.9** – Perfiles voltamétricos para PtMo<sub>o,l</sub> (azul),PtMo<sub>o,h</sub> (lila) y Pt<sub>o</sub>(negro) en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s.



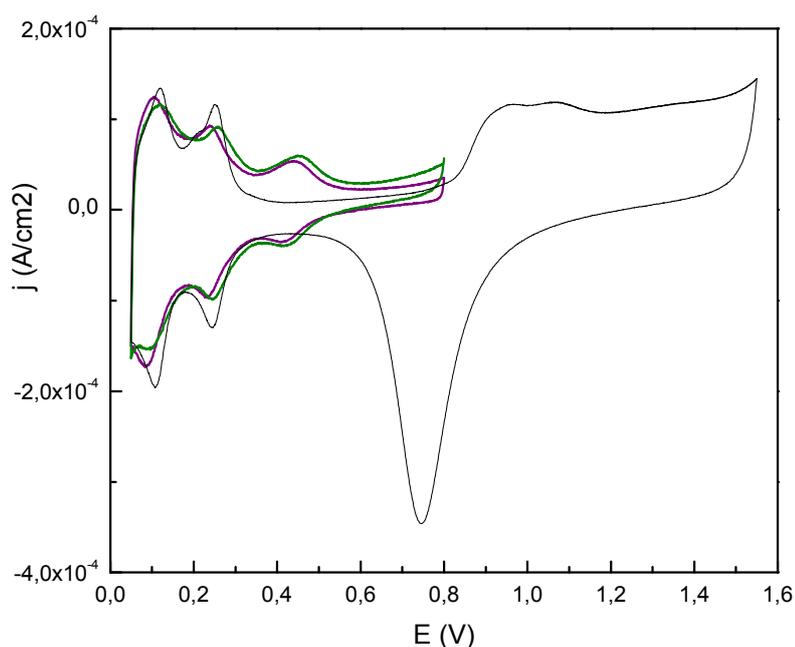
**Figura 4.10** – Perfiles voltamétricos para  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  (verde),  $\text{PtMo}_{\text{act},h}$  (anaranjado) y  $\text{Pt}_o$  (negro) en ácido sulfúrico 1 M obtenidos a 100 mV/s.

Por último, se observó que el perfil de  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  es similar al de  $\text{PtMo}_{o,h}$  (Figura 4.11). Esto, en otras palabras, podría expresarse como que los efectos del aumento de concentración de molibdeno sobre el perfil voltamétrico son similares a los obtenidos mediante la activación catódica en una solución de menor concentración.

Esto podría deberse a un aumento de la concentración local de especies de molibdeno en el OHP debido a la activación catódica, ya que se puede obtener un perfil similar aumentando cinco veces la concentración de  $\text{MoO}_3$  en el seno de la solución. Sin embargo, que el perfil voltamétrico obtenido mediante los dos métodos sea similar no implica necesariamente que la actividad catalítica vaya a ser la misma, ya que la activación podría modificar también los sitios activos de platino. Este aspecto se estudia detalladamente más adelante.

Para evaluar el efecto de la concentración de  $\text{MoO}_3$  en la interacción entre las especies de molibdeno y la superficie de platino, se estudiaron nuevamente las isotermas de adsorción para estos catalizadores. Una vez más, los valores de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  y  $g$  fueron se ubicaron en el entorno de -5 kJ/mol y 10 kJ/mol, respectivamente.

Una vez caracterizados electroquímicamente todos los catalizadores preparados, resta estudiar su actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol en medio ácido.



**Figura 4.11** – Perfiles voltamétricos para PtMo<sub>act,l</sub> (verde), PtMo<sub>o,h</sub> (lila) y Pt<sub>o</sub> (negro) en ácido sulfúrico 1 M, obtenidos a 100 mV/s.

#### 4.4 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA

La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada mediante voltametría de barrido lineal, realizada en una solución 0.1 M de metanol y 1 M de ácido sulfúrico, en ausencia de oxígeno. A partir de esta técnica se obtuvieron los potenciales de inicio de la reacción y la pendiente de Tafel asociada a la misma, utilizados para la comparación de catalizadores. A su vez, los gráficos obtenidos con este procedimiento permiten una comparación del rendimiento de los catalizadores en todo el rango de potenciales entre 0 y 800 mV (no sólo al inicio). Los datos obtenidos de este ensayo fueron tratados para obtener una curva de  $\eta$  vs  $\log(j)$ , utilizando el potencial en lugar del sobrepotencial ( $\eta$ ), considerando que el potencial de circuito abierto al que está referido el sobrepotencial permanece constante y es el mismo en todos los casos, además de ser despreciable. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 4.4, mientras que en las figuras 4.12 y 4.13 se muestran los resultados para los electrodos preparados en la primera y la segunda parte del trabajo. Es necesario recordar que sólo pueden ser comparados en términos de densidad de corriente aquellos electrodos cuya área fue determinada mediante un mismo método. Esto no afecta los valores de potencial de inicio de la reacción o las pendientes de Tafel presentadas en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4** –Parámetros cinéticos obtenidos para todos los catalizadores.

Catalizador	Pendiente de Tafel (mV/dec)	E inicio (mV)
<b>Pt<sub>o</sub></b>	60	318
<b>Pt<sub>act</sub></b>	90	216
<b>PtW<sub>o</sub></b>	120	216
<b>PtWMo<sub>3 o</sub></b>	90	318
<b>PtMo<sub>o,l</sub></b>	120	241
<b>PtMo<sub>act,l</sub></b>	90	219
<b>PtMo<sub>o,h</sub></b>	120	186
<b>PtMo<sub>act,h</sub></b>	120	205

De manera análoga a los demás catalizadores, el subíndice “o” en los catalizadores de PtW y PtWMo<sub>3</sub> indican que estos no fueron activados catódicamente.

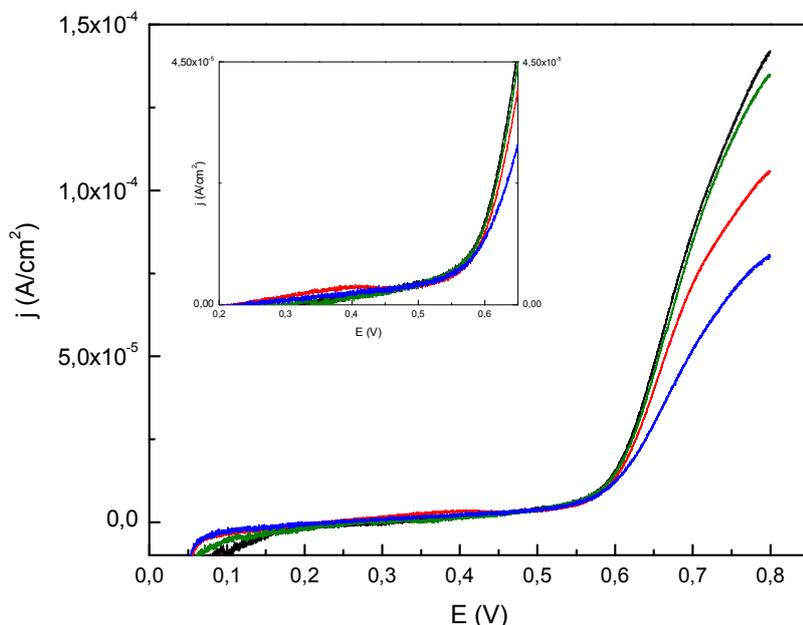
En primer lugar, se puede observar la influencia que tiene la adición de uno o dos metales al platino sobre su actividad catalítica. Tanto para el tungsteno como para el molibdeno depositados de manera individual, el potencial de inicio de la reacción disminuye, indicando así que la energía de activación para la reacción global es menor. Esto probablemente se deba, como ya se mencionó en la Introducción, al llamado “efecto bifuncional” por el cual la formación de especies hidroxiladas a partir de la descarga de agua sobre átomos del segundo metal (molibdeno o tungsteno) se da a potenciales menores que sobre los sitios de platino. Estas especies hidroxiladas son capaces de reaccionar con los intermediarios fuertemente adsorbidos, provocando su oxidación por un mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, por lo que su aparición a potenciales menores adelanta el comienzo de la reacción. [5,7,51]

Particularmente en el caso del molibdeno, se ha propuesto previamente que la mejora en la actividad catalítica de catalizadores de platino adicionados con molibdeno puede deberse a un efecto de *spillover* de oxígeno, que afectaría únicamente a los intermediarios de [CO] adsorbidos débilmente. [42]

En el caso de la deposición sucesiva, no se observa un efecto positivo de la adición de ninguno de los dos metales. Esto podría deberse a algún fenómeno redox superficial entre las especies de W y Mo, que alteraran su estado de oxidación de manera que no estén presentes sus especies activas frente a la descarga de agua.

En cuanto a las corrientes máximas alcanzadas por cada catalizador, es notable la diferencia entre los electrodos de Pt y PtWMo<sub>3</sub> y los de PtW y PtMo. Esta diferencia puede estar dada por una disminución en el número de sitios activos de platino al agregar molibdeno o tungsteno; si bien las intensidades están normalizadas respecto al área efectiva del electrodo, es necesario recordar que el área determinada por *stripping* anódico de CO incluye a los sitios de W y Mo, pero que la adsorción de metanol (para su posterior oxidación) se da únicamente sobre Pt. Así, una disminución en el área de Pt podría pasar desapercibida en una medida de área efectiva por *stripping* anódico de CO, pero resultaría en densidades de corriente menores. Sin embargo, esta hipótesis no es coherente con los resultados presentados por el catalizador de

PtWMo<sub>3</sub>, que presenta densidades de corriente similares a las de Pt aún luego de cuatro deposiciones sucesivas de otros metales que cubren sitios activos de Pt. Esto hace necesario buscar otra posible explicación que no involucre el número de sitios activos de platino, si no su actividad intrínseca.



**Figura 4.12** –Voltametrías de barrido lineal en 0.1 CH<sub>3</sub>OH + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para Pt<sub>0</sub> (negro), PtWMo<sub>3,0</sub> (verde), PtW<sub>0</sub> (rojo) y PtMo<sub>0</sub> (azul), realizadas a 1 mV/s. El potencial fue barrido a partir de 50 mV.

Así, podría suceder que los sitios activos de platino se tornen menos activos al tener molibdeno o tungsteno, de forma individual, en sitios de platino contiguos. Este descenso en la actividad podría deberse a que la oxidación de metanol siga un mecanismo diferente de reacción en cada caso; para comprobar esto es necesario el estudio de los coeficientes de transferencia de carga,  $\tilde{\alpha}$ , asumiendo cada paso del mecanismo como un posible rds. Este coeficiente, presentado en la sección 1.1, está definido para un único paso electroquímico de transferencia monoeléctronica o químico sin transferencia directa de electrones, y determina el valor de la pendiente de Tafel para todo el proceso multieletrónico; además, su valor permite identificar el paso determinante de la velocidad del proceso global (rds) y así obtener información sobre el mecanismo de la reacción. Si observamos los valores de la pendiente de Tafel, es evidente que el paso determinante de la velocidad es diferente para Pt, PtWMo<sub>3</sub> y PtW o PtMo; a partir de la ecuación 3.16 (pág. 30) puede deducirse que a una temperatura de 298 K una pendiente (b) de 60 mVdec<sup>-1</sup> corresponde a un valor de  $\tilde{\alpha} = 1$ , una de 90 mVdec<sup>-1</sup> a un valor de  $\tilde{\alpha} = 2/3$  y una pendiente de 120 mVdec<sup>-1</sup> a un valor de  $\tilde{\alpha} = 1/2$ . A partir del cálculo de  $\tilde{\alpha}$  para el mecanismo presentado en la Introducción, se pudo determinar el rds más probable sobre cada superficie. Los resultados de la determinación de  $\tilde{\alpha}$  se muestran en

la Tabla 4.5 para el mecanismo que involucra una reacción de Langmuir–Hinshelwood (L-H) y en la Tabla 4.6 para un mecanismo que involucra una reacción de Eley–Rideal inversa (E-R), junto con los pasos de cada mecanismo. Cabe recordar que el coeficiente  $\bar{\alpha}$  se calcula según la ecuación 3.13 (pág. 30); se asume un factor de simetría  $\beta = 0.5$  y que el rds ocurre una única vez en la oxidación de una molécula de metanol, por lo que  $\nu = 1$  en todos los casos.

**Tabla 4.5** – Cálculo de  $\bar{\alpha}$  para el mecanismo que incluye un paso L-H, con  $n = 5$ .

	Paso	r	$\vec{\gamma}$	$\bar{\alpha}$
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pt} \rightarrow \text{Pt-CH}_2\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	0	9/2
2	$\text{Pt-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Pt}_2\text{-CHOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	1	7/2
3	$\text{Pt}_2\text{-CHOH} \rightarrow \text{Pt}_3\text{-COH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	2	5/2
4	$\text{Pt}_3\text{-COH} \rightarrow \text{Pt-CO} + 2 \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	3	3/2
5	$\text{Pt-CO} + \text{Pt-OH} \rightarrow \text{Pt-COOH}$	0	4	1
6	$\text{Pt-COOH} \rightarrow \text{Pt} + \text{CO}_2\text{H} + \text{e}^-$	1	4	1/2

**Tabla 4.6** – Cálculo de  $\bar{\alpha}$  para el mecanismo que incluye un paso E-R, con  $n = 6$ .

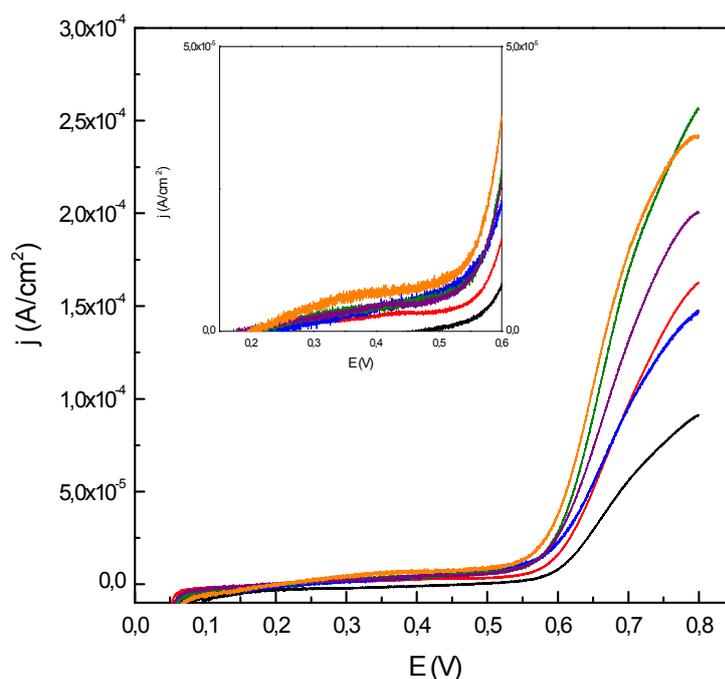
	Paso	r	$\vec{\gamma}$	$\bar{\alpha}$
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pt} \rightarrow \text{Pt-CH}_2\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	0	11/2
2	$\text{Pt-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Pt}_2\text{-CHOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	1	9/2
3	$\text{Pt}_2\text{-CHOH} \rightarrow \text{Pt}_3\text{-COH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	2	7/2
4	$\text{Pt}_3\text{-COH} \rightarrow \text{Pt-CO} + 2 \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	3	5/2
5	$\text{Pt-CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt-COOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1	4	3/2
6	$\text{Pt-COOH} \rightarrow \text{Pt} + \text{CO}_2\text{H} + \text{e}^-$	1	5	1/2

Así, mientras que sobre el electrodo de Pt el paso determinante de la velocidad es la combinación química de  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  (sin transferencia de electrón), sobre PtW y PtMo es la desorción de la especie  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$ , con transferencia monoelectrónica, para generar  $\text{CO}_2$  disuelto la que determina la velocidad de reacción. Esta desorción de  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$  podría verse impedida por cambios en la superficie del platino, provocados por la presencia de especies solubles de molibdeno y tungsteno sobre el mismo, en el OHP de la doble capa electroquímica. Esto también podría explicar la disminución en la velocidad la reacción global, debida a la menor actividad de los sitios activos hacia la oxidación de metanol. Sobre  $\text{PtWMo}_3$ , en cambio, no hay ningún paso cuyo  $\bar{\alpha}$  se igual al determinado; esto se explica si en el paso determinante de la velocidad participa una especie cuya adsorción no sigue una isoterma de Langmuir (probablemente,  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ ). Este efecto no parece alterar en gran medida la cinética de la reacción, ya que las densidades de corrientes obtenidas son similares que para el platino, ni disminuyen el potencial de inicio de la reacción, por lo que puede presumirse que la energía de las especies adsorbidas es similar que para el caso de una isoterma de Langmuir.

Con respecto al tratamiento catódico, es claro el efecto que tiene esta activación sobre los potenciales de inicio de la oxidación de metanol que se muestran en la Tabla 4.4. Como se mencionara anteriormente, la activación catódica tiene efectos positivos sobre el electrodo de platino policristalino, provocando la reorientación de la red cristalina y generando especies

adsorbidas más activas que las normales ( $[\text{CO}]_{\text{superact}}$  en comparación con  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$ ). También fue mencionado el efecto de la activación sobre la descarga de agua, permitiendo la formación de especies  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  a potenciales menores que en el platino sin tratamiento. La suma de estas dos alteraciones puede explicar el descenso del potencial de inicio de la reacción en ausencia de molibdeno, es decir, comparando únicamente  $\text{Pt}_0$  y  $\text{Pt}_{\text{act}}$ . Adicionalmente, la comparación de los resultados de  $\text{PtMo}_0$  y  $\text{PtMo}_{\text{act}}$  muestra un efecto claro de la activación, independiente del que tiene la adición de molibdeno al platino. A priori se podría pensar que estos efectos serían aditivos, pero el resultado indica que el potencial de inicio para  $\text{Pt}_{\text{act}}$  y  $\text{PtMo}_{\text{act}}$  es muy similar, lo que plantea la posibilidad de que la mayor mejora en la actividad catalítica del platino se deba a la activación y no a la adición del molibdeno. Es decir, la adición de molibdeno a catalizadores activados no tiene efectos importantes sobre el potencial de inicio de la reacción.

La situación es diferente si se desea comparar la densidad de corriente obtenida con catalizadores activados frente a los no activados. En el caso del platino, el tratamiento catódico resulta en un aumento de la densidad de corriente en todo el rango de potenciales estudiado; esto se puede explicar por el efecto de la activación sobre el coeficiente difusional de  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$ , cuyo aumento permite un mayor “encuentro” de especies  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ , aumentando las densidades de corriente.



**Figura 4.13** –Voltametrías de barrido lineal en 0.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para  $\text{Pt}_0$  (negro),  $\text{Pt}_{\text{act}}$  (rojo),  $\text{PtMo}_{0,l}$  (azul),  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  (verde),  $\text{PtMo}_{0,h}$  (lila) y  $\text{PtMo}_{\text{act},h}$  (anaranjado), realizadas a 1 mV/s. El potencial fue barrido a partir de 50 mV.

Es notable que los efectos de la activación catódica se observen aun cuando el tratamiento efectuado fue mucho más suave que el realizado por el grupo del Laboratorio de Electroquímica Fundamental [51]. En este trabajo, el desprendimiento de hidrógeno a potenciales negativos, pero de poca magnitud (-200 mV) durante tiempos relativamente cortos (15 minutos) provoca cambios sobre el platino que si bien son de menor magnitud que los observados a potenciales mayores, de todos modos resultan en una mejora de la actividad catalítica.

Al comparar la actividad de  $Pt_{act}$  y  $PtMo_{o,l}$  puede observarse que aunque el mecanismo que sigue la reacción y el potencial en el cual comienza son diferentes, el comportamiento de ambos catalizadores a potenciales mayores es similar. Particularmente, a 700 mV (potencial al cual se espera que funcione el ánodo de una celda DMFC) la densidad de corriente alcanzada por ambos catalizadores es la misma; una decisión basada en estos resultados a la hora de elegir el mejor catalizador para este tipo de celdas también debería tener en cuenta el efecto positivo de la adición de Mo sobre la oxidación de  $[CO]_{ads}$ , si bien este no se ha estudiado aún en  $Pt_{act}$  o  $PtMo_{act,l}$ .

La explicación de este comportamiento similar puede estar dada por el efecto que tiene ambas modificaciones sobre la disponibilidad de especies  $[OH]_{ads}$ : la descarga de agua tanto sobre molibdeno como sobre platino activado se da a potenciales menores que sobre platino sin activar, permitiendo un mayor recubrimiento de esta especie a potenciales dados (por ejemplo, 700 mV). Esta mayor disponibilidad de especies oxigenadas se puede traducir en una mayor velocidad de reacción y, por lo tanto, mayores densidades de corriente. Es necesario también notar dos efectos que tienden a aumentar la densidad de corriente, que presenta cada uno de los catalizadores: el aumento del coeficiente de difusión de  $[CO]_{ads}$  sobre  $Pt_{act}$ , que no sucede sobre  $PtMo_{o,l}$ , y la disminución del área efectiva de platino del electrodo, que disminuye en  $PtMo_{o,l}$  pero aumenta en  $Pt_{act}$ . Aparentemente, el balance de estos efectos resulta en comportamientos similares cuando la reacción está avanzada.

Al contrario de lo que ocurre con los potenciales de inicio de la oxidación, sobre los cuales no influye la adición de molibdeno en catalizadores activados, la densidad de corriente alcanzada con el catalizador de  $PtMo_{act,l}$  es una de las más altas en todo el rango de potenciales (luego de comenzar la reacción) y la más alta a 800 mV. Esto parece indicar un efecto aditivo de la adición de molibdeno y la activación catódica que aumenta la actividad de los catalizadores cuando la reacción está en proceso, pero que no se manifiesta en su inicio. A partir de ello podría inferirse que el inicio de la reacción está gobernado por procesos que se dan sobre la superficie de platino activada y no involucran al molibdeno situado en el OHP de la doble capa electroquímica, pero que estas especies de molibdeno sí contribuyen al desarrollo de la reacción una vez iniciada.

El último aspecto a tratar para los catalizadores activados es el cambio en el rds de la reacción, que pasa de un paso químico en  $Pt_o$  y un paso de desorción electroquímica en  $PtMo_{act,l}$  a un mismo rds correspondiente a un  $\tilde{\alpha} = 2/3$  en  $Pt_{act}$  y  $PtMo_{act,l}$ . Como se mencionó anteriormente, este coeficiente de transferencia no corresponde a ningún rds para los mecanismos de oxidación de metanol propuestos, por lo que se lo asocia a un cambio en la isoterma de adsorción de uno de los participantes del rds, que se adsorbe siguiendo una

isoterma de Temkin en lugar de una langmuiriana. Se propone que en estos casos el rds es el mismo que para  $\tilde{\alpha} = 1$ , es decir, la combinación química de  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ , pero que uno de los adsorbatos, probablemente  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ , se adsorba siguiendo una isoterma de Temkin. Teniendo en cuenta que el valor de  $\tilde{\alpha}$  es el mismo para  $\text{Pt}_{\text{act}}$  y  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$ , es razonable suponer que el molibdeno añadido al catalizador de platino no está involucrado en el rds de la reacción; así, la especie que sigue una isoterma de Temkin debe estar adsorbida a los sitios activos de platino, presentando diferencias en su energía de adsorción dependientes del tipo de sitio en el que se adsorbe. Volviendo a los efectos de la activación catódica, uno de ellos era la redistribución de los átomos de platino de la superficie, generando nuevos sitios activos, y otro era la formación de especies superactivas, entre ellas  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ . Por ello, se plantea la posibilidad de que estas especies adsorbidas sean las que sigan la isoterma de Temkin en lugar de Langmuir, ya que su presencia en  $\text{Pt}_{\text{act}}$  y  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  y su ausencia en  $\text{Pt}_0$  podría explicar las diferencias en la pendiente de Tafel; si bien el rds sería el mismo, la especie  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  involucrada sería diferente en los dos casos. Este razonamiento podría explicar el similar comportamiento entre  $\text{Pt}_{\text{act}}$  y  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  en cuanto al rds y el potencial de inicio de la reacción, pero resta encontrar una explicación al aumento de la actividad de cada sitio de platino cuando está presente el molibdeno (evidenciado en las mayores densidades de corrientes alcanzadas).

En la figura 4.13 también se presentaron los resultados de la evaluación de catalizadores preparados con una mayor concentración de  $\text{MoO}_3$  en la solución precursora. El objetivo de esta modificación era obtener un depósito más estable de molibdeno, ya que la activación catódica no había sido suficiente para pasar de una fisorción a una quimisorción. Si bien no se logró esta estabilización (los depósitos siguen siendo inestables por encima de 800 mV), se observó una mejora del desempeño catalítico de las superficies preparadas.

Como se observa en la Tabla 4.4, el potencial de inicio para la oxidación de metanol sobre  $\text{PtMo}_{0,h}$  es el menor de todos los obtenidos con esta técnica, seguido por un potencial un poco mayor para  $\text{PtMo}_{\text{act},h}$ . Esto indica que los electrodos preparados con una mayor concentración de sales precursoras son capaces de catalizar la reacción a potenciales menores; si se piensa en el efecto bifuncional del molibdeno, es lógico suponer que este inicio temprano de la oxidación se da por una mayor disponibilidad de especies hidroxiladas adsorbidas a bajos potenciales, debida a una mayor presencia de especies de molibdeno en la doble capa electroquímica. Puede observarse también que este hecho no está relacionado con la activación del electrodo, debido a que el menor potencial de inicio se alcanza con el catalizador que no está activado. Esto hace pensar que el mecanismo por el cual el potencial de inicio de la reacción disminuye es diferente al que provoca este descenso en los demás catalizadores, dado que en ellos se debía al efecto de la activación independientemente de la presencia de molibdeno.

En cuanto a las densidades de corriente, se puede ver que aumentan con el agregado de molibdeno a mayor concentración. En el caso de  $\text{PtMo}_{0,h}$  se registran densidades de corriente superiores que en  $\text{PtMo}_{0,l}$ , lo que demuestra un aumento de la actividad catalítica con respecto al catalizador con menor concentración de molibdeno; este aumento es debido, como se mencionó anteriormente, a la mayor disponibilidad de especies hidroxiladas necesarias para la reacción global. Sin embargo, este efecto es de menor magnitud que el que produce la activación del catalizador con menor concentración de molibdeno, indicando que el

aumento de la concentración de especies de molibdeno en el seno de la solución no es suficiente para obtener la mejora en el desempeño obtenida con la activación. Esto significa que independientemente del aumento de especies hidroxiladas, el aumento de la densidad de corriente depende fuertemente del aumento de la actividad propia de cada sitio activo de platino.

Era de esperarse que la activación de un catalizador con mayor concentración de molibdeno lograra una actividad catalítica mayor, ya que se tendría el efecto positivo de ambas modificaciones. Sin embargo, el catalizador  $\text{PtMo}_{\text{act,h}}$  mostró un desempeño similar al de  $\text{PtMo}_{\text{act,l}}$ , presentando densidades de corriente sólo levemente superiores hasta ca. 750 mV. Este efecto no aditivo de ambas modificaciones sugiere que la activación del electrodo no está influida por la concentración de molibdeno en el seno de la solución; la explicación propuesta para este resultado es que la propia activación, por efecto del intenso campo eléctrico y los fenómenos convectivos presentes durante el tratamiento, genera una acumulación de especies de molibdeno en el OHP de la doble capa electroquímica, alcanzando una concentración local similar en ambos casos, independiente de la concentración de molibdeno en el seno de la solución. Aun así, parece que este aumento influye sobre el inicio de la reacción, desplazándolo a potenciales menores.

A pesar de las similares densidades de corriente alcanzadas para  $\text{PtMo}_{\text{act,l}}$  y  $\text{PtMo}_{\text{act,h}}$ , el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación de metanol sobre estos dos catalizadores difiere en su rds, obteniéndose una pendiente de 120 mV/dec para los dos catalizadores preparados con mayor concentración de molibdeno,  $\text{PtMo}_{\text{o,h}}$  y  $\text{PtMo}_{\text{act,h}}$ . Este resultado ya se ha discutido anteriormente para el catalizador de  $\text{PtMo}_{\text{o,l}}$ : corresponde a un  $\tilde{\alpha} = 1/2$ , asociado a un paso de desorción electroquímica de  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$  como rds de la reacción. Se planteó que este paso podría limitar la velocidad de la reacción si las especies de molibdeno presentes en el OHP de la doble capa electroquímica dificultaran de alguna manera su desorción; en base a ello, era de esperarse que un aumento de la concentración de especies de molibdeno en la misma mantuviera (e incluso aumentara) esta dificultad. A su vez, el cambio de  $\tilde{\alpha}$  para los catalizadores activados con diferente concentración de molibdeno se debe a un cambio en el rds, que pasa de ser la combinación química de  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  y  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  (con  $[\text{OH}]_{\text{ads}}$  siguiendo una isoterma de adsorción de Frumkin) a la desorción electroquímica de  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$ . Esto se debe a la mayor dificultad que presenta esta desorción cuando la concentración de molibdeno es más alta; si bien la activación parece generar una concentración local similar en ambos casos, es posible que la presencia de un mayor número de especies de molibdeno en capas sucesivas hacia el seno de la solución dificulte la desorción de  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$ .

#### 4.4.1 ESTUDIO BAJO CONTROL CONTINUO DE POTENCIAL

Al igual que en la sección 4.4, el estudio cinético de la reacción fue realizado mediante voltametría de barrido lineal, en el rango de 50 a 800 mV a una velocidad de 1 mV/s. Los perfiles voltamétricos obtenidos fueron utilizados para la comparación cualitativa de los resultados en todo el rango de potenciales, así como para la determinación del potencial de inicio de la reacción y la obtención de pendientes de Tafel necesarias para identificar el rds del mecanismo de oxidación. Los parámetros cinéticos determinados para los cuatro catalizadores evaluados se muestran en la tabla 4.7, a continuación.

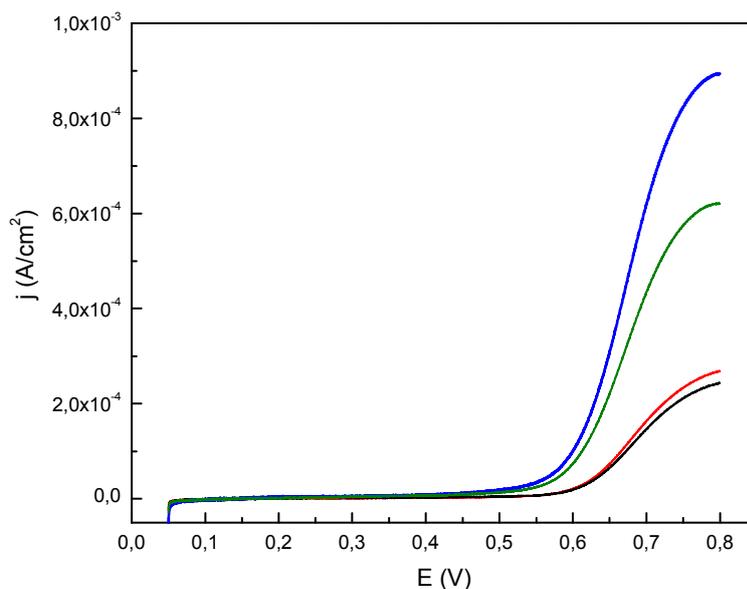
**Tabla 4.7** -Parámetros cinéticos obtenidos para todos los catalizadores.

Catalizador	Pendiente de Tafel (mV/dec)	E inicio (mV)
<b>Pt<sub>o</sub></b>	120	156
<b>Pt<sub>act</sub></b>	90	175
<b>PtMo<sub>o,l</sub></b>	120	133
<b>PtMo<sub>act,l</sub></b>	120	143

Como se puede ver en los potenciales de inicio de la reacción, se mantiene la tendencia de disminuir el potencial de inicio de la reacción al adicionar los catalizadores con molibdeno. Este aspecto ya fue tratado con detalles en la parte anterior del trabajo, por lo que no se volverá a discutir. El resultado que llama la atención en este aspecto es que se perdió el efecto de la activación sobre el potencial de inicio, que en los ensayos con cambio de solución resultó en menores potenciales de inicio para los catalizadores que recibieron el tratamiento catódico. Recordemos que este efecto se debía a la aparición de nuevos sitios activos en la superficie del platino, sobre los cuales podía producirse la descarga de agua a potenciales menores que los habituales (por debajo de 400 mV). En este caso se observa lo contrario, con el desplazamiento del inicio de la reacción a potenciales más positivos. Este efecto está relacionado a una menor disponibilidad de especies hidroxiladas ( $[\text{OH}]_{\text{ads}}$ ) o a un aumento de su energía de adsorción, lo que implicaría que la misma ocurra a potenciales mayores; esto puede estar provocado por la formación de especies solubles de platino durante la activación, que se depositen como adátomos sobre sitios de platino que dejan de estar expuestos para la descarga de agua, ya que aumentarían su índice de coordinación con otros átomos de platino. Para explicar este efecto, la adsorción de especies hidroxiladas sobre estas especies depositadas debería ocurrir a potenciales mayores que para las especies superactivas formadas en la activación, o debería estar impedida en su totalidad.

Por otra parte, se observan cambios en el mecanismo de oxidación de metanol sobre Pt<sub>o</sub> y PtMo<sub>act,l</sub>, evidenciados en el cambio de las pendientes de Tafel. En el caso de Pt<sub>o</sub>, el rds pasa de ser un paso de co-oxidación química a uno de desorción electroquímica, como se ha explicado anteriormente. Este cambio puede deberse a la presencia de especies solubles en la doble capa electroquímica, que anteriormente se perdían al cambiar la solución. Estas especies pueden provocar un impedimento estérico para el  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$  que se desorbe desde la superficie del platino, o bien su carga (y el campo eléctrico generado por ella) pueden modificar la estructura electrónica de la superficie del platino, fortaleciendo la unión del  $[\text{COOH}]_{\text{ads}}$  con su sitio activo. Esta explicación puede aplicarse también al cambio de pendiente para PtMo<sub>act,l</sub> de 90 mV/dec a 120 mV/dec.

Los voltagramas obtenidos a partir de las voltametrías cíclicas se muestran en la figura 4.14, donde se pueden comparar las densidades de corriente obtenidas con cada catalizador en todo el rango de potenciales de 50 a 800 mV.



**Figura 4.14** - Voltametrías de barrido lineal en 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  (inyectado en la celda) para  $\text{Pt}_0$  (negro),  $\text{Pt}_{\text{act}}$  (rojo),  $\text{PtMo}_{0,l}$  (azul) y  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  (verde), realizadas a 1 mV/s. El potencial fue barrido a partir de 50 mV.

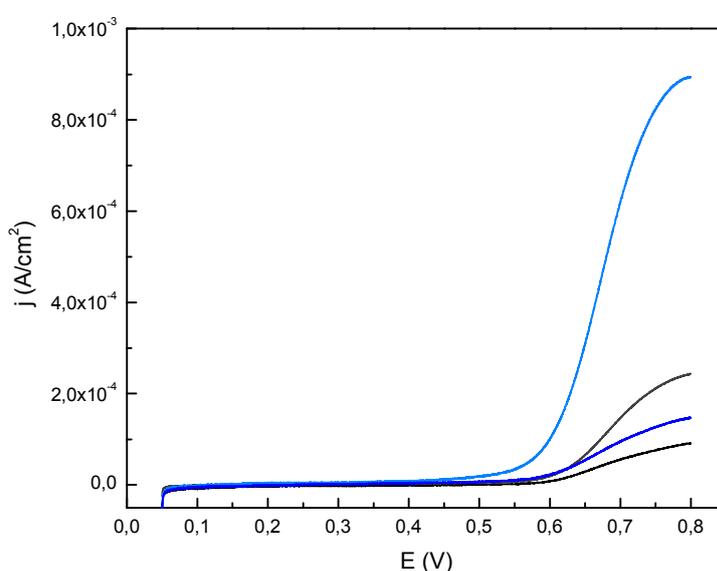
Como se observa en la figura, con esta técnica se pierde la diferencia que se obtenía entre los catalizadores de  $\text{Pt}_0$  y  $\text{Pt}_{\text{act}}$ , obteniéndose densidades de corriente similares para ambos en todo el rango de potenciales evaluados. Esto parece indicar que la activación catódica no aumenta la actividad del catalizador si este no se expone al aire o si no se renueva la solución con la que está en contacto; por lo tanto, el mantenimiento de la solución ácida y la inyección de metanol en la misma resultan en una disminución de la actividad catalítica del electrodo de  $\text{Pt}_{\text{act}}$  respecto a la técnica utilizada anteriormente, ya que se pierden los principales efectos de la activación (disminución del potencial de inicio de la reacción y aumento de las densidades de corriente).

Al comparar los catalizadores que contienen molibdeno, se invierte la tendencia que se observaba en los catalizadores activados evaluados con la técnica anterior, ya que el catalizador de  $\text{PtMo}_{0,l}$  supera ampliamente al de  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  en cuanto a densidades de corriente obtenidas. Aun así,  $\text{PtMo}_{\text{act},l}$  continúa demostrando densidades de corriente superiores a los catalizadores de platino, por lo que el aparente efecto negativo que tiene la activación en este caso no resulta suficiente para contrarrestar el efecto positivo de la adición de molibdeno, demostrado claramente en  $\text{PtMo}_{0,l}$ .

A continuación se compararon los resultados obtenidos para cada catalizador con cada una de las técnicas, es decir, con inyección del metanol o sustitución de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M por la de  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, observando que las densidades de corriente obtenidas para

todos son mayores cuando se inyecta el metanol en la celda que cuando se sustituye la solución. Los resultados se muestran en las figuras 4.15 y 4.16.

La diferencia con el estudio de la actividad catalítica sin control continuo de potencial es que en ese caso, luego de la estabilización potenciodinámica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, se sustituía la solución por una de  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. Para sustituir la solución se vaciaba completamente la celda de trabajo para luego llenarla con solución de metanol, por lo que el electrodo quedaba a potencial de circuito abierto y expuesto al aire durante el intercambio. Además, las especies que se pudieran haber formado durante la deposición o activación y hubieran quedado en la capa externa de la doble capa electroquímica o incluso en las primeras capas de solución se perderían con el intercambio, por lo que se podría estar perdiendo un efecto positivo sobre la actividad catalítica.

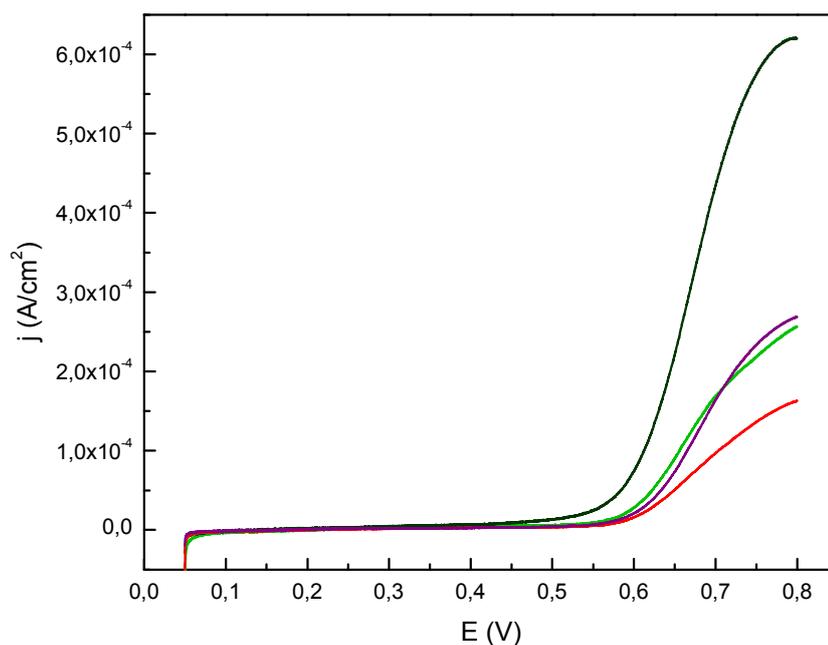


**Figura 4.15** -Voltametrías de barrido lineal en 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  para catalizadores no activados. Se muestran los perfiles de  $\text{Pt}_0$  con cambio de solución (negro) y con inyección de metanol (gris oscuro) y  $\text{PtMo}_{0,1}$  con cambio de solución (azul) e inyección de metanol (celeste). Todas las voltametrías fueron realizadas a 1 mV/s, el potencial fue barrido a partir de 50 mV.

El control del potencial durante la inyección de metanol establece un mantenimiento de condiciones de reducción para la superficie de platino (o platino/molibdeno) que influye sobre la adsorción deshidrogenante del metanol. El uso del método de cambio de solución produce la oxidación parcial de la superficie, o aún hasta su pasivación por los altos valores de potencial alcanzados, con la consiguiente desorción oxidativa de las especies adsorbidas de metanol, disminuyendo la actividad electrocatalítica. Otra situación diferente sucede al realizar un tratamiento catódico sobre cada superficie, ya que el proceso de inyección local de metanol produce un desarreglo y supresión de los sitios superactivos de la superficie por efecto del desprendimiento de hidrógeno. Esto significa y verifica que los sitios superactivos se

encuentran dirigidos hacia el OHP de la interfase y no se mantienen en el IHP. Así la inyección de metanol establece una convección forzada y localizada de los sitios superactivos del electrodo con especies del OHP disminuyendo la cantidad de ellos y por ende disminuyendo la actividad electrocatalítica frente al metanol adsorbido.

Para evitar este fenómeno se debe realizar la inyección de metanol lejos del electrodo para evitar la convección sobre el mismo y la posterior supresión de esos sitios. En función de ello el diseño del reactor o celda para realizar este proceso es sumamente importante para garantizar el éxito del proceso.



**Figura 4.16** -Voltametrías de barrido lineal en 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 CH<sub>3</sub>OH para catalizadores activados. Se muestran los perfiles de Pt<sub>act</sub> con cambio de solución (rojo) y con inyección de metanol (violeta) y PtMo<sub>act,l</sub> con cambio de solución (verde claro) e inyección de metanol (verde oscuro). Todas las voltametrías fueron realizadas a 1 mV/s, el potencial fue barrido a partir de 50 mV.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1) La deposición potencioestática de molibdeno o tungsteno sobre platino liso permite desarrollar nuevas superficies catalizadoras de mayor actividad frente a la oxidación electroquímica de metanol, dependiendo de las condiciones experimentales.

2) Por medio de esta metodología, y a diferencia de lo que ocurre con otros metales como plata, cobre, plomo, etc., es posible lograr la electro-reducción incompleta de tungsteno y molibdeno (o de sucesivas cantidades de ellos) permaneciendo las especies formadas a nivel de doble capa, en el OHP.

3) Los parámetros de adsorción para el proceso, independientemente de la presencia de las especies de molibdeno y tungsteno y de su cantidad sobre platino, no logran ser más intensas que una adsorción física. Esto indica una estabilidad relativa del depósito que impide el uso de los mismos a potenciales mayores que 800 mV. Sin embargo, este resultado ya ha sido encontrado para otros metales como plata, cobre y mercurio, que por encima de 1200 mV se disuelven oxidativamente de la superficie.

4) A pesar de esa cierta inestabilidad de los depósitos, se obtuvo una mejora del rendimiento de los catalizadores en cuanto al inicio de la reacción, ya que la presencia de molibdeno o tungsteno, en forma individual, contribuyó a un inicio temprano de la oxidación de metanol. En el caso del molibdeno, también se observó un efecto beneficioso sobre la resistencia al envenenamiento catalítico, ya que la oxidación de  $[\text{CO}]_{\text{ads}}$  fuertemente adsorbido comenzó a un potencial aproximadamente 50 mV menor que sobre platino puro.

5) La reducción de especies de molibdeno y/o tungsteno hasta estados parcialmente solubles que permanecen en el OHP permite que no se ocupen directamente sitios de platino para posteriores actos de reacción del metanol. En ese sentido, la adsorción deshidrogenante de metanol ocurrirá sobre platino y permanecerá en el IHP, mientras que la mejora en la catálisis se observará por acción de oxocomplejos reducidos de molibdeno y/o tungsteno adyacentes pero en un "escalón superior" de la interfase, esto es, en el OHP. A este proceso lo llamaremos co-catálisis, el cual ocurre primero por adsorción deshidrogenante del metanol y una vez formado el residuo, por electro-oxidación del mismo con ayuda de las especies nuevas de molibdeno en el OHP, sin necesidad de obstaculizar los sitios de platino para posteriores actos de adsorción.

6) Si bien estos cambios contribuyen a un mejor rendimiento de los catalizadores al utilizarlos como ánodos en celdas de combustible, las bajas densidades de corriente obtenidas para PtW en comparación con  $\text{Pt}_0$  indican una velocidad de reacción mucho menor, haciendo el uso de estos catalizadores en celdas DMFC poco conveniente. En ese sentido es necesario avanzar sobre la forma y calidad del depósito complejo para que pueda ser implementado en la celda.

7) Se observó también que la deposición de tungsteno y molibdeno de forma sucesiva en el catalizador  $\text{PtWMo}_3$  no resultó en una mejora destacable de la actividad de los catalizadores,

obteniéndose un desempeño muy similar al de los catalizadores de platino puro. Esto es consecuencia de la forma de co-catálisis explicada en la Conclusión 5).

8) Cuando se determinó el área del catalizador  $\text{PtMo}_{o,l}$  mediante integración de los picos de desorción de hidrógeno, evaluando únicamente el área correspondiente a los sitios activos de platino, se observó un incremento de las densidades de corriente obtenidas durante la electrooxidación de metanol en medio ácido con respecto al catalizador de platino sin modificaciones. Este resultado es muy interesante en el contexto de la elección de un ánodo para una celda DMFC, ya que la adición de molibdeno a platino resulta en densidades de corriente más altas, menores potenciales de inicio de la reacción y una mayor resistencia al envenenamiento por especies fuertemente adsorbidas. Así, se puede postular a los catalizadores  $\text{PtMo}_{o,l}$  como buenos candidatos para ánodos de celdas DMFC.

9) Los resultados cambian en gran medida cuando a la adición de molibdeno se le aplica la activación catódica similar al propuesto en otros trabajos del Laboratorio de Electroquímica Fundamental pero en condiciones de potencial y tiempo de activación más moderada. En los catalizadores activados se observa un descenso más pronunciado en el potencial de inicio de la oxidación de metanol, junto con un importante aumento de la densidad de corriente. Los mejores resultados se obtienen con los catalizadores  $\text{PtMo}_{act,l}$  y  $\text{PtMo}_{o,h}$ ; con ellos se alcanzan las densidades de corriente más altas dentro de los catalizadores evaluados mediante el método de cambio de solución ácida por una solución de metanol, aunque presentan diferencias en su potencial de inicio. Si bien sobre  $\text{PtMo}_{o,h}$  la reacción comienza a un potencial menor (185 mV), la pendiente de Tafel es más alta que la obtenida con  $\text{PtMo}_{act,l}$ ; esto puede traducirse en mayores pérdidas de energía a densidades de corriente altas, independientemente del inicio de la reacción. Por ello, el catalizador  $\text{PtMo}_{act,l}$  se presenta como el más adecuado para su uso como ánodo en una celda DMFC, ya que presenta una mejora en la eficiencia respecto al platino manteniendo una pendiente de Tafel más baja que  $\text{PtMo}_{o,h}$ . De todas formas, es necesario tener en cuenta que si lo que se desea es iniciar la reacción al potencial más bajo posible, trabajando a potenciales y densidades de corriente bajas, el aumento de concentración de molibdeno en la preparación del catalizador es la mejor opción.

10) Un hecho importante evidenciado en esta tesis es que la activación catódica, al menos en las condiciones estudiadas, no es un tratamiento útil para la estabilización del depósito de molibdeno, siendo incapaz de modificar el tipo de interacción entre molibdeno y platino que permanece como una adsorción física. Esto plantea la interrogante acerca de qué método es el adecuado para obtener un depósito más estable de molibdeno a partir de la electrodeposición potenciostática o galvanostática, combinación de ellas o programas dinámicos de intensidad de corriente y potencial. Este punto merece un posterior estudio y avance para generalizar la metodología y optimizarla.

11) Por último, los resultados de la evaluación de la actividad catalítica bajo control continuo de potencial demuestran que la forma de distribución del metanol en la celda y la posible pasivación de los electrodos son aspectos de suma importancia. Por lo que el diseño de la celda debe ser tal que permita la llegada continua de metanol hacia el ánodo sin alterar el estado del OHP, manteniendo los efectos de la activación. Además, los electrodos deben

permanecer sumergidos constantemente en la solución ácida y a potencial constante, lo cual plantea desafíos en cuanto al diseño de la recarga de combustible, que debería darse bajo control continuo de potencial para evitar la pasivación y consiguiente pérdida de actividad electrocatalítica de los electrodos. Es de esperarse que en el contexto de una celda con alimentación continua de metanol sobre el ánodo, los resultados se acerquen más a los obtenidos en la parte final de esta tesis, con los mínimos potenciales de inicio de la reacción y las densidades de corriente más altas; aun así no debe pasarse por alto el aspecto cinético de la reacción, ya que las pendientes de Tafel obtenidas son las más altas (120 mV/dec) y pueden significar pérdidas importantes de energía.

En resumen, varias de las modificaciones evaluadas resultan en una mejora de la eficiencia de catalizadores de platino, pero esta depende de las condiciones de evaluación y trabajo. En líneas generales, la adición de molibdeno es positiva para el desempeño del ánodo y en los casos en que se preservan los efectos de la activación catódica, esta aumenta notoriamente la actividad catalítica de los electrodos. El diseño de las celdas debe estar orientado a la preservación de este efecto de la activación; si no es posible realizar la activación catódica o mantener sus efectos, existe la posibilidad de aumentar la concentración de precursores de molibdeno y obtener resultados similares en varios aspectos, aunque con la desventaja de mayores pérdidas de energía a densidades de corriente altas.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, J. Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2000.
- [2] V. Díaz, M. Ohanian, C. F. Zinola, Kinetics of methanol electrooxidation on Pt/C and PtRu/C catalysts, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35, (2010), 10539.
- [3] S. Martínez, M. E. Martins, C. F. Zinola, Surface metal modifiers for methanol electrooxidation on platinum, molybdenum and tungsten, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35, (2010), 5343.
- [4] B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross, Electrooxidation of H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures on a well-characterized Pt-Re bulk alloy electrode and comparison with other Pt binary alloys, *Electrochim. Acta*, 43, (1998), 3631.
- [5] M. Götz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochim. Acta*, 43, (1998), 3637.
- [6] E. Santiago, G. A. Camara, E. Ticianelli, CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method, *Electrochim. Acta*, 48, (2003), 3527.
- [7] H. Nakajima, H. Kita, The role of surface molybdenum species in methanol oxidation on the platinum electrode, *Electrochim. Acta*, 35, (1990), 849.
- [8] Varios autores, *Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer (Ed.), K. D. Kreuer, NY, (2013).
- [9] E. A. Batista, H. Hoster, and T. Iwasita, Analysis of FTIRS data and thermal effects during methanol oxidation on UHV-cleaned PtRu alloys, *J. Electroanal. Chem.* 554 – 555 (2003) 265.
- [10] A. Hamnett, *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental and Applications*, A. Wieckowski (Ed.), Marcel Dekker, NY, (1999).
- [11] E. A. Batista, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo, T. Iwasita, New insight into the pathways of methanol oxidation, *Electrochem. Commun.*, 5, (2003) 843.
- [12] A. N. Frumkin, B. I. Podlovchenko, Nature of platinum electrode potentials arising in ethanol solutions, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 150 (1963) 349.
- [13] B.I. Podlovchenko, E. P. Gorgonova, Composition of products chemisorbed on surface of platinized platinum in methanol solutions as determined by method of charging curves, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 156 (1964) 673.

- [14] V. S. Bagotsky, Yu. B. Vassiliev, O. A. Khazova, Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 229.
- [15] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunimatsu, Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed co species, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 343.
- [16] T. Iwasita, F. C. Nart, Identification of methanol adsorbates on platinum: An in situ FT-IR investigation, *J. Electroanal. Chem.* 317 (1991) 291.
- [17] X. H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 711.
- [18] M. W. Breiter, On the nature of reduced carbon dioxide, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 1213.
- [19] Y. Ishikawa, M. -S. Liao, C. R. Cabrera, Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study, *Surface Science* 463 (2000) 66.
- [20] S. Sanicharane, A. Bo, B. Sompalli, B. Gurau, and E.S. Smotkin, In-situ 50°C FTIR spectroscopy of Pt and PtRu direct methanol fuel cell membrane electrode assembly anodes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A 554.
- [21] K. -I. Ota, Y. Nakagawa, M. Takahashi, Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 179 (1984) 179.
- [22] E. M. Belgsir, H. Huser, J. -M. Leger, C. Lamy, A kinetic analysis of the oxidation of methanol at platinum-based electrodes by quantitative determination of the reaction products using liquid chromatography, *J. Electroanal. Chem.* 225 (1987) 281.
- [23] C. Korzeniewski, C. Childers, Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on platinum, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 489.
- [24] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M. T. Reetz, Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product formation, *J. Electroanal. Chem.* 509 (2001) 163.
- [25] H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, Formation of intermediates during methanol oxidation: A quantitative DEMS study, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 759.
- [26] B.A. Sexton, Methanol decomposition on platinum (111), *Surf. Sci.* 102 (1981) 271.
- [27] K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, R. I. Masel, A comparison of electrochemical and gas-phase decomposition of methanol on platinum surfaces, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8509.

- [28] A. Hamnett, Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today* 38 (1997) 445.
- [29] P. A. Christensen, A. Hamnet, S.A. Weeks, In-situ IR study of adsorption and oxidation of methanol on platinum and platinised glassy carbon electrodes in sulphuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 250 (1988) 127.
- [30] T. Iwasita, U. Vogel, Interaction of methanol and CO adsorbate on platinum with CH<sub>3</sub>OH and CO in solution, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 557.
- [31] E. A. Batista, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo, T. Iwasita, New mechanistic aspects of methanol oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 571, (2004) 273-282.
- [32] D. Pletcher and V. Solis, The effect of experimental parameters on the rate and mechanism of oxidation of methanol at a platinum anode in aqueous acid, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 775.
- [33] R. I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley, NY, (1996).
- [34] E. Pastor, T. Iwasita, D/H exchange of ethanol at platinum electrodes, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 547.
- [35] A. Geiger, Characterization and Development of Direct Methanol Fuel Cells, Tesis Doctoral, Villigen, Switzerland, 27, 2002.
- [36] S. Martínez, Minimización de venenos catalíticos en ánodos de celdas de combustible de metanol para uso doméstico, Tesis Doctoral, Montevideo, 2009.
- [37] B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, *et al.*, Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 9997.
- [38] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- [39] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M Leger, C. Lamy, In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum–ruthenium bulk alloy electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 444 (1998), 41.
- [40] G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 467, 1–2 (1999), 143.
- [41] L. G. S. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, Investigation of the CO tolerant mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell, *Electrochim. Acta*, 54, (2009), 1992-1998.

- [42] G. Samjeské, H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo, *Electrochim acta*, 47, (2002), 3681-3692.
- [43] L. D. Burke, L. M. Hurley, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3451.
- [44] L. D. Burke, J. A. Collins, M. A. Murphy, *J. Solid State Electrochem.*, 4 (1999) 34.
- [45] J. Flis, T. Zaczoczynski, V. Kleshnya, T. Kobiela, R. Dus, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3989.
- [46] L. D. Burke, G. M. Bruton, J. A. Collins, *ElectrochimActa* 44 (1998) 1467.
- [47] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordon, M. R. Philpott, *Langmuir* 2 (1986) 464.
- [48] G. Lang, K.E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 1.
- [49] L. D. Burke, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1841.
- [50] V. Díaz, S. Real, E. Téliz, C. F. Zinola, M. E. Martins, New experimental evidence on the formation of platinum superactive sites in an electrochemical environment, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3519.
- [51] V. Díaz, C. F. Zinola, Catalytic effects on metanol oxidation produced by cathodization of platinum electrodes, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 232.
- [52] F. Zinola, *Electroquímica fundamental y aplicaciones*, DIRAC, Montevideo, 2009.
- [53] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons Inc., NY, 2001.
- [54] S. Srinivasan, E. Gileadi. The potential-sweep method: A theoretical analysis. *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 321.
- [55] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry*, Plenum/Rosetta, NY, 1977.
- [56] P. A. Christensen, A. Hamnet, *Techniques and mechanisms in electrochemistry*. Springer Science & Business Media, Dordrecht, 1994.
- [57] R. Gómez, J. Clavilier, Electrochemical behavior of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak, *J. Electroanal. Chem.*, 354 (1993) 189.