

ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL DE ZARAGOZA



Universidad
Zaragoza



Escuela
Universitaria
Ingeniería
Técnica
Industrial
ZARAGOZA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

ELECTROCATALIZADORES DE PtRu SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO

PROYECTO FIN DE CARRERA

Especialidad: Química Industrial

Junio 2011

Autor: Eloy Lanao Sisó
Directora: M^a Isabel Teruel Maicas
Directores CSIC: Rafael Moliner Álvarez
David Sebastián del Río

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



ELECTROCATALIZADORES DE PtRu SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO

MEMORIA

Realizada en el Departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC) bajo la dirección del Dr. Rafael Moliner Álvarez y del Ing. David Sebastián del Río

Zaragoza, 10 de mayo de 2011

Fdo. Rafael Moliner Álvarez

Fdo. David Sebastián del Río

Electrocatalizadores de PtRu soportados sobre nanofibras de carbono para pilas de combustible de alcohol directo

RESUMEN

El progresivo agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación que genera su combustión crean la necesidad de utilizar otras fuentes energéticas y nuevas formas de producción y conversión de la energía. Las pilas de combustible se ven como una de las soluciones, dentro de las cuales destacan las de membrana de intercambio de protones (PEMFC) para aplicaciones portátiles y automoción. Sin embargo, todavía es necesario mejorar ciertos aspectos. Una de las líneas de investigación se centra en la sustitución del soporte catalítico por nanofibras de carbono con el objetivo de obtener una mayor eficiencia con la menor cantidad posible de metal noble (Pt), reduciendo así su coste.

En el presente proyecto se han preparado electrocatalizadores de PtRu soportados sobre nanofibras de carbono (CNF) para pilas de combustible de alcohol directo (DAFC) utilizando el método de microemulsión. Para la caracterización de los catalizadores se utilizan técnicas analíticas como la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), la difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICPS). Finalmente se lleva a cabo la caracterización electroquímica de los catalizadores en una semicelda en la que se estudian las reacciones de oxidación de CO y los alcoholes (metanol y etanol).

El objetivo de este proyecto es realizar un estudio del efecto de diversas propiedades de las CNFs, utilizadas como soporte catalítico, sobre la actividad y estabilidad catalítica en las reacciones de oxidación (ánodo) de monóxido de carbono y de alcoholes (metanol y etanol) en pilas de combustible de alcohol directo (DAFC). También se realiza una comparación con los soportes comerciales y el catalizador comercial.

Se han obtenido catalizadores con nanopartículas metálicas (PtRu) con tamaños de cristal alrededor de 2 nm con una concentración de un 20% en peso. Se ha visto la importancia de las propiedades del soporte en la actividad catalítica; para la oxidación de metanol se obtienen mejores resultados con catalizadores soportados sobre nanofibras sintetizadas a altas temperaturas, mientras que para la oxidación de etanol la temperatura de síntesis debe ser baja. El uso de CNFs funcionalizadas no representa en líneas generales una ventaja en términos de actividad catalítica. Las CNFs sintetizadas en el Instituto de Carboquímica son más activas que el catalizador soportado sobre las CNFs comerciales (Antolin). También se ha visto que el catalizador sobre Vulcan XC-72R (negro de carbono comercial) preparado por microemulsión muestra mayor actividad catalítica que el catalizador comercial (E-TEK).

Quisiera agradecer a todas las personas que han hecho posible este Proyecto.

Agradecer especialmente al Dr. R. Moliner Álvarez y David Sebastián del Río, Directores de este Proyecto por el CSIC, por su dedicación y ayuda sin las cuales no hubiera sido posible culminar este Proyecto.

A la Dra. M^a Isabel Teruel Maicas, profesora del Departamento de Química Física de la EUITIZ, Directora del Proyecto en la Universidad.

A todas las personas del grupo de Conversión de Combustibles por su buen ambiente de trabajo.

Agradecer a mi familia y amigos su apoyo y optimismo que me han aportado durante este periodo de mi vida.

Índice

1. OBJETIVO.....	3
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	7
2.1.1. Descripción y funcionamiento.....	7
2.1.2. Tipos de pilas de combustible	9
2.2. ELECTROCATALIZADORES	18
2.2.1. Introducción.....	18
2.2.2. Propiedades que debe tener un electrocatalizador	18
2.2.3. El efecto del CO y del CO ₂	19
2.2.4. Electrocatalizadores anódicos para DMFC	20
2.2.5. Electrocatalizadores anódicos para las DEFC	26
2.3. NANOFIBRAS DE CARBONO.....	30
2.3.1. Descripción y propiedades de las nanofibras de carbono... 30	
2.3.2. Síntesis de nanofibras de carbono.....	31
2.3.3. Nanofibras de carbono como soporte de catalizadores.....	32
2.3.4. Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible	33
2.3.5. Funcionalización de las CNFs	34
2.4. SÍNTESIS POR MICROEMULSIÓN.....	36
2.4.1. Introducción.....	36
2.4.2. ¿Qué es una microemulsión?.....	36
2.4.3. Métodos de preparación de catalizadores.....	39
2.4.4. Preparación de nanopartículas por microemulsión	41
2.4.5. Factores que influyen en el tamaño de partícula.....	42
2.4.6. Ventajas y desventajas de la técnica de la microemulsión	43
3. PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1. SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES.....	47
3.1.1. Descripción del protocolo de síntesis.....	47
3.1.2. Materiales utilizados como soporte	48
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	52
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	52
3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	53
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) - Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	54
3.2.4. Espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	55
3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	57

3.3.1. Descripción de la celda electroquímica.....	57
3.3.2. Preparación de las tintas.....	58
3.3.3. Procedimiento de caracterización.....	59
4. RESULTADOS.....	65
4.1. PROPIEDADES QUÍMICO-FÍSICAS DE LOS ELECTROCATALIZADORES.....	65
4.1.1. Grupo 1.....	66
4.1.2. Grupo 2.....	69
4.1.3. Grupo 3.....	72
4.1.4. Soportes comerciales.....	75
4.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	78
4.2.1. Optimización de la tinta.....	78
4.2.2. Oxidación de monóxido de carbono.....	82
4.2.3. Oxidación de metanol.....	87
4.2.4. Oxidación de etanol.....	99
5. CONCLUSIONES.....	111
6. BIBLIOGRAFÍA.....	117

1. Objetivo

1. OBJETIVO

El agotamiento de los combustibles fósiles, unido a los problemas medioambientales y de cambio climático ocasionados por la combustión de los mismos, ha llevado a la necesidad de buscar nuevos modelos de conversión energética para satisfacer la creciente demanda, que con toda seguridad tendrá lugar los próximos años, debida entre otros motivos al gran desarrollo de los países emergentes.

El desarrollo de la humanidad ha estado vinculado a la disponibilidad de recursos energéticos, y ante el agotamiento a lo largo de este siglo de las principales fuentes de energía actuales, es necesaria una transición hacia una economía basada en otros tipos de energía. El elevado precio y bajo rendimiento de las energías renovables, en comparación con los combustibles fósiles, limitan su extensión a gran escala a corto plazo. En este contexto aparecen las pilas de combustible, que están llamadas a ser las sustitutas de los sistemas de conversión de energía actuales.

Actualmente ya hay diseños de varios tipos de pilas de combustible, con diferentes características y aplicaciones según cuál sea su combustible, temperatura de operación o electrolito. Entre los tipos existentes destacan las de membrana de intercambio de protones (PEMFC) por sus usos potenciales en automoción.

Sin embargo, existen algunos inconvenientes para la comercialización de estos sistemas, principalmente relacionados con su elevado coste debido al uso de platino en el catalizador. Por tanto, la investigación tiene como objeto obtener catalizadores más activos y estables, mejorando sus propiedades y reduciendo la cantidad de metal noble utilizado. En este sentido, una de las alternativas que se está investigando es el uso de nuevos soportes catalíticos que permitan conseguir una mayor dispersión de la fase activa del catalizador y, así, ser usado más eficientemente.

En este punto es donde entran las nanofibras de carbono (CNFs), que están centrando el interés debido a sus buenas propiedades para ser utilizadas como soportes de catalizadores de pilas de combustible, entre las que destacan una alta conductividad electrónica, adecuada estructura porosa, y buena resistencia química y térmica.

En este proyecto se van a preparar electrocatalizadores para pilas de combustible de alcohol directo (DAFC), esto es, pilas que utilizan metanol o etanol como combustible, compuestos por una aleación de PtRu soportada sobre nanofibras de carbono (CNFs) mediante el método de microemulsión. Posteriormente serán caracterizados utilizando diversas técnicas analíticas como la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), la difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICPS). Finalmente se llevará a cabo la caracterización electroquímica de los electrocatalizadores en una semicelda en la que se estudiarán las reacciones de oxidación de los alcoholes (metanol y etanol).

El objetivo es evaluar la influencia de las diferentes propiedades y condiciones de síntesis de las CNFs, sintetizadas con anterioridad a la realización de este proyecto, utilizadas como soportes de los electrocatalizadores y comparar su actividad catalítica entre sí y con los catalizadores preparados con soportes comerciales y el catalizador comercial.

2. Introducción

2. INTRODUCCIÓN

2.1. LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

2.1.1. Descripción y funcionamiento

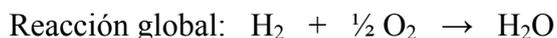
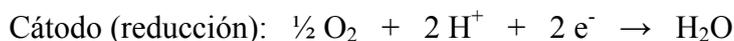
Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos de conversión de energía que transforman directamente la energía de una reacción química en electricidad. Se diferencian de las pilas primarias y de las baterías en que no se tiene una cantidad de reactivos finita, sino que puede seguir produciendo electricidad de forma continua mientras se vayan suministrando los reactivos desde el exterior.

Las pilas de combustible son pilas galvánicas, donde la energía libre de una reacción química es convertida directamente en energía eléctrica. La variación en la energía libre de Gibbs de una reacción se relaciona con el voltaje de la pila con la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - n F \Delta U_0$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción redox, F es la constante de Faraday y ΔU_0 es el voltaje de la celda en el equilibrio termodinámico.

Las reacciones que tienen lugar en las pilas de combustible que utilizan H_2 como combustible son las siguientes:



Una celda de combustible consiste en un ánodo, un cátodo, un electrolito y un sistema que conduce los electrones por el exterior de la pila y que conecta los dos electrodos (el ánodo y el cátodo), como se ilustra en la figura 2.1. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del combustible, que suele ser H_2 o metanol, mientras que en el cátodo se produce la reacción de reducción del oxígeno, que puede ser alimentado puro o del aire directamente, ya que el N_2 no interviene en el proceso.

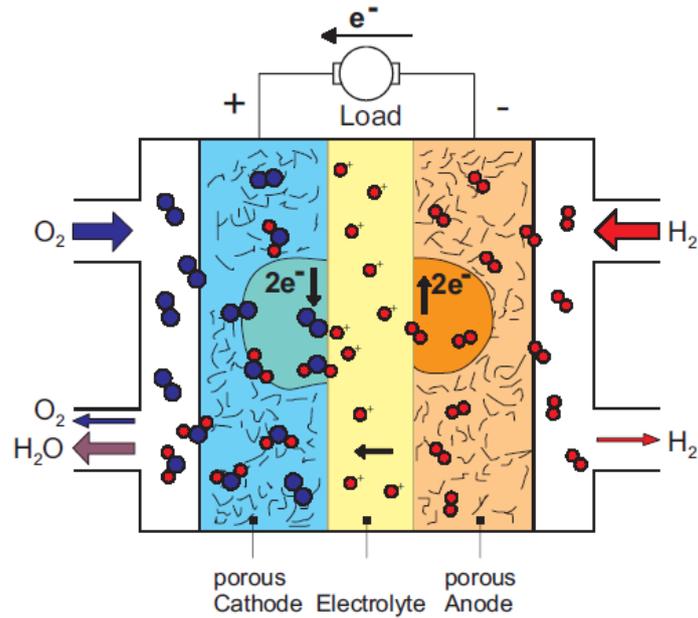


Figura 2.1 Esquema del funcionamiento de una pila de combustible H_2 / O_2 [Carrette, 2001]

Las pilas de combustible están constituidas por un conjunto de celdas individuales puestas en serie, cada una de las cuales consta de los elementos descritos anteriormente, formando un apilamiento o *stack* como el de la figura 2.2.

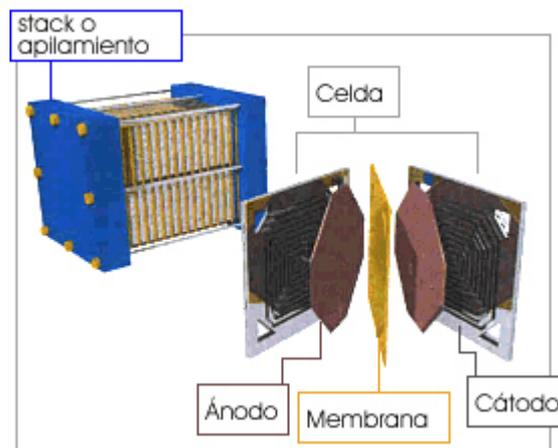


Figura 2.2 *Stack* de celdas colocadas en paralelo y en primer plano los componentes de los que consta cada celda.

Los elementos básicos de una pila de combustible son:

- Electrodos: Son las capas que contienen el catalizador responsable de las reacciones electroquímicas. Además sirven para conducir los electrones desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo y para transportar reactivos y productos de reacción.

- Electrolito: Es la sustancia, líquida o sólida, que sirve para separar físicamente ambos electrodos y los reactantes, que debe permitir el flujo de iones entre los compartimentos anódico y catódico, y debe aislar electrónicamente los electrodos. Cualquier flujo o corriente de reactantes a través del electrolito supone una disminución del rendimiento de la celda.

- Placas bipolares: Se encargan de la distribución uniforme de los gases reactantes sobre los electrodos, debe ayudar a la evacuación de los productos de reacción como el agua y sirve para separar las monoceldas que forman un *stack* y conectarlas eléctricamente.

2.1.2. Tipos de pilas de combustible

Las pilas de combustible se pueden clasificar atendiendo a varios criterios. El más habitual suele ser en función del electrolito utilizado, aunque también puede hacerse una clasificación en función de la temperatura de operación de la pila de combustible (tabla 2.1).

Tabla 2.1 Clasificación de las pilas de combustible en función de la temperatura de operación.

TIPO	PILA	ELECTROLITO	COMBUSTIBLE
Baja ($T^a < 120^{\circ}\text{C}$)	PEMFC/DAFC	Membrana polimérica	H_2 / Alcoholes
Intermedia ($120^{\circ}\text{C} < T^a < 260^{\circ}\text{C}$)	PAFC/AFC	H_3PO_4 / KOH	H_2
Alta ($T^a > 260^{\circ}\text{C}$)	MCFC/SOFC	Carbonatos alcalinos / Óxidos metálicos	Hidrocarburo o H_2

Se distinguen los siguientes tipos de pilas de combustible:

- Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones o de electrolito polimérico (PEMFC).
- Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones de alta temperatura (HT-PEMFC).
- Pilas de combustible de alcohol directo (DAFC), entre las que destaca la de metanol directo (DMFC).
- Pilas de combustible alcalinas (AFC).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).
- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC).
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

2.1.2.1. Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)

Son pilas que trabajan a bajas temperaturas (60-120°C), y se caracterizan por tener como electrolito una membrana polimérica buena conductora de protones. Estas pilas producen una densidad de corriente elevada y son relativamente ligeras y de pequeño tamaño.

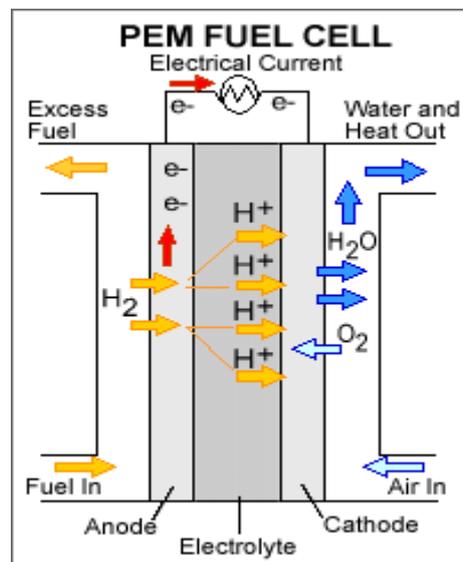


Figura 2.3 Esquema PEMFC.

El hecho de que opere a bajas temperaturas es una ventaja desde varios puntos de vista; la vida útil de la pila es mayor, los materiales que componen la pila son más

baratos y disminuyen los problemas de corrosión, ya que el agua es el único líquido que hay en el interior de la pila. Además permite arrancar y llegar a la temperatura óptima de operación más rápidamente, aspecto que hace de este tipo de pilas de combustible uno de los más interesantes para su uso en automoción.

Entre los inconvenientes cabe destacar la necesidad de utilizar catalizadores de Pt en ambos electrodos, con el consiguiente aumento del coste y que son altamente sensibles al envenenamiento por monóxido de carbono que suele ir acompañando al H₂ suministrado al compartimento anódico.

2.1.2.2. Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones de alta temperatura (HT-PEMFC)

Son pilas similares a las PEMFC pero que operan a temperaturas superiores (120-200°C). Ambas tienen un ensamblaje membrana-electrodos (MEA) similar. En el caso de las HT-PEMFC la membrana puede consistir o bien en un polímero conductor de protones, o en un polímero dopado con un compuesto conductor de protones.

Desde que ha sido probado que estas pilas de combustible pueden tolerar concentraciones de hasta un 3% de CO, se ha convertido en la tecnología preferida para integrarse con sistemas de reformado de hidrocarburos [Li, 2003].

Las principales aplicaciones de estas pilas de combustible engloban tanto la generación de energía estacionaria como las aplicaciones portátiles.

2.1.2.3. Pilas de combustible de alcohol directo (DAFC)

Son pilas que trabajan a bajas temperaturas y utilizan como electrolito una membrana polimérica de intercambio de protones igual que las PEMFC. La gran diferencia está en el combustible, ya que en estas pilas se alimenta metanol (DMFC) o etanol (DEFC). El alcohol se oxida directamente en el ánodo sin la necesidad de introducir una etapa de reformado previa para obtener H₂ a partir del alcohol. El alcohol se puede introducir en la pila en estado líquido o gaseoso, y debe ir diluido en agua que también interviene en la reacción redox.

Entre las ventajas que presentan las pilas de alcohol directo frente a las que utilizan H_2 como combustible se pueden destacar las siguientes:

- La obtención del combustible es más barata.
- Los alcoholes tienen una alta densidad energética ($W h / L$).
- Los líquidos son más fáciles de manejar, almacenar y distribuir.
- Son estables química y térmicamente.
- Se podría utilizar la infraestructura existente para la distribución de los alcoholes.

El metanol se puede obtener a partir de gas natural y de biomasa, mientras que el etanol se puede producir en grandes cantidades a partir de biomasa y de productos agrícolas.

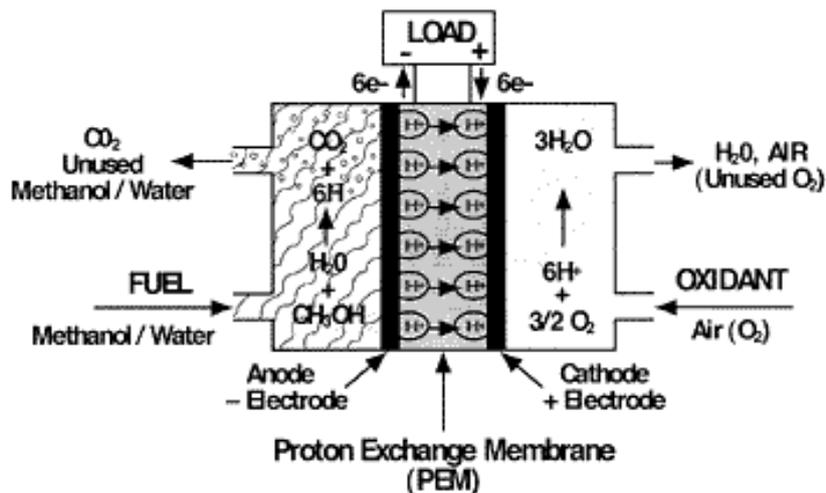


Figura 2.4 Esquema de una pila de metanol directo (DMFC).

Sin embargo, también presentan algunos inconvenientes que hoy en día no están resueltos. En primer lugar, la velocidad de reacción de oxidación de los alcoholes es al menos tres o cuatro órdenes de magnitud menor que la oxidación del H_2 utilizando catalizadores con elevada carga de Pt ($\approx 2 \text{ mg/cm}^2$) [Aricò, 2001]. También se requiere el desarrollo de una membrana que impida el paso del alcohol hacia el compartimento catódico y el desarrollo de un catalizador al cual no le afecte la presencia del alcohol,

aunque sean bajas concentraciones. Estas pilas de combustible utilizan como electrolito una membrana polimérica de intercambio de protones compuesta por un ionómero. Los ionómeros son compuestos poliméricos que están compuestos por dos monómeros (copolímeros), uno eléctricamente neutro y el otro ionizado (de este último no hay más de un 15%). La función del ionómero es la conducción de protones desde el ánodo hasta el cátodo.

El polímero más utilizado como membrana es el Nafion[®] (desarrollado por la empresa DuPont). Se trata de un copolímero basado en tetrafluoroetileno sulfonado (Teflón). Entre sus características se puede destacar la alta conductividad catiónica y que no conduce aniones ni electrones, además tiene una alta estabilidad térmica y química. Sin embargo, la permeación del metanol y en menor medida del etanol debe tenerse en cuenta porque reduce el rendimiento de la pila. Por ello se está intentando desarrollar una membrana con mejores propiedades y sobretodo más barata.

Las aplicaciones de las DAFCs se centran en las que tienen requerimientos energéticos pequeños, como dispositivos portátiles, donde no importa tanto la eficiencia como la densidad de corriente producida.

2.1.2.4. Pilas de combustible alcalinas (AFC)

Son pilas de combustible que operan a temperaturas intermedias, pero los diseños más recientes funcionan a temperaturas más bajas (a unos 100°C o incluso menos). Como electrolito utilizan disoluciones acuosas de KOH entre el 30 y el 45% en peso y tiene la ventaja, respecto a las pilas que utilizan electrolitos ácidos, que la reacción de reducción de O₂ es mucho más rápida en medio básico, haciendo que la pila de combustible alcalina tenga una alta eficiencia eléctrica y sea muy interesante para algunas aplicaciones específicas.

Los electrodos contienen elevados contenidos de metales nobles como platino, paladio u oro, pudiendo utilizar un amplio rango de electrocatalizadores como níquel, plata u óxidos metálicos, lo cual supone una ventaja desde el punto de vista económico.

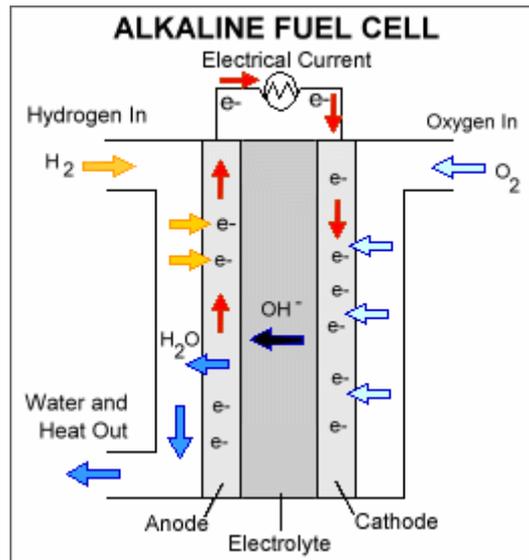


Figura 2.5 Esquema AFC.

Fueron unas de las primeras en ser desarrolladas y fueron utilizadas en las naves espaciales para producir energía y obtener agua potable. Sus ventajas son su excelente rendimiento en comparación con otras pilas de combustible debido a la rapidez de la reacción de reducción del oxígeno en medio básico. Pueden llegar a alcanzar rendimientos de hasta el 70% mientras que los demás tipos alcanzan un rendimiento entre el 30% y el 60%.

La desventaja de las pilas de combustible alcalinas es la sensibilidad de los catalizadores y del electrolito utilizados a la contaminación por CO y CO_2 , lo que obliga a introducir alimentaciones de gran pureza y esto repercute en el coste del sistema.

2.1.2.5. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Son pilas de combustible que utilizan ácido fosfórico como electrolito (concentraciones cercanas al 100%) y su temperatura de operación está entre los 150 y 200°C. Es la pila más avanzada desde el punto de vista de desarrollo comercial ya que se utiliza como fuente estacionaria de producción de energía eléctrica en ciudades, centros comerciales, hospitales, depuradoras, etc.

Entre sus ventajas se puede destacar la simplicidad de construcción, la estabilidad química, la baja volatilidad del electrolito a la temperatura de trabajo y alta tolerancia al CO, soportando concentraciones de hasta 1,5% en la alimentación de H_2 .

Una de las ventajas principales es que tiene un rendimiento en torno al 40% y aumenta hasta un 80-85% cuando también se aprovecha la energía térmica (cogeneración).

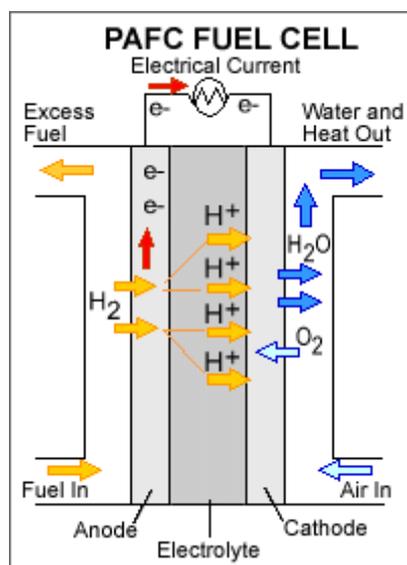


Figura 2.6 Esquema PAFC.

Respecto a las desventajas, se puede decir que requiere catalizadores de Pt, lo cual hace aumentar el precio de estas pilas, y produce menos energía que otras pilas a igual peso y volumen. Por este motivo, estas pilas suelen ser de gran tamaño y peso haciéndolas menos interesantes para su aplicación en automoción.

2.1.2.6. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)

Son pilas de combustible que operan a altas temperaturas (600-700°C) y fueron desarrolladas para plantas de producción de electricidad con gas natural y carbón. Utilizan como electrolito una mezcla fundida de sales de carbonatos en suspensión sobre una matriz cerámica porosa y químicamente inerte basada en alúmina.

El hecho de operar a altas temperaturas hace que no sean necesarios catalizadores basados en metales preciosos como en las PEMFC o las PAFC, y además no se necesita un reformado previo de la alimentación para producir H_2 a partir de compuestos con mayor densidad energética que el H_2 , ya que este proceso tiene lugar en el interior de la pila de combustible reduciendo costes.

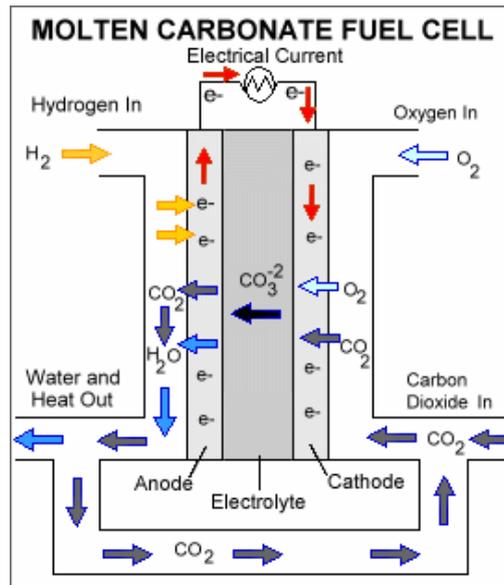


Figura 2.7 Esquema MCFC.

Algunas ventajas de estas pilas de combustible son su elevado rendimiento (en torno al 60%, y al 85% si también se aprovecha la energía térmica), que no se contaminan los catalizadores con CO ni CO₂ posibilitando el uso de combustibles producidos a partir de carbón (eliminando antes el azufre) y que son más baratas que las PAFC.

Sin embargo, también tienen algunas desventajas como su durabilidad. Las altas temperaturas y el uso de un electrolito corrosivo aceleran la ruptura de los componentes de la pila.

2.1.2.7. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Son las pilas que operan a mayor temperatura (800-1000°C) y utilizan como electrolito compuestos cerámicos como el ZrO₂, que es sólido. Al ser sólido el electrolito, no es necesario que tenga una estructura de platos como las pilas de combustible cuyo electrolito es líquido, por ello se han desarrollado diferentes diseños.

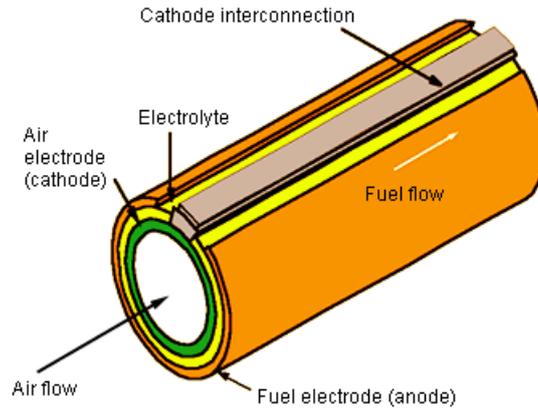


Figura 2.8 Diseño tubular para SOFCs. Siemens-Westinghouse.

Al igual que en las MCFC, en las SOFC no son necesarios catalizadores con metales preciosos y tampoco se necesita un reformado previo de la alimentación para producir H_2 , lo que permite poder introducir distintos combustibles. Estas pilas también son las más resistentes al azufre, aparte de no verse afectadas por la presencia de monóxido de carbono, que incluso puede ser suministrado como combustible.

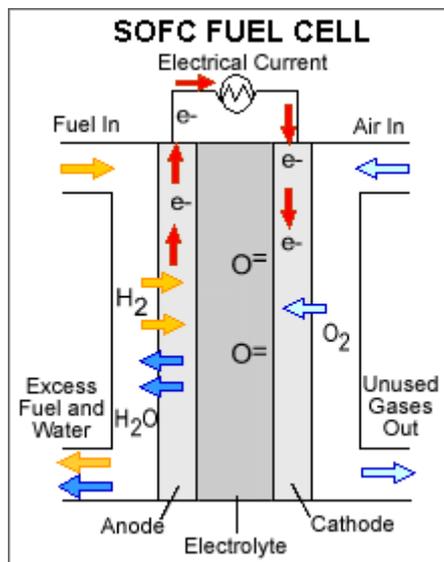


Figura 2.9 Esquema SOFC.

Sin embargo, las altas temperaturas de operación hacen difícil encontrar materiales con las propiedades adecuadas para tener pilas de larga duración y suponen tiempos de arranque del sistema elevados.

2.2. ELECTROCATALIZADORES

2.2.1. Introducción

Los catalizadores son elementos o compuestos químicos que aumentan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos durante el proceso. La función del catalizador es proveer un mecanismo de reacción, para pasar de los reactivos a los productos, cuya energía de activación sea menor a la del mecanismo sin catalizador, consiguiéndose así aumentar la velocidad de la reacción. Los electrocatalizadores son un tipo específico de catalizadores que participan en las reacciones electroquímicas.

Este apartado de la memoria se va a centrar en los electrocatalizadores para la reacción de oxidación (o anódica) en las pilas de combustible de alcohol directo, DAFC (metanol y etanol). Sus siglas en inglés son: DMFC, para las pilas de metanol directo y DEFC, para las pilas de etanol directo.

La investigación de un catalizador específico implica la necesidad de seleccionar un electrolito apropiado. En los primeros trabajos que se realizaron a mediados del siglo XX se observó que la actividad catalítica del Pt, que era uno de los metales más activos, era mayor en medio básico. Sin embargo, el principal problema del electrolito alcalino es su interacción con los productos de la oxidación del metanol, como el CO₂, que da lugar a la formación de carbonatos [Aricó, 2010]. Por este motivo, los estudios centraron su atención en la mejora de la actividad en medio ácido.

2.2.2. Propiedades que debe tener un electrocatalizador

En el caso de las pilas de combustible que tienen como electrolito una membrana de intercambio de protones (PEMFC y DAFC), el ensamblaje membrana electrodos, o MEA, tiene dos capas de catalizador que juegan un papel determinante definiendo su funcionamiento y rendimiento. Por un lado está el electrocatalizador del ánodo (reacción de oxidación del alcohol) y por el otro el del cátodo (reacción de reducción del oxígeno).

Para desempeñar su tarea correctamente, un electrocatalizador debe cumplir varios requisitos. Es necesario que tenga alta actividad para la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo, ya sea metanol o etanol, y para la reducción del O₂ en el

cátodo. Otro requisito clave es la durabilidad, porque se espera que las pilas de combustible tengan vidas útiles del orden de varias decenas de miles de horas [Borup, 2007]. Además, debería tener también buena conductividad eléctrica para minimizar las pérdidas de carácter óhmico, ser barato de fabricar y poderse producir en grandes cantidades con buena reproducibilidad [Hoogers, 2003].

En el diseño de un electrocatalizador óptimo hay otras propiedades que se deben tener en cuenta, tales como una buena interacción con el ionómero, buen acceso del gas reactante y estabilidad en contacto con los reactivos, productos y electrolitos.

La investigación llevada a cabo durante varias décadas ha mostrado que los catalizadores de platino o aleaciones de platino son los más efectivos para estos tipos de pilas, tanto en términos de actividad como de estabilidad [Hoogers, 2003]. Los últimos trabajos van encaminados hacia la utilización del platino de una forma más efectiva, debido al elevado coste del mismo.

Para conseguir el máximo de centros activos de catalizador, y así obtener el máximo posible de superficie específica, se deposita el catalizador sobre un soporte. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas metálicas del catalizador mayor será la superficie específica, en términos de área/peso metal. Se ha probado, que es posible obtener la misma densidad de corriente con electrocatalizadores de platino utilizando cantidades mucho menores de este metal si este se encuentra soportado que si se encuentra sin soportar [Ralph, 1997]. El uso de un soporte permite una mejor dispersión de la fase activa del catalizador y supone un gran ahorro en el precio de las pilas debido al elevado precio de metales preciosos como el platino.

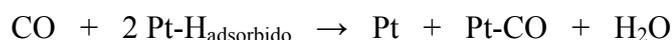
El soporte también debe tener unos requisitos mínimos, tales como buena conductividad eléctrica, buena interacción con el ionómero, adecuada porosidad y alta estabilidad.

2.2.3. El efecto del CO y del CO₂

Es conocido que el CO se adsorbe fuertemente a los átomos de Pt, envenenando los catalizadores que contienen este metal, y haciendo que disminuya su actividad. En el caso de las pilas que utilizan H₂ como combustible, el H₂ que se suministra contiene impurezas que provienen de reacciones de reformado o de la oxidación parcial de

hidrocarburos en su producción a escala industrial. Este hidrógeno contiene CO (1-3%), cantidades considerables de CO₂ (19-25%) y N₂ (25%) que diluye la alimentación, de modo que el rendimiento de estas pilas es muy inferior al correspondiente a hidrógeno puro, ya que concentraciones de solamente 10 ppm de CO pueden tener un grave efecto en el rendimiento [Hoogers, 2003].

El CO₂, por su parte, no contamina de forma directa los electrodos de platino, pero da lugar a monóxido de carbono a través de las siguientes reacciones:



En el caso de las pilas de metanol directo (DMFCs), el CO es un producto intermedio de la electro-oxidación del metanol que se adsorbe en la superficie del Pt bloqueando zonas activas y ocasionando un descenso de la eficiencia catalítica. Por este motivo se ha buscado un catalizador que tolere el CO y el CO₂, y que no pierda actividad. Varias investigaciones han mostrado que al introducir otro metal como el Ru o el Sn, aleado con el Pt, se facilita la adsorción de especies oxigenadas a bajos potenciales, y dichas especies oxigenadas facilitan la oxidación del CO a CO₂, disminuyendo el efecto del envenenamiento del Pt por CO.

2.2.4. Electrocatalizadores anódicos para DMFC

En la actualidad hay varios aspectos en las pilas de combustible de metanol directo que todavía deben ser mejorados para su introducción en el mercado. Consisten principalmente en desarrollar un electrocatalizador que pueda aumentar la velocidad de la oxidación del metanol en el ánodo, desarrollar membranas que tengan una alta conductividad iónica y baja permeabilidad para el metanol, y el desarrollo de electrocatalizadores de alta actividad para la reducción del oxígeno y tolerantes al metanol [Aricò, 2001].

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en una DMFC son:



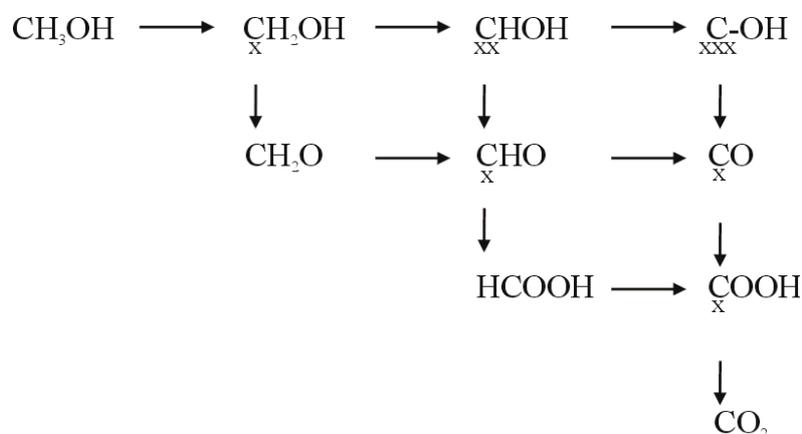
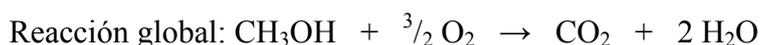


Figura 2.10 Esquema de reacción de la oxidación de metanol donde se muestran todos los productos y caminos de reacción posibles. [Carrette, 2001]

Como se puede ver en la figura 2.10 hay varios productos intermedios posibles como el ácido fórmico (HCOOH) o el formaldehído (CH₂O). La electro-oxidación del metanol en Pt consta de varias etapas intermedias como la deshidrogenación, la quimisorción de especies como el CO, adsorción de OH (o H₂O) y reacción química entre el CO y el OH adsorbidos [Aricò, 2001]. Los compuestos estables son los que se encuentran en la hipotenusa de la figura; de izquierda a derecha tienen lugar las reacciones de deshidrogenación, y en sentido descendente las reacciones de oxidación por parte de los OH adsorbidos sobre los metales del catalizador. Una de estas etapas (etapa limitante) es la que determina la velocidad del proceso, y depende de la temperatura de operación y de la superficie del catalizador (estructura cristalina, presencia de defectos, etc.) entre otros factores que también pueden influir.

En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones para establecer la mejor composición del electrocatalizador, además de determinar el mecanismo de la oxidación del metanol e identificar las especies que se adhieren a la superficie del catalizador [Parsons, 1988]. Desde un punto de vista general, la mayor parte de las reacciones de electro-oxidación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular (metanol, etanol, formaldehído, ácido fórmico) requieren un catalizador que contenga Pt. Sin embargo, todas estas reacciones producen CO que queda fuertemente

adsorbido al Pt, por lo que la mayor parte de los trabajos van dirigidos a modificar el entorno del Pt aleándolo con otros elementos [Aricò, 2001].

La electro-oxidación de metanol es una reacción también sensible a la estructura cristalina del catalizador, y diversos estudios han servido para saber que se requieren estructuras con un alto número de coordinación o superficies con un gran número de defectos. Estos “sitios” son capaces de quimisorber moléculas que contienen átomos de oxígeno a bajos sobrepotenciales, esto es, a potenciales no muy alejados del potencial de equilibrio. En el sistema Pt-Ru, por ejemplo, tiene lugar la adsorción de moléculas de agua a bajos potenciales en el Ru, mientras que la quimisorción y deshidrogenación del metanol se produce sobre tres átomos de Pt colindantes, resultando en CO adsorbido fuertemente al Pt (figura 2.11). La eliminación del CO mediante su oxidación, que suele ser la etapa limitante en el sistema Pt-Ru, requiere de grupos OH adsorbidos en los átomos de Ru adyacentes. Por tanto, la presencia de Ru aleado al Pt favorece la oxidación de los productos intermedios de reacción aumentando la velocidad del proceso [Aricò, 2001].

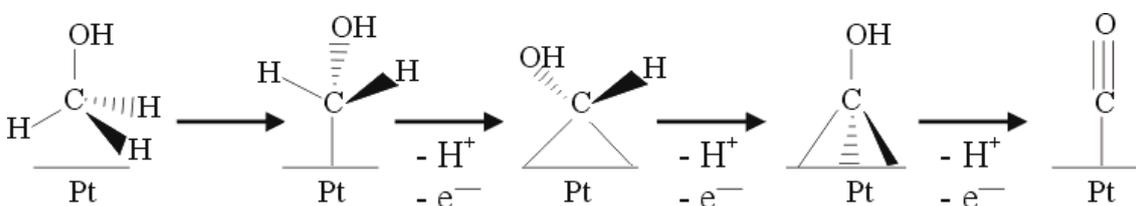


Figura 2.11 Esquema de la oxidación del metanol sobre Pt. [Carrette, 2001]

2.2.4.1. *Electrocatalizadores basados en aleaciones de Pt*

Diversos estudios han mostrado que la adición de metales de transición aleados con el Pt puede aumentar considerablemente la actividad catalítica del catalizador. Se ha visto que elementos como el Re, Ru, Os, Rh, Mo, Pb, Bi y Sn tienen un efecto promotor de la actividad catalítica para la oxidación del metanol. El factor determinante es la adsorción de especies que contienen oxígeno, que son necesarias para la oxidación de las especies intermedias de la oxidación del metanol adsorbidas al Pt, sobre el metal secundario a potenciales inferiores que para el Pt. En los últimos años la aleación PtRu se considera como la más efectiva y da resultados más satisfactorios [Carrette, 2001; Aricò 2010].

Aunque se han propuesto varias teorías para explicar el efecto promotor de los elementos adicionales, el tema sigue estando abierto. Se ha determinado que los metales de transición mejoran el comportamiento electrocatalítico de los electrodos, ya sea minimizando las especies químicas que envenenan al catalizador, o aumentando el proceso de oxidación principal. Existen tres hipótesis principales [Aricò, 2010]:

- Teoría electrónica: Sugiere que los promotores metálicos, o bien alteran las propiedades electrónicas del sustrato, o bien actúan como intermediarios redox.
- Teoría efecto estérico: Contempla los átomos del elemento adicional como agentes bloqueantes para la reacción de formación del veneno, asumiendo que se produce en más sitios de los que se requiere para la reacción principal.
- Teoría mecanismo bifuncional: Recurre al mecanismo por el cual la reacción de oxidación, ya sea la del metanol o la del producto intermedio, está favorecida por los radicales de oxígeno o de hidróxido adsorbidos en los elementos adicionales próximos.

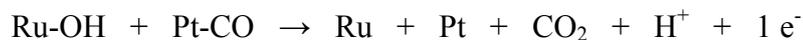
Combinando las teorías electrónica y bifuncional se concluye que la función del segundo elemento es aumentar la adsorción de grupos OH en la superficie del catalizador, a bajos sobrepotenciales, favoreciendo la oxidación electroquímica de los productos intermedios envenenantes en la oxidación del metanol.

2.2.4.2. Electrocatalizadores de Pt-Ru

De acuerdo con el mecanismo expuesto anteriormente se considera que los átomos de Pt se ven envueltos en las etapas de deshidrogenación del metanol y en la fuerte quimisorción de los residuos de metanol (productos intermedios de la oxidación como ácido fórmico, formaldehído o monóxido de carbono). A potenciales de electrodo apropiados (0,2V vs. RHE), tiene lugar la adsorción de moléculas de agua sobre los átomos de Ru formando grupos Ru-OH en la superficie del catalizador.



La etapa final es la reacción de los grupos Ru-OH con los residuos de metanol adsorbidos sobre los átomos de Pt cercanos para dar dióxido de carbono.



Aunque a altas temperaturas (90 a 130°C) el Ru puede participar en el proceso de deshidrogenación de metanol, la energía de quimisorción de oxígeno sobre superficies de Ru es bastante alta, lo que inhibe la adsorción de residuos del metanol; por tanto, en estos sitios pueden adsorberse grupos OH [Aricò, 2001].

La cantidad óptima de Ru en la aleación ha sido objeto de numerosos experimentos, y los resultados indican que debe ser en torno al 50% atómico para la reacción de oxidación del metanol (figura 2.12). Este valor además es el óptimo para todo el rango de temperaturas a las que trabaja una DMFC [Antolini, 2009].

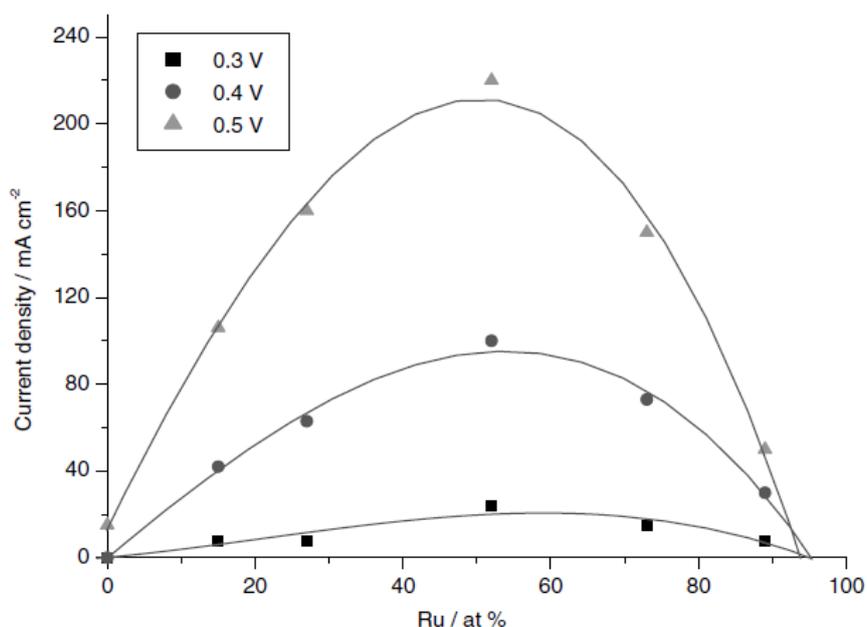


Figura 2.12 Densidad de corriente (área superficial geométrica del electrodo) de la electrooxidación del metanol en función de la cantidad de Ru en la aleación PtRu. Ensayos a 60°C. [Antolini, 2009]

2.2.4.3. Papel de los Ru-O_x en la cinética de la reacción

Algunos catalizadores Pt-Ru muestran una menor cantidad de Ru en la aleación respecto a la composición nominal. En algunos casos, el Ru no aleado se encuentra

como óxidos de rutenio formando estructuras cristalinas tetragonales (RuO_2) y en otros casos formando estructuras amorfas. Se cree que la formación de grupos hidroxilo sobre el Ru que no está aleado pero suficientemente próximo al Pt, puede permitir la interacción química entre estos grupos hidroxilados y los intermedios de la oxidación del metanol para ser oxidados a CO_2 .

Varios grupos de investigación han estudiado y comparado ampliamente los catalizadores de Pt-Ru aleado con los que se tiene Pt y óxidos de rutenio, con Ru no aleado con el Pt. Se observó que ambos eran activos para la oxidación del metanol, pero que el catalizador que tiene menor cantidad de óxidos de rutenio y que está caracterizado por una menor energía en el enlace Ru-O (la aleación Pt-Ru) obtuvo mejores resultados. La diferencia en los resultados electroquímicos se interpretaron como la necesidad de que haya especies oxigenadas que no estén fuertemente enlazadas a la superficie del catalizador, para que puedan ser transferidas más fácilmente a los residuos de la oxidación de metanol adsorbidos sobre el Pt [Aricò, 2001].

2.2.4.4. *Electrocatalizadores ternarios Pt-Ru-M*

Partiendo de los catalizadores Pt-Ru se ha estudiado el efecto de la adición de un tercer metal que pueda favorecer una adsorción débil de especies como el monóxido de carbono o la oxidación de los residuos de metanol mediante un mecanismo más efectivo que el de los electrocatalizadores binarios.

Se ha probado el efecto de distintos metales, unos como el Sn afectan de forma negativa disminuyendo la actividad catalítica. Sin embargo, otros como el Mo y el W mejoran las propiedades del catalizador Pt-Ru. En medio ácido, estos elementos son estables en más de una forma oxidada como WO_2/WO_3 y pueden cambiar fácilmente de estado de oxidación adsorbiendo iones hidroxilo (OH^-) del agua y dando estas especies a los intermedios de reacción del metanol adsorbidos en el Pt. Los electrocatalizadores que contienen óxidos de tungsteno muestran un aumento en la velocidad de reacción debido a la continua formación y oxidación de H_xWO_3 durante la deshidrogenación del metanol. Además, el agua se adsorbe en WO_3 a bajos sobrepotenciales y puede interaccionar con el CO adsorbido en el Pt, facilitando su oxidación a dióxido de carbono [Aricò, 2001].

2.2.4.5. *Electrocatalizadores alternativos al Pt y sus aleaciones*

Solamente se han propuesto unas pocas formulaciones de electrocatalizadores sin Pt para la electro-oxidación de metanol. La mayor parte de ellas incluyen metales nobles como el Au que no resuelven totalmente el problema del elevado coste de los materiales utilizados en las DAFCs.

Aunque muchos estudios se han centrado en la optimización de los electrocatalizadores con metales nobles, pocos han valorado la posibilidad de usar óxidos de metales de transición como ánodo. Debido a sus orbitales parcialmente llenos, los óxidos de metales de transición podrían ser ideales para interacciones más débiles con el monóxido de carbono y también ser capaces de quimisorber grupos hidroxilo. Se podría destacar el WO_2 como un catalizador muy activo para la oxidación de monóxido de carbono [Aricò, 2001].

En resumen, los electrocatalizadores para DMFCs basados en Pt-Ru presentan mayor actividad que el Pt sólo o con otros metales. La forma preferible en la que debe estar el Ru todavía es objeto de discusión, ya que el grado de aleación en el que se encuentran el Pt y el Ru y el contenido de RuO_xH_y son dos factores importantes en la determinación de la actividad catalítica, y la estructura del Pt-Ru aún puede ser estudiada. Aunque parece que el catalizador Pt/ RuO_x es ligeramente más activo que la forma aleada Pt-Ru, esta última es la recomendada debido a su mayor estabilidad. Por otro lado, varias composiciones ternarias Pt-Ru-M han presentado mayores actividades catalíticas que los catalizadores Pt-Ru comerciales y/o catalizadores binarios preparados con el mismo método [Antolini, 2009].

2.2.5. Electrocatalizadores anódicos para las DEFC

2.2.5.1. *Electro-oxidación de etanol*

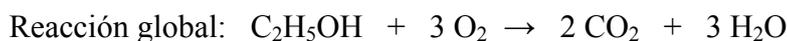
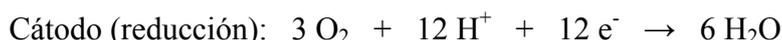
Las pilas de combustible de etanol directo no están tan desarrolladas como otros tipos de pilas. Sin embargo, el etanol es un combustible interesante por diversos motivos:

- Tiene una densidad energética superior a la del metanol (6280 W h / L frente a 4820 W h / L).

- El etanol no es tóxico.
- Se puede producir en grandes cantidades a partir de biomasa o productos agrícolas.
- La reactividad electroquímica es comparable a la del metanol a altas temperaturas cuando se utilizan catalizadores de Pt.
- El etanol presenta una menor difusividad a través de la membrana de intercambio de protones (Nafion[®]), resultando en un menor efecto sobre el rendimiento del cátodo.

No obstante, también tiene algunos inconvenientes asociados a la cinética de la electro-oxidación de etanol. La oxidación de etanol a dióxido de carbono involucra a 12 electrones y se debe romper un enlace C-C para la conversión completa. La oxidación incompleta da lugar a ácido acético y acetaldehído. Este proceso multietapa no es eficiente para la generación de energía ya que las especies intermedias pueden envenenar el catalizador dando lugar a bajas actividades catalíticas.

Las reacciones que ocurren en una pila de combustible de etanol directo con un electrolito ácido son las siguientes:



Al igual que las DMFCs, también requieren agua en el ánodo para la oxidación completa del etanol. Como ya se ha comentado anteriormente, uno de los mayores problemas es la oxidación incompleta, dando lugar a la formación de ácido acético y acetaldehído. Las reacciones son las siguientes:



2.2.5.2. *Electrocatalizadores binarios*

Al igual que para las DMFCs, la mayor parte de la investigación se ha realizado con catalizadores basados en Pt, y particularmente centrada en aumentar la actividad del Pt usando electrocatalizadores binarios y ternarios. Del mismo modo que ocurre en los electrocatalizadores para DMFC, los metales que se añaden tienen dos funciones. Pueden favorecer el mecanismo bifuncional permitiendo que la disociación del agua tenga lugar a bajos potenciales, y por otro lado, pueden producir alteraciones electrónicas de la superficie del Pt favoreciendo la oxidación directa. Los metales más estudiados han sido el Ru y el Sn [Sharon, 2009].

La adición de Ru mejora la selectividad hacia la oxidación completa del etanol favoreciendo la reacción a través de la vía de las especies adsorbidas débilmente, y promueve la oxidación de las especies intermedias fuertemente adsorbidas. Se ha observado que la actividad catalítica hacia la oxidación de etanol depende de la cantidad de Ru en el catalizador. Se requiere al menos un 20% at. de Ru para que aumente el rendimiento y la relación atómica óptima se encuentra alrededor de un 40% at. de Ru [Sharon, 2009].

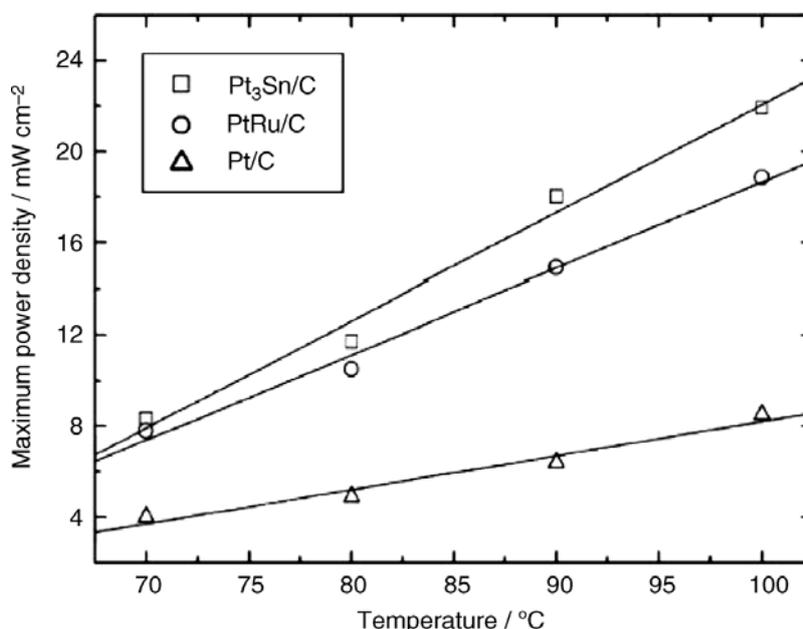


Figura 2.13 Máxima densidad de corriente frente a la temperatura para DEFCs [Sharon, 2009].

La adición de Sn, contrariamente a lo que ocurre para las DMFCs, es la formulación más activa. El aumento de la actividad con el catalizador de Pt₃Sn se puede explicar por el mecanismo bifuncional. Cuando el etanol se adsorbe disociativamente se forma acetaldehído con una etapa intermedia previa en la que se adsorbe al Pt. La presencia del Sn permite la disociación del agua y la adsorción de grupos OH a potenciales inferiores que para el Pt, los cuales pueden reaccionar con el acetaldehído adsorbido para producir ácido acético [Sharon, 2009].

Aunque la adición de Sn mejora la actividad, disminuye la selectividad de la reacción hacia CO₂, favoreciendo la formación de ácido acético. Esto se debe a que disminuye la actividad en la ruptura del enlace C-C, la cual requiere de varios átomos de Pt adyacentes. El aumento de la producción de ácido acético en Pt₃Sn supone una disminución de la eficiencia faradámica que disminuye la eficiencia global de la pila. La cantidad óptima de Sn en el catalizador depende del método de preparación del electrocatalizador.

Por último destacar que también se han desarrollado catalizadores compuestos por tres metales y una de las composiciones con mejor actividad es la compuesta por PtSnRu [Antolini, 2007].

2.3. NANOFIBRAS DE CARBONO

Los soportes para electrocatalizadores para pilas de combustible deben tener ciertas propiedades para poder maximizar la actividad catalítica. Entre las propiedades requeridas se pueden destacar [Hoogers, 2003]:

- Buena conductividad eléctrica.
- Buena interacción con el ionómero.
- Estabilidad térmica y química.
- Adecuada porosidad para permitir el acceso del gas reactante y evacuación de los productos.

Los materiales carbonosos cumplen estos requisitos y se utilizan generalmente como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible. Concretamente, el soporte más utilizado es el negro de carbono (o *carbon black*) por su buen compromiso entre unas y otras propiedades. Dentro de los materiales carbonosos están cobrando gran interés las nanofibras y los nanotubos de carbono [Lee, 2006], en este proyecto nos centramos en las nanofibras de carbono.

2.3.1. Descripción y propiedades de las nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (CNFs) son estructuras filamentosas compuestas principalmente por carbono, cuyo diámetro está comprendido entre 3 y 100 nm y su longitud puede variar desde varios cientos de nanómetros a micras. Dentro de las nanofibras también se pueden distinguir varios tipos según la disposición de los planos grafénicos de su estructura. Las tres estructuras fundamentales que se pueden diferenciar son *parallel* (grafenos paralelos al eje de crecimiento de la nanofibra), *fishbone* (planos oblicuos respecto al eje de crecimiento) y *platelet* (planos apilados, perpendiculares respecto al eje de crecimiento).

Se debe diferenciar entre las nanofibras (CNFs) y los nanotubos de carbono (CNTs), estos últimos consisten en una o varias láminas grafénicas enrolladas sobre sí mismas concéntricamente, mientras que las nanofibras de carbono engloban otros tipos de estructuras con diferentes orientaciones de los planos grafénicos pudiendo tener o no un hueco en su interior.

2.3.2. Síntesis de nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono pueden sintetizarse mediante diversos métodos y utilizando diferentes compuestos químicos como fuente de átomos de carbono. Entre los métodos de síntesis se puede destacar la descomposición catalítica de hidrocarburos. La ventaja de utilizar catalizadores es que permite ajustar las propiedades físicas y químicas del material sintetizado.

Los metales utilizados para catalizar el crecimiento de las nanofibras de carbono son ciertos metales de transición (Fe, Co y Ni) y alguna aleación de estos metales [De Jong, 2000]. La característica fundamental de estos metales es que pueden disolver el carbono y/o formar carburos metálicos.

Como fuente de átomos de carbono generalmente se utilizan metano, monóxido de carbono, gas de síntesis (H_2/CO), etino o eteno en un rango de temperaturas comprendido entre 400 y 1100°C.

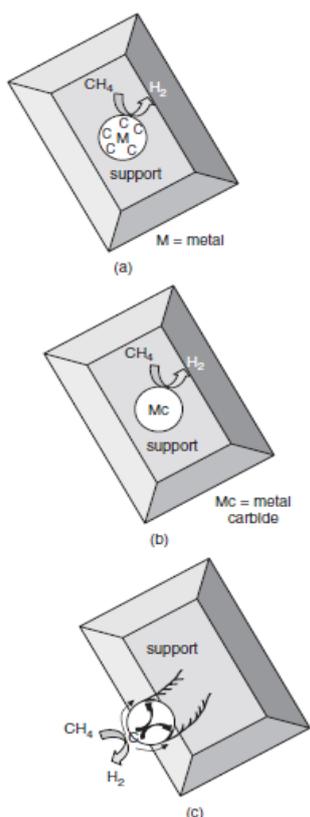


Figura 2.14 Crecimiento de las CNFs en 3 etapas: a) disolución del carbono en las partículas de metal; b) difusión del carbono dentro del metal; c) precipitación de los átomos de carbono y separación de la partícula metálica del soporte [Serp, 2009].

El mecanismo de formación de las CNFs no está muy claro pero parece haber cierto consenso. Los estudios sobre el crecimiento de las nanofibras de carbono utilizando catalizadores soportados señalan la existencia de varias etapas. Estas se pueden ver desde un punto de vista general en la figura 2.14. El crecimiento de las nanofibras se produce a partir de la precipitación de carbono. Durante el crecimiento de los filamentos, las condiciones de reacción afectan a las propiedades del material carbonoso, pudiendo así ajustarlas para favorecer unas u otras propiedades en función de su aplicación [Lázaro, 2009].

2.3.3. Nanofibras de carbono como soporte de catalizadores

Entre los diferentes tipos de soportes utilizados en los catalizadores heterogéneos, los materiales carbonosos avanzados están centrando el interés de los investigadores debido a algunas de sus características, entre las que destacan [Serp, 2003]:

- La resistencia a medios ácidos y básicos.
- La estabilidad estructural a altas temperaturas.
- La posibilidad de controlar, dentro de unos límites, la porosidad y la química superficial.
- La facilidad de recuperación de los metales preciosos soportados mediante la combustión del carbono.
- Coste económico relativamente bajo en comparación con otros soportes convencionales como los óxidos metálicos.

Resulta fundamental establecer la relación entre las propiedades del soporte carbonoso y su comportamiento como catalizador para producir catalizadores altamente activos. Por ejemplo, es importante una alta área superficial en el soporte para conseguir una buena dispersión (número de átomos superficiales respecto al número de átomos totales) y distribución (reparto espacial sobre el soporte y separación entre partículas) de la fase activa.

En cuanto a la estructura de las CNFs, se han obtenido mejores actividades catalíticas en diversos procesos catalíticos, como la deshidrogenación o hidrogenación

de diversos compuestos, cuando se utilizan como soporte nanofibras de tipo perpendicular (*platelet*) y oblicuo (*fishbone*) [Serp, 2003]. Estos resultados se han atribuido a una mayor cantidad de sitios de anclaje para los metales en la superficie y al modo de crecimiento de las partículas metálicas sobre la superficie de la CNF, favoreciendo determinadas estructuras cristalinas de la fase activa que no están favorecidas en otros soportes de carbono convencionales.

2.3.4. Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible

La estructura y las propiedades del soporte carbonoso tienen un impacto directo en el funcionamiento de las pilas de combustible. Este material debe tener algunas propiedades para que las pilas operen eficientemente [Serp, 2009]:

- Proporcionar una buena dispersión de las nanopartículas metálicas y prevenir su aglomeración.
- Ser químicamente inerte y puro para que las impurezas no afecten a las reacciones electroquímicas.
- Tener alta conductividad electrónica para minimizar el sobrepotencial óhmico asociado con el transporte de los electrones.
- Tener una porosidad adecuada para asegurar una transferencia de materia eficiente de los reactantes y productos por la capa de catalizador.
- Ser compatible con los polímeros conductores de protones (ionómero) para que la conductividad protónica sea elevada a través de la capa de catalizador.
- Proporcionar una gestión del agua óptima.
- Ser resistente a la corrosión.
- Tener una morfología adecuada para optimizar y estabilizar los sitios reactivos de tres fases (puntos donde confluyen la partícula metálica, el ionómero y el conductor electrónico).

La elección correcta del soporte afecta al rendimiento y la durabilidad de la pila de combustible. Varias propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos tienen

un interés especial como pueden ser la conductividad electrónica, las diferentes especies oxigenadas presentes en la superficie de las CNFs y la hidrofobicidad.

En comparación con el soporte más utilizado (negro de carbono Vulcan XC-72R), que tiene una conductividad electrónica de 4 S/m y una superficie específica de 240 m²/g con una cantidad significativa de microporos, las CNFs tienen conductividades electrónicas superiores y presentan mayores volúmenes mesoporosos para superficies específicas comparables o superiores [Serp, 2009].

Se han publicado más de un centenar de artículos relacionados con el uso de nanofibras y nanotubos de carbono (la mayoría sobre nanotubos) para DMFC y PEMFC, y la reacción más estudiada es la oxidación del metanol. Aunque es imposible comparar todos los resultados obtenidos, principalmente debido a los diferentes orígenes de las CNFs y métodos de obtención, la tendencia general observada es que los electrocatalizadores preparados con CNFs como soporte son más activos y, en algunos casos, más resistentes al envenenamiento en comparación con el uso de Vulcan XC-72R.

Los avances logrados con el uso de CNFs como soporte para catalizadores utilizados en pilas de combustible se atribuyen a tres aspectos [Serp, 2009].

- La posibilidad de alcanzar una elevada dispersión del metal y una alta área de superficie electroactiva; para el Vulcan XC-72R las partículas de catalizador pueden penetrar en los microporos reduciendo el número de sitios reactivos de tres fases.
- La peculiar red tridimensional de mesoporos que forman estos materiales, la cual mejora la transferencia de materia.
- Las excelentes propiedades conductoras que mejoran la transferencia de electrones.

2.3.5. Funcionalización de las CNFs

Para alcanzar una alta dispersión de la fase activa (metálica) del catalizador sobre las CNFs, es preferible realizar un proceso de tratamiento químico a las mismas. La funcionalización consiste en la creación de especies químicas en la superficie del

soporte para favorecer el anclaje de las partículas metálicas y así mejorar la dispersión y distribución de la fase activa del catalizador.

Debido a que las CNFs producidas no tienen gran cantidad de grupos funcionales en su superficie, solamente los defectos estructurales pueden ser considerados como sitios de anclaje preferenciales para los metales. Esto conlleva peores distribuciones de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del material carbonoso además de una interacción más débil entre ellos.

Se han desarrollado varios métodos para la funcionalización de las CNFs, los más comunes son la oxidación con ácido, oxidación en fase gas (aire, ozono o CO_2), utilización de agentes oxidantes comunes (peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, tetraóxido de osmio) o el uso de aditivos poliméricos. Además de introducir sitios de anclaje para las partículas, estos tratamientos también pueden modificar el comportamiento de las CNFs haciéndolas más hidrófilas y facilitando la reducción de los precursores metálicos (sales que contienen los metales que forman la parte activa del catalizador) sobre el soporte.

Los tratamientos con HNO_3 o con mezclas $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ son los más ampliamente utilizados para la funcionalización de materiales como las nanofibras y los nanotubos de carbono, dado que es necesaria la utilización de un agente oxidante fuerte para introducir de forma efectiva grupos oxigenados sobre la superficie de un material relativamente inerte como el carbono de las CNFs. Se ha visto que los grupos funcionales oxigenados de la superficie se han introducido en los defectos de la superficie de las CNFs. Las especies que se encuentran en mayor medida son ácidos carboxílicos y anhídridos carboxílicos [Serp, 2009].

2.4. SÍNTESIS POR MICROEMULSIÓN

2.4.1. Introducción

Una microemulsión puede ser definida como una dispersión ópticamente transparente, isotrópica y termodinámicamente estable, formada por dos líquidos inmiscibles, generalmente agua y un compuesto orgánico, y estabilizados por la presencia de un surfactante o tensoactivo. El término “microemulsión” fue propuesto por Schulman en el año 1943 [Eriksson, 2004]. Desde entonces se ha encontrado un gran número de aplicaciones para las microemulsiones, como por ejemplo, la síntesis de nanopartículas. La idea de usar el sistema de microemulsión para la preparación de catalizadores fue de Friberg y Gault, quienes lo usaron por primera vez para la preparación de nanopartículas monodispersas en la década de los setenta [Eriksson, 2004].

2.4.2. ¿Qué es una microemulsión?

Una microemulsión es un sistema que consta de agua, un compuesto hidrófobo (oil) y un surfactante o tensoactivo. Este sistema tiene una apariencia de disolución homogénea a escala macroscópica, pero a escala molecular es heterogéneo. La estructura interna de la microemulsión, a una temperatura determinada, viene dada por la relación entre los constituyentes.

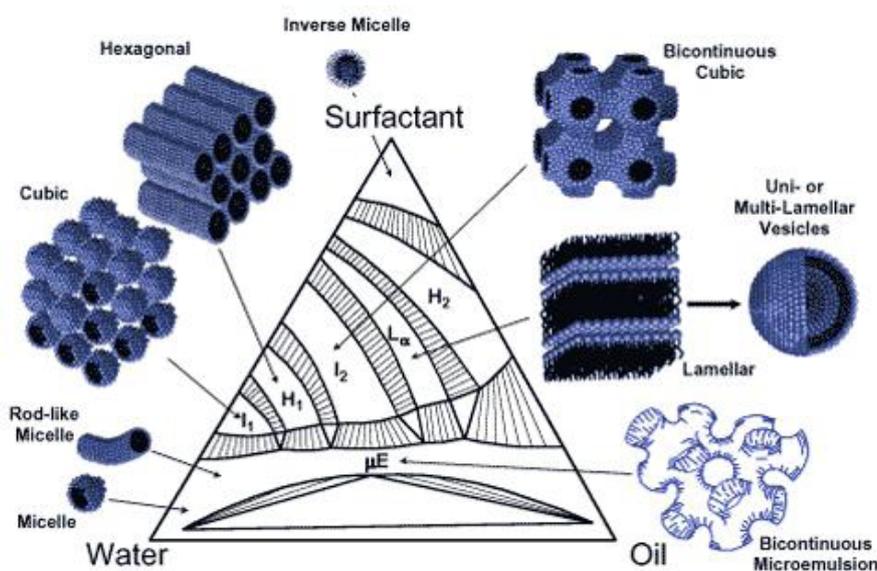


Figura 2.15 Esquema de las diferentes estructuras de un sistema ternario agua/surfactante/oil [Solla-Gullón, 2003].

Como se puede ver en la figura 2.15, las microemulsiones pueden estar presentes en diferentes formas tales como gotas de aceite en agua (del inglés *oil in water o/w*), gotas de agua en aceite (del inglés *water in oil w/o*), así como otras formas más complejas definidas por los distintos equilibrios de fases entre ellos [Solla-Gullón, 2003].

Un surfactante o tensoactivo es un compuesto orgánico con dos partes diferenciadas, por un lado una parte hidrófila y por otro una parte hidrófoba. Estas sustancias al estar presentes en un líquido o en una emulsión tienen tendencia a formar micelas si es un líquido polar o micelas inversas si es un líquido apolar. Los surfactantes utilizados en la preparación de una microemulsión pueden ser de diversos tipos: catiónicos, aniónicos y no iónicos.

Cuando el componente mayoritario es el agua, el surfactante forma unas micelas que rodean microgotas del compuesto orgánico, y si el componente mayoritario es el aceite, entonces se forman micelas inversas en las que quedan aisladas microgotas de agua.

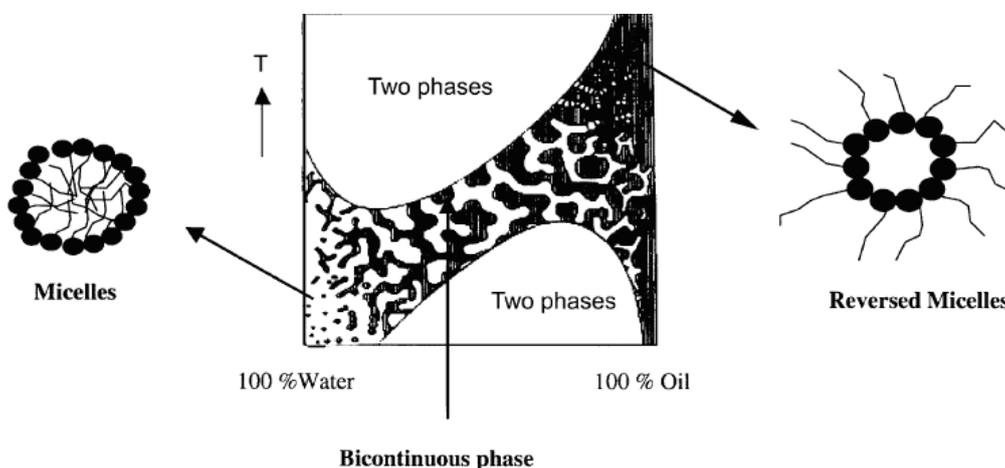


Figura 2.16 La estructura microscópica de una microemulsión a una concentración de surfactante determinada es función de la temperatura y de la concentración de agua [Eriksson, 2004].

En la figura 2.16 se puede observar que la composición de la mezcla para una cantidad dada de surfactante puede dar lugar a una microemulsión formada por microgotas de tamaño nanométrico, o a una mezcla bifásica. A altas concentraciones de

agua se forman micelas aislando microgotas del compuesto orgánico en el seno de una fase continua acuosa (microemulsiones de aceite en agua, o/w). Al ir aumentando la concentración de compuesto orgánico se va formando una mezcla bifásica sin una forma bien definida. Con altas concentraciones del compuesto orgánico se tienen micelas inversas aislando microgotas de agua en el seno de una fase orgánica continua (microemulsiones de agua en aceite, w/o). El tamaño de estas gotas está entre 10 y 100 nm dependiendo del tipo de surfactante. También se observa que la formación de la microemulsión es sensible a la temperatura, especialmente cuando se utilizan surfactantes no-iónicos.

Uno de los principales parámetros que controla las propiedades de las microemulsiones w/o es la relación molar entre agua y surfactante, R ó w_0 ($R = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Surfactante}]$). Este parámetro determina principalmente el tamaño de las microgotas de agua dispersas en la fase orgánica en una microemulsión de agua en aceite (w/o).

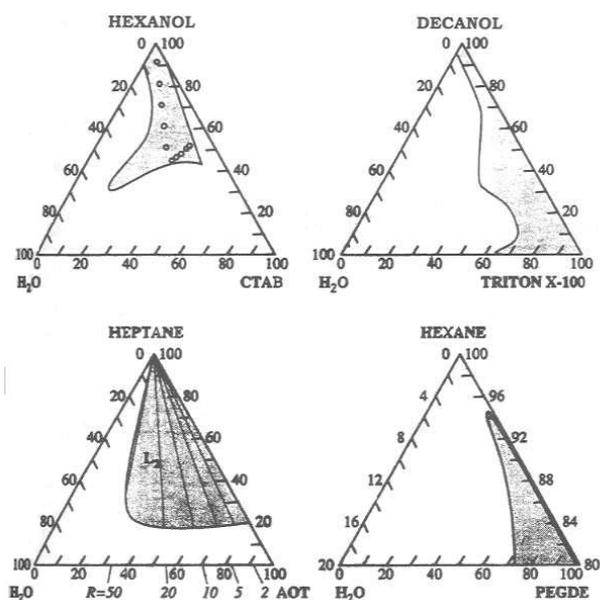


Figura 2.17 Ejemplos de sistemas de microemulsión de tres componentes con diferentes surfactantes [Solla-Gullón, 2003].

En la figura 2.17 se pueden ver los diagramas de fase para diferentes sistemas con distintos surfactantes (bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), polietilenglicol fenil éter (TRITON X-100), dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) y polietilenglicol dodecil éter (PEGDE)). La región sombreada es la que corresponde a la zona de formación de microemulsiones agua en aceite (w/o).

Este tipo de sistemas tiene una gran variedad de aplicaciones, algunas de las cuales están relacionadas con la recuperación de aceites, procesos farmacéuticos, cosméticos, productos alimenticios, aplicaciones de microemulsiones como membranas líquidas, detergentes y otras [Solla-Gullón, 2003].

2.4.3. Métodos de preparación de catalizadores

El método de síntesis por microemulsión es sólo uno de los diversos métodos existentes para la preparación de electrocatalizadores soportados sobre compuestos carbonosos, los cuales se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- Impregnación
- Intercambio iónico
- Métodos coloidales
- Fase vapor
- Microemulsión

El método de impregnación es el más simple. Consiste en preparar una disolución acuosa de una sal que contenga el metal que se desee depositar sobre el soporte, y posteriormente mezclarlo con el mismo. La mezcla resultante se seca para eliminar el disolvente, y entonces, se aplica un tratamiento de reducción para descomponer la sal mediante un agente reductor (por ejemplo: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 o ácido fórmico) o un ambiente gaseoso reductor. Otra vía es la reducción *in situ* de la dispersión del soporte carbonoso en una disolución de la sal que actúa de precursor metálico.

El método de impregnación convencional ha sido ampliamente utilizado para la preparación de catalizadores Pt/C y PtRu/C de alta superficie específica debido a su simplicidad para la preparación de catalizadores soportados sobre carbono. El agente reductor escogido, así como la concentración del mismo, afectan a la dispersión y a la composición superficial de las partículas metálicas obtenidas. En el ámbito de las pilas de combustible de alcohol directo, el objetivo es conseguir electrocatalizadores con altas concentraciones metálicas (más de 60% en peso) y pequeños tamaños de partícula (1-2 nm). Sin embargo al aumentar la concentración metálica también aumenta el tamaño de

partícula debido a la unión de éstas entre sí [Bagkar, 2009]. Las propiedades estructurales y electrocatalíticas también varían con el tipo de precursor utilizado.

El método de intercambio iónico es apropiado cuando se utilizan soportes con un gran número de sitios activos. Sin embargo, los negros de carbono no tienen suficientes sitios activos como para soportar una concentración de Pt suficiente para obtener una buena actividad electroquímica. Los soportes carbonosos deben ser tratados para aumentar el número de sitios activos y así aumentar la carga de Pt, pero esto se consigue a costa de una disminución de la resistencia a la corrosión del soporte carbonoso [Hoogers, 2003].

Los métodos coloidales han cobrado importancia en los últimos años ya que permiten un buen control del tamaño de partícula y una buena dispersión. La estabilización de los coloides metálicos es un aspecto crucial que requiere el uso de un agente estabilizante o protector para evitar la unión de los coloides. Aunque se obtienen buenos resultados, el método coloidal es más complejo, relativamente más caro, con menor eficiencia y se producen pérdidas de metales nobles en las etapas de filtración y lavado [Bagkar, 2009].

El uso de los métodos en fase vapor es relativamente reciente para la preparación de catalizadores de Pt sobre soporte carbonoso. La mayoría se basan en la formación de un aerosol de negro de carbono que se mezcla con el precursor de Pt, seguido de unas rápidas etapas de secado y reducción (todo en fase vapor) [Hoogers, 2003].

El método más utilizado para preparar catalizadores metálicos es la técnica de impregnación. Con este método es posible preparar pequeñas partículas metálicas aunque es bastante difícil obtener un tamaño de partícula homogéneo [Eriksson, 2004]. Usando la impregnación, el soporte del catalizador tiene un efecto determinante en la estructura y tamaño de las partículas metálicas que se obtienen, siendo además más difícil controlar la composición de las partículas bimetálicas. La utilización de una microemulsión resulta ventajosa en este sentido al presentar un entorno apropiado para producir pequeñas nanopartículas metálicas con una distribución de tamaño mucho más homogénea, así como poder obtener partículas bimetálicas de composición controlada.

2.4.4. Preparación de nanopartículas por microemulsión

Desde el desarrollo de la técnica de la microemulsión a principios de la década de los ochenta, ha habido varias publicaciones en las que se ha demostrado la validez de la técnica y se han ensayado catalizadores para diferentes tipos de reacciones. Algunos ejemplos son la preparación de catalizadores para las reacciones de reformado, combustión, síntesis de metanol, hidrogenación de CO y CO₂ y producción de hidrógeno entre otras [Eriksson, 2004].

Desde el punto de vista de la preparación de nanopartículas, las microemulsiones con microgotas de unos pocos nanómetros de diámetro son muy interesantes. La microemulsión de agua en aceite (w/o) tiene un interés particular desde que se concibe como unos compartimentos diminutos constituidos por el carácter bipolar del surfactante, permitiendo el aislamiento de una cierta cantidad de compuestos hidrosolubles en cada microgota; por ejemplo, sales de metales de transición que sirven como precursores para la formación de las nanopartículas metálicas. Por lo tanto, es importante la elección correcta de los componentes de la microemulsión para la preparación de las nanopartículas de manera que sean estables a temperaturas relativamente bajas (25-70°C) [Eriksson, 2004].

Principalmente hay dos métodos para la obtención de nanopartículas por el método de microemulsión, que están esquematizadas en la figura:

- Mezclando dos microemulsiones, una conteniendo el precursor y la otra el agente reductor.
- Por adición del agente reductor directamente en la microemulsión que contiene el precursor.

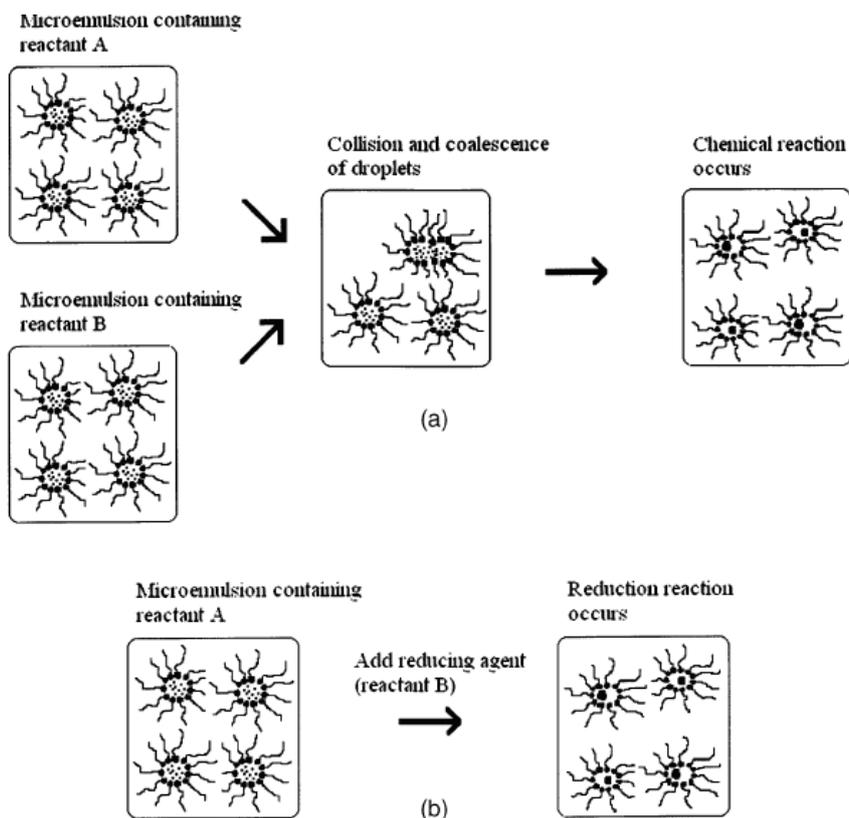


Figura 2.18 Métodos de preparación de nanopartículas por microemulsión: a) mezclando dos microemulsiones; b) adicionando el agente reductor directamente a la microemulsión [Eriksson, 2004].

2.4.5. Factores que influyen en el tamaño de partícula

2.4.5.1. *Tamaño de las microgotas de agua.*

El tamaño final de las partículas metálicas depende principalmente del tamaño de las microgotas en la microemulsión, y este a su vez depende de la relación R ($R = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Surfactante}]$), entre el agua y el surfactante. Un incremento de R a concentración constante de surfactante supone un aumento del diámetro medio de las microgotas que forman la microemulsión [Eriksson, 2004].

2.4.5.2. *Concentración del surfactante.*

Cuando la cantidad de agua y aceite se mantienen constantes, un aumento de la cantidad de surfactante supone un aumento del número de gotas y por tanto un menor tamaño medio de estas, que dan lugar a partículas metálicas más pequeñas. Varios

estudios han mostrado que el tamaño de las microgotas tiene una gran influencia en el tamaño de las partículas que se forman después de la reducción del precursor. Sin embargo, no existe una correlación directa entre el tamaño de las microgotas y las partículas obtenidas [Eriksson, 2004].

La formación de las partículas tiene lugar en dos etapas, primero la nucleación en el interior de las micelas y luego un proceso de agregación de varios núcleos. La velocidad de crecimiento está controlada por el surfactante, lo que favorece una distribución de tamaño de partícula homogéneo. El tamaño del núcleo viene dado por el tamaño de las microgotas, pero la dimensión final de la partícula lo controlan las moléculas del surfactante circundante.

2.4.5.3. Naturaleza del agente precipitante.

Para la precipitación de las nanopartículas se utiliza un agente reductor; por ejemplo, la hidracina, hidrógeno puro o borohidruro de sodio. El proceso es muy rápido. Se ha demostrado que al aumentar la cantidad de agente reductor manteniendo las demás cantidades constantes se obtienen nanopartículas más pequeñas [Eriksson, 2004].

2.4.6. Ventajas y desventajas de la técnica de la microemulsión

Entre las ventajas respecto a otros métodos de síntesis se pueden destacar:

- Las partículas metálicas son reducidas directamente en la microemulsión y pueden ser utilizadas como catalizadores sin necesitar un tratamiento térmico.
- Se obtienen unos tamaños de partícula muy homogéneos.
- Se puede controlar el tamaño de partícula final modificando la composición de la microemulsión.
- Se pueden obtener nanopartículas bimetálicas a temperatura ambiente.
- El soporte de las partículas metálicas no tiene efecto en la formación de éstas.

Entre las desventajas, al realizar el proceso a escala industrial, cabe destacar:

- La baja producción de catalizador por unidad de volumen de microemulsión.
- La dificultad de la recuperación y la recirculación de los componentes líquidos de la microemulsión.

3. Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES

3.1.1. Descripción del protocolo de síntesis

Para la síntesis de los electrocatalizadores preparados en el presente proyecto se utilizó el método de microemulsión de agua en aceite (w/o). Existe un gran número de sistemas con los que formar microemulsiones w/o. Uno de los requisitos que se debe tener presente es que la superficie de las nanopartículas obtenidas debe estar limpia para no alterar su caracterización ni sus propiedades electrocatalíticas. Por esto, se debe escoger un surfactante que no interaccione fuertemente con la superficie metálica y se pueda eliminar con relativa facilidad sin alterar la superficie [Solla-Gullón, 2003].

El sistema seleccionado está compuesto por un surfactante no-iónico (polietilenglicol dodecil éter, cuyo nombre comercial es Brij[®]30), n-heptano y agua. Aunque el rango de estabilidad de las microemulsiones en este sistema, así como el rango de tamaños de microgota que se puede obtener con este surfactante, son relativamente pequeños, el empleo de otros surfactantes más comúnmente utilizados con los que tanto la estabilidad como el rango de tamaños son mucho más amplios, ha sido desestimado ya que las interacciones entre el surfactante y la superficie de las partículas son mucho más fuertes, por lo que resulta mucho más complicado eliminarlo de la superficie de las partículas mediante tratamientos de limpieza poco drásticos [Solla-Gullón, 2003]. Es por ello que se ha escogido un tipo de microemulsión débil, incapaz de estabilizar grandes cantidades de agua, pero cuyo surfactante es susceptible de ser eliminado mediante tratamientos suaves.

Para la síntesis de los electrocatalizadores se procedió del siguiente modo. En primer lugar se prepara la microemulsión cuya composición es de un 16,5% de surfactante (Brij[®]30), 5 moles de H₂O / mol de surfactante y el resto de la mezcla es n-heptano. Los precursores metálicos (H₂PtCl₆ (ac.) y RuCl₃·10H₂O) se encuentran disueltos en agua con una concentración 0,05M. Las cantidades se ajustan de modo que el catalizador contenga un 20% en peso de PtRu con una relación atómica Pt:Ru 1:1. La cantidad de agente reductor (NaBH₄) añadida es de 4 moles / mol Pt+Ru.

Primero se mezcla el n-heptano con el Brij[®]30 y se deja con agitación. A continuación se prepara la disolución acuosa con las sales metálicas de Pt y Ru. Posteriormente se añade lentamente la disolución acuosa a la mezcla orgánica, en presencia de agitación magnética. Se deja en agitación durante una hora y entonces se añade el soporte carbonoso en la microemulsión en presencia de ultrasonidos, se deja también durante una hora, que sirve para conseguir una buena dispersión del soporte. El siguiente paso es la adición del agente reductor, el NaBH₄, que debe hacerse muy lentamente y manteniendo la microemulsión en presencia de agitación. Se deja con agitación hasta el día siguiente.

Se filtra la microemulsión con papel de celulosa regenerada y en vacío, y posteriormente se lava en primer lugar con etanol y posteriormente con agua Milli-Q abundantes para eliminar las sustancias utilizadas en la síntesis del catalizador (n-heptano, surfactante, sales, etc.). Finalmente el catalizador se deja secar durante al menos 24 horas en una estufa a 70°C.

3.1.2. Materiales utilizados como soporte

En las siguientes tablas se recogen algunas propiedades físicas y químicas de los soportes utilizados en este proyecto. Estos materiales de carbono han sido preparados y estudiados con anterioridad a este proyecto fin de carrera, con lo que aquí simplemente se exponen sus propiedades con objeto de analizar su influencia en las características y actividad de los catalizadores preparados. La nomenclatura utilizada hace referencia a las condiciones de obtención de dichos materiales.

Se han organizado en tres grupos distintos. Los dos primeros grupos (tablas 3.1 y 3.2) incluyen nanofibras de carbono con distintos valores de área superficial, volumen de poro, tamaño de cristal de carbono y conductividad eléctrica, además de un negro de carbono comercial muy utilizado y extendido como soporte de electrocatalizadores (Vulcan XC-72R) y una nanofibra de carbono comercialmente disponible (Antolin). El tercer grupo (tabla 3.3) comprende nanofibras de carbono oxidadas mediante dos tratamientos distintos, que dan lugar a distintas cantidades de oxígeno superficial (1,5-7,6%) con grupos oxigenados de distinta naturaleza. El tratamiento NS consiste en la oxidación de las nanofibras de carbono con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico a temperatura ambiente, y el tratamiento N utiliza ácido nítrico a 110°C.

Tabla 3.1 Propiedades nanofibras grupo 1 y soportes comerciales.

Soporte	Área superficial	Volumen de poro	Conductividad eléc. 10MPa	Tamaño cristal	
				L _c	L _a
	m ² /g	cm ³ /g	S/m	nm	nm
CNF550	174	0,54	277	6,4	< 2
CNF600	150	0,40	338	7,8	2,4
CNF650	124	0,38	454	8,6	2,9
CNF700	94	0,22	1308	10,2	5,0
CNF750	99	0,22	1728	9,4	4,3
VULCAN	210	0,40	894	2	3
ANTOLIN	150	0,46	263	9	5

En la tabla 3.1 se observa como las nanofibras sintetizadas a menores temperaturas tienen mayor área superficial y volumen de poro, y estos van disminuyendo conforme aumenta la temperatura de síntesis de la nanofibra. Por otro lado, la conductividad eléctrica y el tamaño de cristal aumentan conforme lo hace la temperatura de síntesis.

Los soportes comerciales por su parte tienen elevados valores de área superficial, por lo que destaca el negro de carbono (Vulcan), que también se caracteriza por ser el soporte con menor grado de ordenamiento (menor tamaño de cristal).

Tabla 3.2 Propiedades nanofibras grupo 2.

Soporte	Área superficial	Volumen de poro	Conductividad eléc. 10MPa	Tamaño cristal	
				L _c	L _a
	m ² /g	cm ³ /g	S/m	nm	nm
CNF550	174	0,54	277	6,4	< 2
CNF650	124	0,38	454	8,6	2,9
CNF750	99	0,22	1728	9,4	4,3
CNF550 b	185	0,71	172	5,2	2,5
CNF650 b	122	0,50	233	8,4	2,2
CNF750 b	118	0,32	1063	9,2	3,1

En la tabla 3.2 se muestran las propiedades de las CNFs sintetizadas con dos velocidades espaciales diferentes, las nanofibras etiquetadas con la letra *b* fueron sintetizadas a mayores velocidades.

Se observa que a mayores velocidades espaciales las nanofibras obtenidas tienen mayor área superficial y volumen de poro (propiedades texturales), mientras que disminuye la conductividad eléctrica y la cristalinidad (propiedades estructurales).

Tabla 3.3 Propiedades superficiales nanofibras grupo 3.

Soporte	Contenido total de O	Composición estimada de grupos oxigenados				
		Ácidos carboxílicos	Anhídridos	Lactonas	Fenoles	Carbonilos y/o quinonas
		% peso	% molar	% molar	% molar	% molar
CNF700	1,5	2	8	0	31	59
+ NS	2,8	7	0	17	2	74
+ N	2,8	12	1	12	12	63
CNF600	2,6	8	9	1	37	45
+ NS	4,9	11	5	20	0	64
+ N	4,9	15	1	16	18	50
CNF550	2,6	9	5	5	30	51
+ NS	6,1	11	7	28	4	50
+ N	7,6	20	3	15	21	41

En la tabla 3.3 se resumen los datos de las nanofibras sin tratar y tratadas con dos procedimientos de oxidación que buscan aumentar el número de especies oxigenadas en la superficie de las nanofibras. Se observa que los mayores aumentos de cantidad total de oxígeno se obtienen en las nanofibras sintetizadas a menor temperatura puesto que son las que tienen mayor área superficial. El tratamiento NS favorece la formación de carbonilos (-CO) y lactonas (-CO-COH), mientras que el tratamiento N favorece la formación de ácidos carboxílicos (-COOH) y fenoles (-COH).

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los electrocatalizadores obtenidos fueron analizados con diferentes técnicas de caracterización de sólidos: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICPS).

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural de sólidos que permite conocer el grado de ordenamiento de la estructura de una muestra cristalina. Esta técnica se basa en la interacción entre una radiación electromagnética (rayos X) y los átomos del sólido. Las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales y difractan la radiación incidente en direcciones y con intensidades determinadas. La ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

relaciona las distancias interplanares de la red (d), la longitud de onda (λ) y el ángulo de incidencia de la radiación (θ) permitiendo la identificación del tipo de estructura cristalina, el tamaño y los átomos que la componen. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino y se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X o difractograma característico.

El Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica dispone de un difractómetro de polvo cristalino Bruker D8 Advance Series 2, donde se realizaron los análisis de los electrocatalizadores sintetizados.

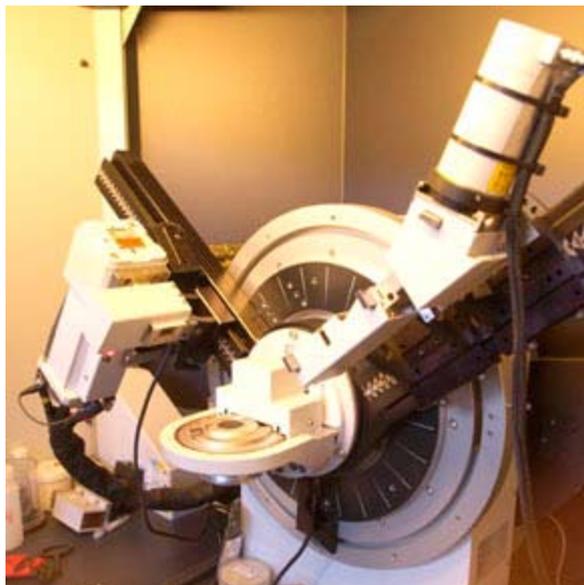


Figura 3.1 Equipo de difracción de rayos X

3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones incide sobre la muestra. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra muy fina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la misma. Estos electrones se enfocan mediante un complejo sistema de campos electromagnéticos, que funcionan como lentes, sobre una determinada región de la muestra. Con esta técnica se puede medir el tamaño de las partículas y ver el grado de aglomeración que tienen sobre el soporte.

La preparación de las muestras consiste en la formación de una suspensión del catalizador en etanol, depositarlo sobre una rejilla de carbono Lacey y dejar evaporar el etanol.

El equipo utilizado se encuentra en el Servicio de Microscopía Electrónica del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza, modelo Jeol-2000 FXII (200 kV) con una resolución punto a punto de 0,28 nm.

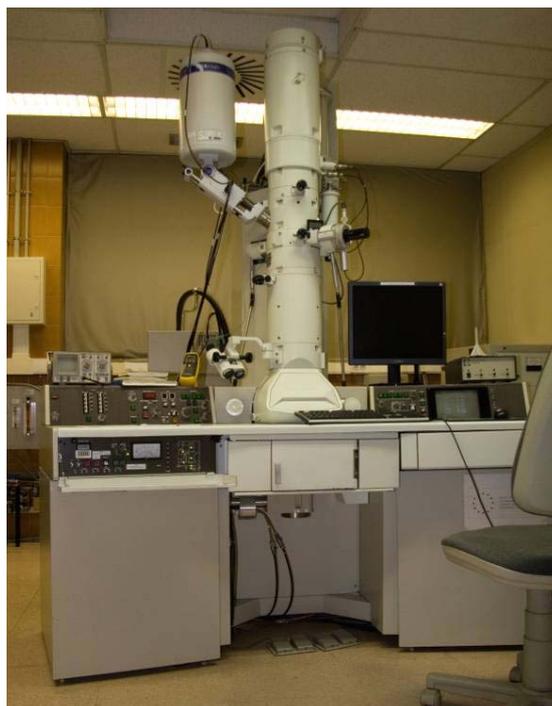


Figura 3.2 Equipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) - Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La microscopía electrónica de barrido se basa en el bombardeo de la superficie de la muestra con un haz de electrones. Un microscopio electrónico se diferencia de uno óptico en que los electrones sustituyen a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas, mejorando la resolución. Si la muestra no es buena conductora se suele recubrir con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

La técnica de análisis de energía dispersiva de rayos X se basa en la interacción que se produce cuando electrones de alta velocidad chocan con la materia. En ese momento se produce la emisión de una radiación electromagnética compuesta por rayos X y de luz visible que es característica de cada elemento, siendo de esta forma posible realizar análisis cualitativos y cuantitativos de las muestras.

Cuando el haz de electrones, que son impulsados por un campo eléctrico, entra en contacto con la superficie de la muestra, se produce una interacción entre ambos, dando lugar a electrones secundarios y retrodispersados. Los primeros son electrones de

baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Éstos revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

El Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica dispone de un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400N de presión variable hasta 270 Pa, y que a su vez dispone de un detector EDX Röntec XFlash de Si (Li) acoplado al microscopio.



Figura 3.3 Equipo de microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X.

3.2.4. Espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión óptica (o atómica) mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica muy utilizada en la detección de metales en muy baja concentración (trazas). Es un tipo de espectroscopía de emisión que utiliza un plasma para producir átomos e iones excitados que emiten radiación electromagnética a longitudes de onda que son características de cada elemento, y cuya intensidad está directamente relacionada con la concentración del elemento en cuestión.

El plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad con concentración elevada de cationes y electrones, con carga neutra y que está confinada en un campo electromagnético. La muestra es introducida en el interior del plasma, donde se pueden alcanzar temperaturas de hasta 10.000 K, tras un proceso de nebulización previo con el

que se consigue la formación de un aerosol. De este modo se logra tener un tamaño de gotas homogéneo y conseguir unas condiciones de las muestras más reproducibles al entrar en contacto con el plasma.

Para ello, el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica somete a las muestras a un proceso previo de fusión con peróxido de sodio, con el que se consigue disolver todas las especies metálicas de la muestra. El espectrómetro utilizado es un ICP Jobin Yvon 2000 de configuración radial.



Figura 3.4 Equipo de espectroscopía de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.3.1. Descripción de la celda electroquímica

Los principales componentes de la celda electroquímica utilizada para la realización de los experimentos pueden verse en la figura 3.5.

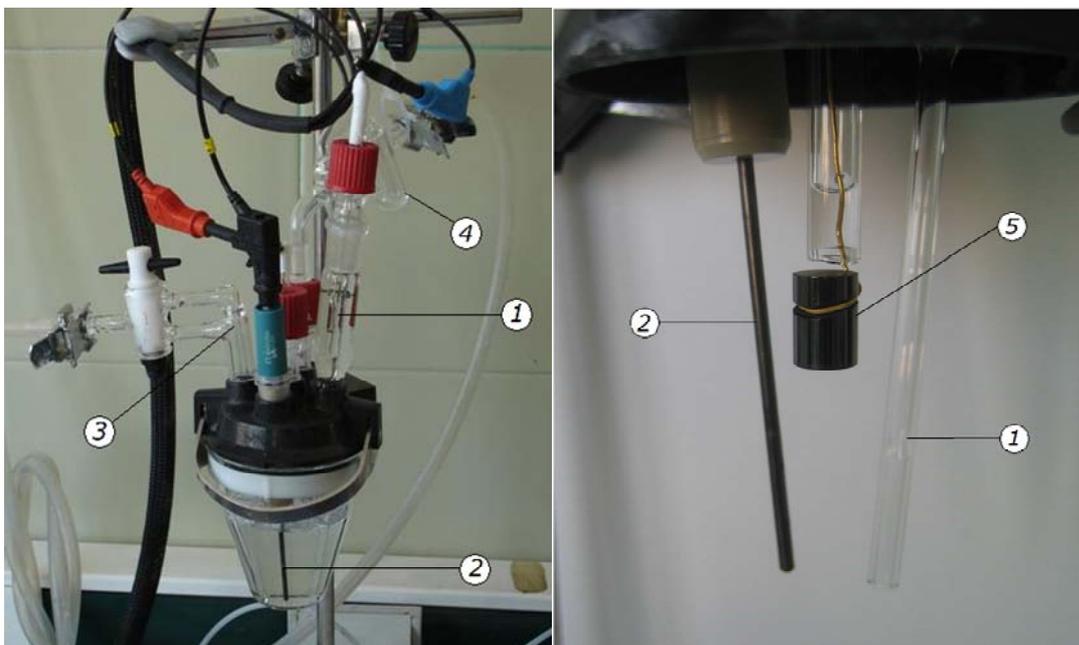


Figura 3.5 Fotografías celda electrolítica: izq) celda montada; dch) primer plano de los electrodos. (1) Electrodo de referencia, (2) Contraelectrodo, (3) Borboteador de gases, (4) Trampa para gases de salida, (5) Electrodo de trabajo

El electrodo de referencia es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido. En este proyecto se ha utilizado un electrodo de referencia de hidrógeno comunicado con el electrolito a través de un capilar de Luggin.

El contraelectrodo o electrodo auxiliar sirve para equilibrar la corriente que pasa por el electrodo de trabajo y que esta sea la fijada por el potenciostato. Para lograrlo, el potencial que atraviesa el contraelectrodo oscila entre los potenciales de reducción y oxidación del electrolito, reduciéndolo u oxidándolo. El contraelectrodo utilizado es una varilla de carbón vítreo de 2 mm de diámetro y 65 mm de longitud.

El borboteador de gases consiste en un tubo de vidrio sumergido, por el que se hacen pasar los gases a través del electrolito.

El electrodo de trabajo es el electrodo donde ocurre la reacción electroquímica de interés. El electrodo utilizado en este proyecto consiste en un cilindro de carbón vítreo (mismo material que el contraelectrodo) de 7 mm de diámetro (figura 3.6) sobre el que se deposita una alícuota de la tinta (catalizador, ionómero y dispersante).

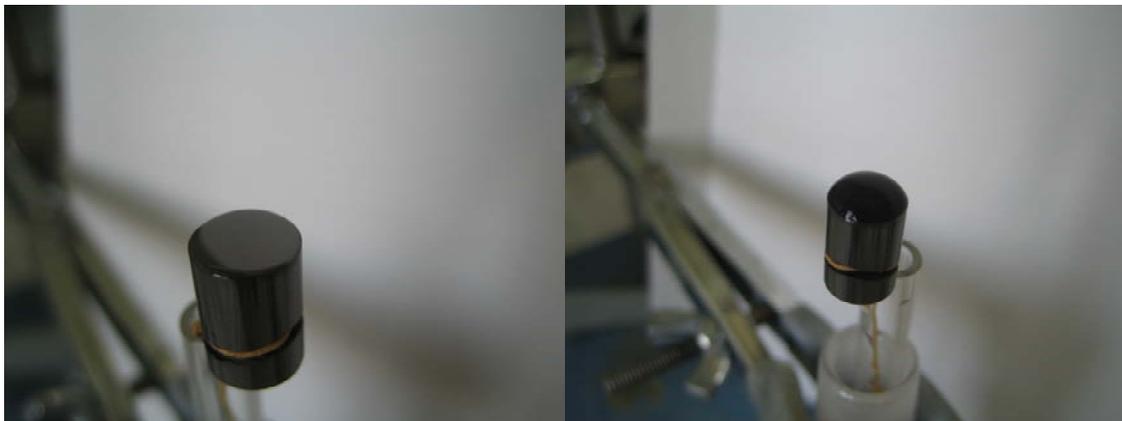


Figura 3.6 Fotografías del electrodo de trabajo: izq) con la superficie limpia; dch) con la gota depositada.

3.3.2. Preparación de las tintas

Para realizar la caracterización electroquímica se debe depositar uniformemente una cantidad conocida de catalizador sobre la superficie del electrodo de trabajo. Para conseguirlo se deposita una alícuota (40 μL) de la tinta sobre la superficie limpia y pulida del mismo (ver figura 3.6). La tinta se compone del catalizador bajo estudio, el ionómero (Nafion[®]) y agua-etanol al 50% que actúa como dispersante. La composición de la tinta se calcula tomando como referencia los $\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ de superficie de electrodo de trabajo que se desean depositar para su posterior caracterización electroquímica.

De cada tinta se prepara un volumen de 500 μL (0,5 mL) en un eppendorf pesando en una balanza analítica la cantidad de catalizador necesaria, que es calculada previamente en función de la cantidad de $\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ que se desee depositar sobre el electrodo de trabajo y de los resultados de EDX (% peso de platino en el catalizador). Luego se añade el ionómero (disolución de Nafion[®] al 10% en peso) y por último el agua y el etanol. Finalmente se deja el eppendorf en el equipo de ultrasonidos durante unos 10 ó 15 minutos para conseguir una buena dispersión del catalizador y el ionómero en la mezcla agua-etanol, y así tener una mezcla homogénea.

La actividad electrocatalítica obtenida durante los ensayos depende de la cantidad de ionómero y de catalizador depositada sobre el electrodo de trabajo. Por este motivo, antes de realizar la caracterización electroquímica de todos los catalizadores sintetizados se ha realizado una optimización de la tinta. La cantidad de ionómero se ha variado desde un 5 a un 50% en peso respecto a la cantidad de catalizador (PtRu/C), mientras que las cantidades de PtRu probadas han variado entre 0,05 y 0,50 mg_{PtRu}/cm² de superficie de electrodo de trabajo.

3.3.3. Procedimiento de caracterización

Se realizan diversos experimentos utilizando un potenciostato μ Autolab Type III, que está controlado por un PC donde se registran los datos obtenidos. Durante el desarrollo de este proyecto se han utilizado diversas técnicas como la voltametría cíclica, la voltametría lineal y las cronoamperometrías.

La voltametría cíclica es la técnica más utilizada, además de la información que se obtiene de este tipo de experimentos, la técnica permite comprobar la estructura superficial y el grado de impurezas del sistema. Se basa en registrar la intensidad de corriente en función de un potencial que varía linealmente con el tiempo entre dos potenciales prefijados. Estos potenciales se fijan dependiendo del electrodo de referencia que se esté usando y del potencial de reducción estándar del metal o metales que se estén estudiando, con tal de evitar su disolución en el electrolito. La representación de la intensidad frente al potencial aplicado es lo que se denomina voltagrama o voltamperograma.

La voltametría lineal se basa en lo mismo que una voltametría cíclica, donde la única diferencia es que solamente se hace un barrido (anódico) desde un potencial a otro y no vuelve al potencial inicial.

La cronoamperometría se basa en registrar la intensidad frente al tiempo aplicando un potencial constante. Con este procedimiento se puede medir la pérdida de actividad de un catalizador a lo largo del tiempo.

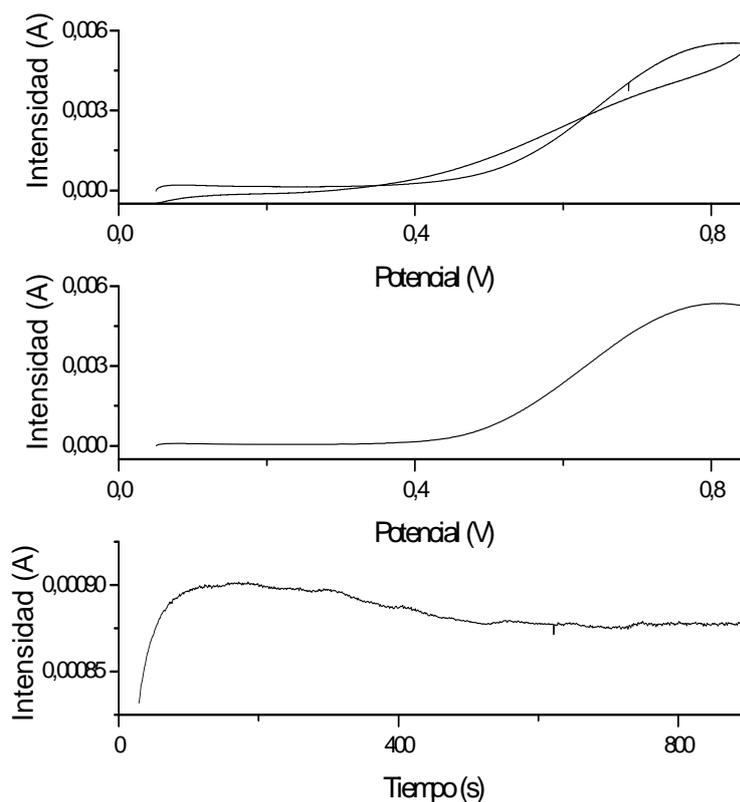


Figura 3.7 Gráficas típicas (de arriba a abajo): voltametría cíclica; voltametría lineal; cronoamperometría.

Previamente a la caracterización electroquímica se desairea el electrolito, en este caso una disolución acuosa de H_2SO_4 0,5M, borboteando una corriente de N_2 durante unos 30 minutos. A continuación se describe en qué consiste cada uno de los experimentos y la información que se puede obtener de cada uno de ellos.

El primer procedimiento es la activación, se trata de 75 ciclos entre 0,05 y 0,85V (vs. RHE) con una velocidad de barrido de 500 mV/s. Con este procedimiento se consigue limpiar y activar la superficie del catalizador. A continuación se realiza un blanco consistente en tres ciclos entre 0,05 y 0,85V (vs. RHE) con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

El siguiente paso es la determinación del área superficial electroactiva (ECSA) del catalizador por medio de la adsorción y oxidación de CO. Después de realizar la activación y hacer el blanco se sumerge el electrodo de trabajo en el electrolito, y se borbotea CO durante 10 minutos aplicando un potencial constante de 0,2 V (vs. RHE)

quedando este fuertemente adherido al Pt que contiene el catalizador y luego se borbotea una corriente de N_2 durante 15 minutos para arrastrar el CO que pudiese quedar disuelto en el electrolito. Al realizar la voltametría cíclica (mismas condiciones que el blanco) se observa un pico de intensidad, en el primer barrido anódico (o positivo de potencial), que se produce por la oxidación del CO a CO_2 , pudiéndose relacionar el área de ese pico de intensidad con el área superficial electroactiva (ECSA) del catalizador.

Para oxidar una monocapa de CO adsorbido linealmente sobre 1 m^2 de metal son necesarios 4,2 culombios [Gasteiger, 1993; Green, 2001]. La ecuación para este cálculo es:

$$ECSA(m^2 / g) = \frac{Q_{CO}(C)}{4,2(C/m^2) \cdot w(g_M)}$$

donde Q_{CO} es la carga calculada bajo el área del pico de oxidación de CO y w es la cantidad de metal (Pt+Ru).

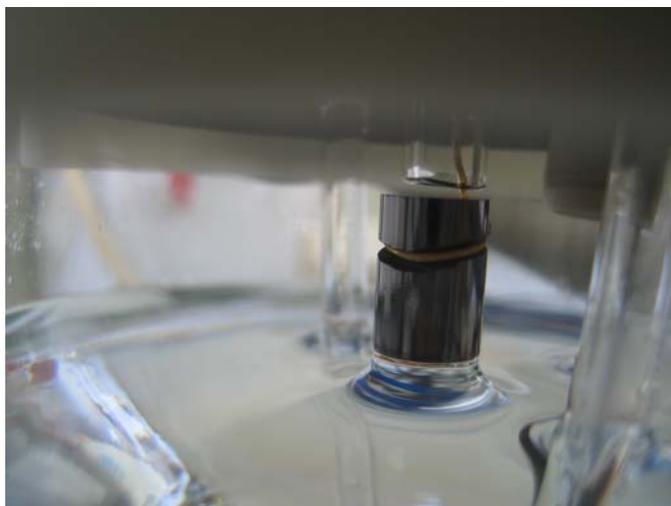


Figura 3.8 Fotografía donde se observa el menisco entre el electrodo de trabajo y el electrolito durante la realización de las medidas electroquímicas.

El siguiente paso es la adición del volumen necesario de alcohol (metanol o etanol) al electrolito para tenerlo en una concentración 2M. Tras agitar unos pocos minutos, para tener una buena disolución del alcohol, se ejecuta el procedimiento

consistente en 5 ciclos entre 0,05 y 0,85V (vs. RHE) con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Finalmente se realiza una cronoamperometría durante 15 minutos con un potencial constante de 0,5V (vs. RHE).

Para los catalizadores que se caracterizaron a diferentes temperaturas se realizaba además una voltametría lineal entre 0,05 y 0,85V (vs. RHE) con una velocidad de barrido de 5 mV/s después de la voltametría cíclica y antes de la cronoamperometría.

4. Resultados

4. RESULTADOS

4.1. PROPIEDADES QUÍMICO-FÍSICAS DE LOS ELECTROCATALIZADORES

El objetivo de la caracterización químico-física de los catalizadores sintetizados es conocer diversas propiedades que permitan una correcta interpretación de los datos obtenidos en la caracterización electroquímica. Las técnicas utilizadas para ello son la energía dispersiva de rayos X (EDX), la difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICPS), que han sido descritas en el apartado experimental de este proyecto.

Los electrocatalizadores estudiados se han preparado con nanofibras de carbono (CNF) como soporte, que fueron sintetizadas en el Instituto de Carboquímica con anterioridad al proyecto. Los electrocatalizadores se han clasificado en tres grupos para su posterior comparación, y los electrocatalizadores preparados con soportes comerciales se comparan separadamente. La nomenclatura que se va a usar para nombrar las CNFs, descrita en el apartado experimental, consiste en indicar su temperatura de síntesis (en °C), y en caso de que haya sido funcionalizada se indican las iniciales del método (p.ej. CNF600-N para nombrar una CNF sintetizada a 600°C y tratada con ácido nítrico a 110°C). Para nombrar a los catalizadores se cita en primer lugar la parte activa del catalizador y a continuación el nombre del soporte (p.ej. PtRu/CNF600).

Todos los difractogramas mostraron las reflexiones típicas de la estructura cúbica centrada en las caras de la aleación PtRu. Los cálculos con los difractogramas obtenidos con XRD se han realizado del siguiente modo. Se ha utilizado el pico (220), situado en la región ($2\theta = 67-68^\circ$), para calcular el tamaño de cristal, el parámetro de red y el grado de aleación en el que se encuentra, debido a que próximo a ese pico no se encuentran señales derivadas de las reflexiones de la estructura de carbono que sí aparecen en otros picos [Sarma, 2009]. El tamaño de cristal promedio de la aleación PtRu se calcula con la ecuación de Scherrer:

$$d_{PtRu} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{220} \cos \theta_{220}}$$

donde d_{PtRu} es el tamaño de cristal promedio, λ es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm), β_{220} es la anchura de pico a la altura media, obtenida del ajuste del pico a una función pseudo-Voigt y corregida la contribución del equipo, y θ_{220} es el valor del ángulo de difracción del pico.

El parámetro de red, esto es, el tamaño de la celdilla unidad de la estructura cúbica centrada en las caras (a_{fcc}), se calcula mediante la ecuación:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{sen}\theta_{220}}$$

Por último, también se puede calcular el grado de aleación según la correlación obtenida a partir de la ley de Vegard:

$$a_{fcc} = 0,38013 + 0,01249X_{Pt}$$

donde X_{Pt} es la fracción atómica de platino en la aleación PtRu.

4.1.1. Grupo 1

En este grupo de catalizadores se compara el efecto de la temperatura de síntesis de las CNFs utilizadas como soporte. En las tablas 4.1 y 4.2 están recogidos algunos de los datos obtenidos con las técnicas de energía dispersiva de rayos X (EDX) y la difracción de rayos X (XRD) respectivamente.

Tabla 4.1 Catalizadores PtRu/CNF. Valores obtenidos con EDX.

Soporte	Concentración Pt+Ru % peso	Relación Pt:Ru % at.
CNF550	22	45:55
CNF600	18	46:54
CNF650	21	43:57
CNF700	21	47:53
CNF750	22	46:54

La cantidad de Pt+Ru se encuentra en torno a la cantidad nominal de un 20% en peso y la relación atómica es similar entre todos los catalizadores, siendo también cercana a la relación atómica esperada (50:50), observándose en todos los catalizadores cantidades ligeramente superiores de Ru. Esto quiere decir que las propiedades de las nanofibras obtenidas a distintas temperaturas no afectan significativamente a la carga metálica ni a la relación atómica Pt:Ru.

En la figura 4.1 se pueden observar los difractogramas de los catalizadores PtRu/CNF, con los cuales se han calculado los parámetros de la tabla 4.2.

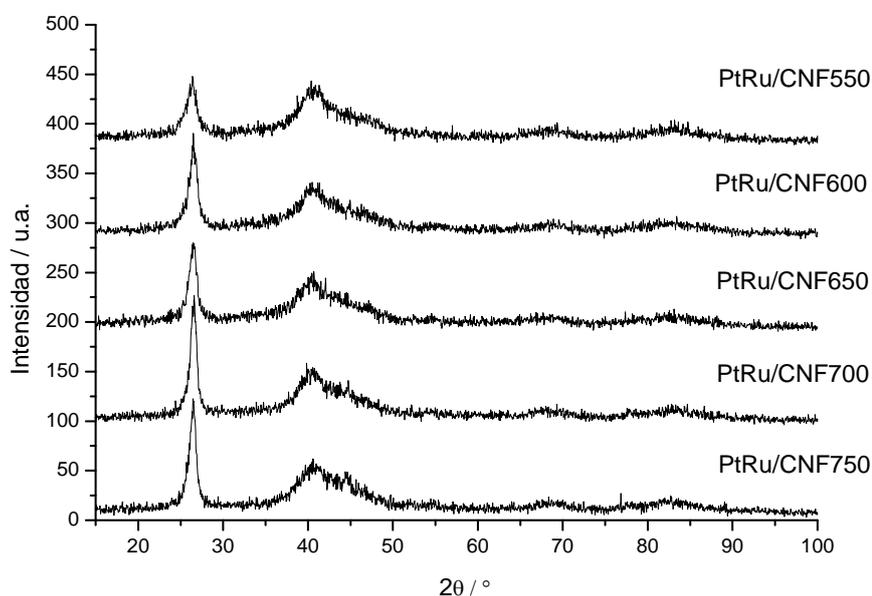


Figura 4.1 Difractogramas de los catalizadores del grupo 1.

Los picos observados corresponden a la presencia de carbono cristalino (alrededor de 26°), correspondiente al soporte carbonoso, y a la presencia de la aleación metálica PtRu (picos alrededor de 40°, 47°, 68° y 83°).

Tabla 4.2 Catalizadores PtRu/CNF. Valores obtenidos con XRD.

Soporte	Parámetro de red nm	Tamaño cristal nm	X _{Pt} en la aleación PtRu % atómico
CNF550	0,3884	1,9	66
CNF600	0,3868	1,8	53
CNF650	0,3892	2,0	73
CNF700	0,3883	2,3	65
CNF750	0,3868	2,7	53

Los tamaños de cristal de la aleación PtRu se sitúan entre 1,8 y 2,7 nm, dentro de lo esperado y acorde a las características del método de microemulsión utilizado. El tamaño de cristal aumenta ligeramente desde CNF600 hasta CNF750, lo cual podría tener relación con el área superficial del soporte. Conforme aumenta la temperatura de síntesis disminuye el área superficial disponible para la distribución de la fase activa, causando mayores tamaños de cristal. La cantidad de Pt en la aleación se encuentra entre el 50 y el 70% atómico, en algunos casos un poco por encima de la relación del 50% esperada. Este dato junto con el dato de la relación atómica presente en el catalizador, obtenido con EDX (ver tabla 4.1), lleva a pensar que hay Ru que no está aleado. En cualquier caso no se observa una relación directa entre las propiedades del soporte y dicho grado de aleación.

En la figura 4.2 se muestran algunas fotografías de los catalizadores del grupo 1 realizadas con el TEM.

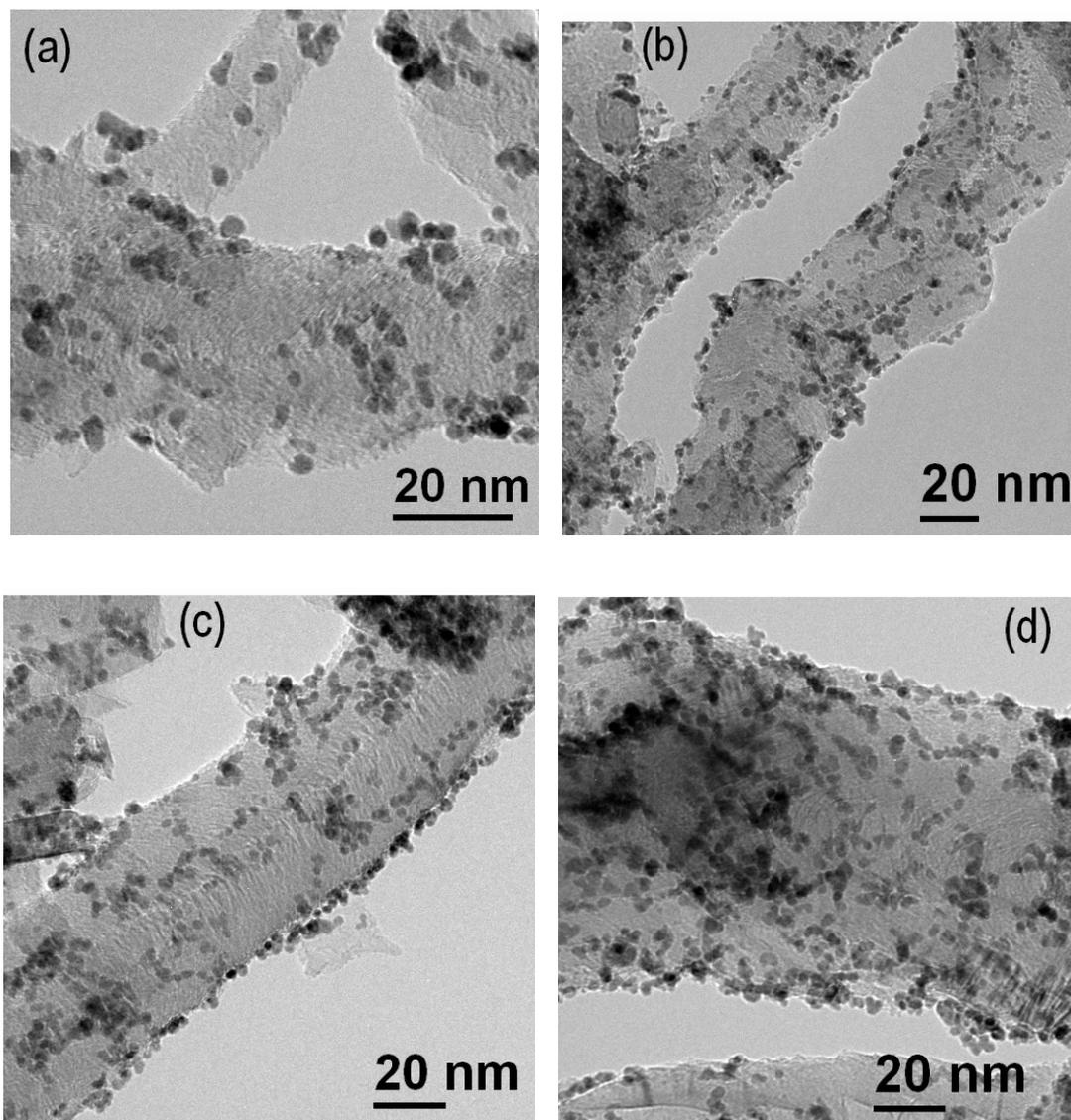


Figura 4.2 Imágenes TEM de los catalizadores: (a) PtRu/CNF550; (b) PtRu/CNF600; (c) PtRu/CNF650; (d) PtRu/CNF700

Se observa claramente la presencia de nanopartículas metálicas de un tamaño alrededor de 2 nm, bien distribuidas sobre el soporte carbonoso, que a su vez presenta la estructura filamentosa típica de las nanofibras de carbono.

4.1.2. Grupo 2

En este grupo se compara el efecto de la utilización de CNFs obtenidas a tres temperaturas diferentes pero dos velocidades espaciales distintas. Las obtenidas a velocidad espacial alta están etiquetadas con una letra *b*. Estas CNF, en comparación con las obtenidas a velocidad espacial baja, tienen mayores áreas superficiales y

mayores volúmenes de poro, en detrimento de sus propiedades estructurales (menor grado de ordenamiento y menor conductividad eléctrica).

En las tablas 4.3 y 4.4 están resumidos algunos de los datos obtenidos con el EDX y el XRD.

Tabla 4.3 Catalizadores PtRu/CNF. Valores obtenidos con EDX.

Soporte	Concentración Pt+Ru (EDX) % peso	Relación Pt:Ru (EDX) % atómico
CNF550	22	45:55
CNF650	21	43:57
CNF750	22	46:54
CNF550 b	19	40:60
CNF650 b	17	43:57
CNF750 b	25	48:52

La concentración de Pt+Ru se encuentra en torno a la cantidad nominal, observándose mayores diferencias respecto a esa cantidad en los catalizadores con soportes sintetizados con mayores velocidades espaciales. No se observa un efecto significativo de las propiedades de estas nanofibras con mejores áreas superficiales en la concentración de metal ni en la relación atómica.

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores de este grupo se pueden ver en la figura 4.3.

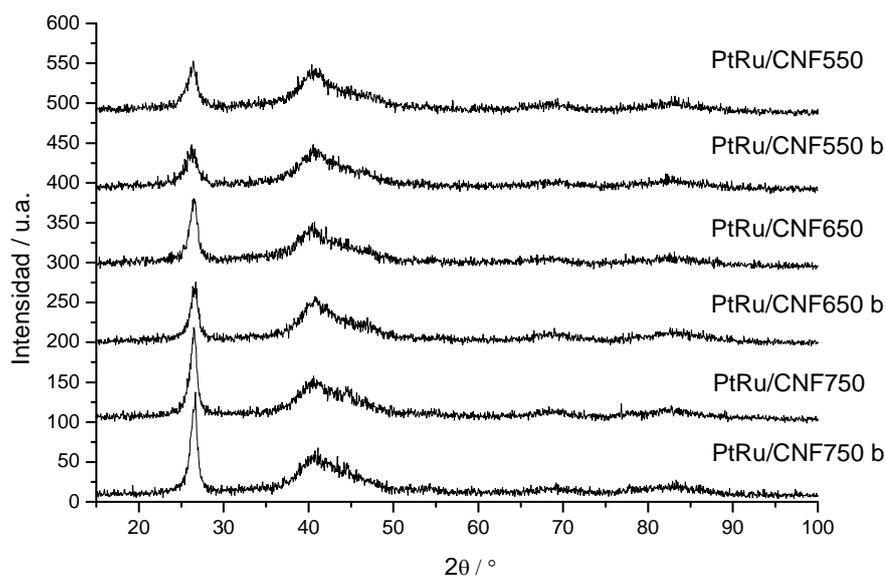


Figura 4.3 Difractogramas de los catalizadores del grupo 2.

De nuevo se observa la estructura cúbica centrada en las caras del PtRu junto con la reflexión debida a la presencia de carbono cristalino.

Tabla 4.4 Catalizadores PtRu/CNF. Valores obtenidos con XRD.

Soporte	Parámetro de red nm	Tamaño cristal nm	X _{Pt} en la aleación PtRu % atómico
CNF550	0,3884	1,9	66
CNF650	0,3892	2,0	73
CNF750	0,3868	2,7	53
CNF550 b	0,3868	1,9	54
CNF650 b	0,3863	1,9	49
CNF750 b	0,3856	2,5	44

Los tamaños de cristal de la aleación PtRu se sitúan entre 1,9 y 2,7 nm, dentro de lo esperado, y disminuye ligeramente en las CNF obtenidas a mayor velocidad espacial

(p.ej. en la CNF750 disminuye 0,2 nm). La cantidad de Pt en la aleación, en los catalizadores con el soporte sintetizado con mayor velocidad espacial (“b”), se encuentra más próxima al 50% esperado que en los obtenidos a baja velocidad espacial.

4.1.3. Grupo 3

En este grupo se comparan catalizadores cuyos soportes fueron funcionalizados. Se utilizaron CNFs con dos tratamientos diferentes para poder observar el efecto de estos tratamientos en la actividad electroquímica. La funcionalización NS consiste en un tratamiento con una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico a temperatura ambiente, y la funcionalización N consiste en un tratamiento con ácido nítrico a temperatura de ebullición (110°C). Como se ha indicado en el apartado experimental, el tratamiento NS favorece la formación de carbonilos (-CO) y lactonas (-CO-COH), mientras que el tratamiento N favorece la formación de ácidos carboxílicos (-COOH) y fenoles (-COH), los cuales pueden favorecer el anclaje del metal al soporte, su mejor distribución y su dispersión.

En las tablas 4.5 y 4.6 están resumidos los datos obtenidos con las técnicas de EDX y XRD respectivamente.

Tabla 4.5 Catalizadores PtRu/CNF. Valores obtenidos con EDX.

Soporte	Concentración Pt+Ru (EDX) % peso	Relación Pt:Ru (EDX) % atómico
CNF550 b	19	40:60
CNF550-NS	26	50:50
CNF550-N	17	51:49
CNF600	18	46:54
CNF600-NS	18	47:53
CNF600-N	24	52:48
CNF700	21	47:53
CNF700-NS	21	50:50
CNF700-N	24	46:54

En líneas generales, la concentración de Pt+Ru se encuentra en torno a la concentración nominal, si bien tres catalizadores presentan una concentración metálica ligeramente superior (24-26%). Sin embargo, en los análisis por ICP, todos los catalizadores tenían valores de cantidad de metal muy similares entre sí, por lo que se considera que las diferencias se deben al error experimental del EDX. La relación atómica se encuentra en torno al 50:50 con pequeñas desviaciones.

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores soportados sobre CNF funcionalizadas se representan en la figura 4.4.

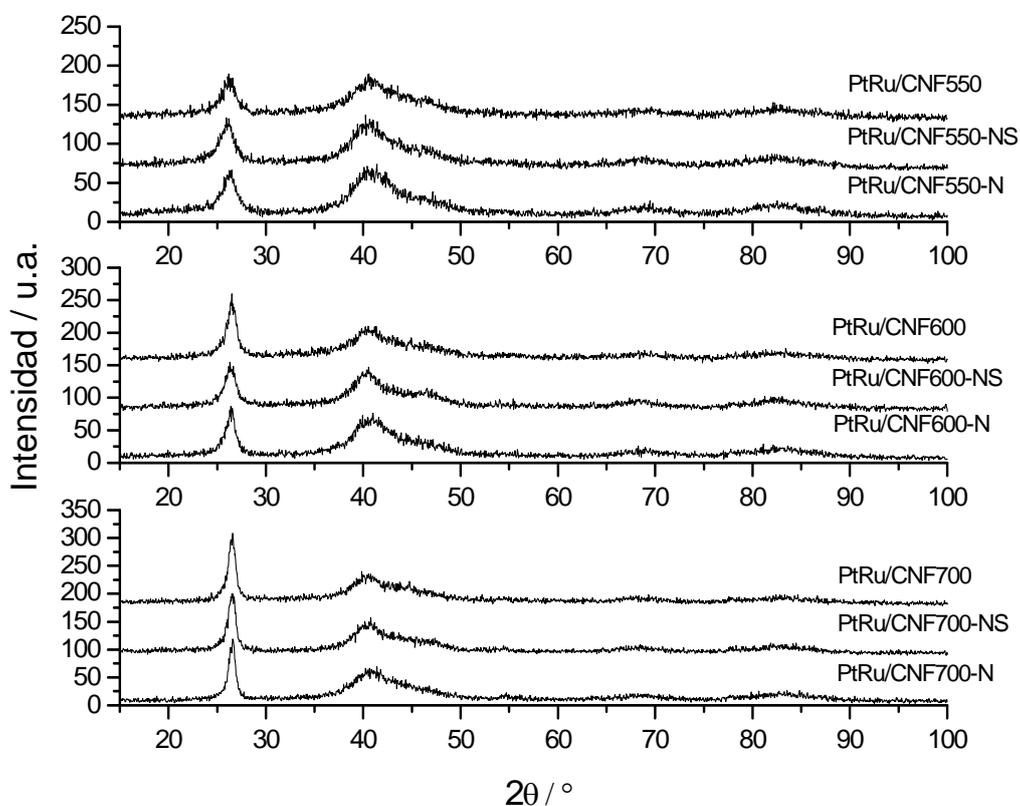


Figura 4.4 Difractogramas de los catalizadores del grupo 3.

Al igual que en los grupos de catalizadores anteriores, se observan las mismas reflexiones correspondientes a la fase activa y al soporte carbonoso.

Tabla 4.6 Catalizadores PtRu/CNF. Valores obtenidos con XRD.

Soporte	Parámetro de red nm	Tamaño cristal nm	X _{Pt} en la aleación PtRu % atómico
CNF550 b	0,3868	1,9	54
CNF550-NS	0,3866	2,6	52
CNF550-N	0,3858	2,1	46
CNF600	0,3868	1,8	53
CNF600-NS	0,3889	2,3	70
CNF600-N	0,3851	1,7	40
CNF700	0,3883	2,3	65
CNF700-NS	0,3889	2,1	70
CNF700-N	0,3869	1,9	54

Los tamaños de cristal de la aleación PtRu se sitúan entre 1,7 y 2,6 nm, dentro de lo esperado. En este grupo, la funcionalización tan sólo es efectiva con CNF700, la de menor área superficial, donde el tamaño de cristal disminuye ligeramente hasta 0,4 nm. La cantidad de Pt en la aleación varía desde un 40 hasta un 70% atómico sin que se observe una relación ni tendencia en estas diferencias con los soportes utilizados.

En la figura 4.7 se muestran algunas fotografías de los catalizadores realizadas con el TEM.

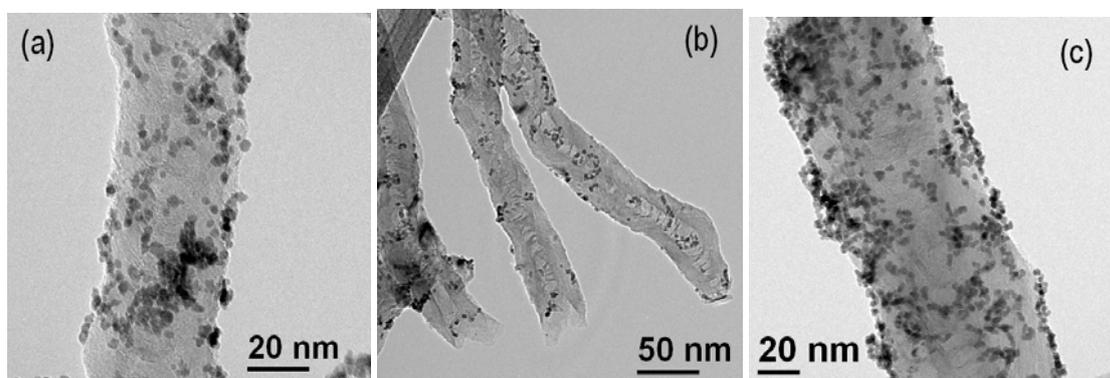


Figura 4.7 Imágenes TEM de los catalizadores: (a) PtRu/CNF700; (b) PtRu/CNF700-NS; (c) PtRu/CNF700-N

Se observa la presencia de nanopartículas dispersas sobre la superficie de las nanofibras, las cuales tienen unos tamaños alrededor de 2 nm muy homogéneos.

4.1.4. Soportes comerciales

A fin de comparar los resultados obtenidos con los soportes sintéticos con algún material de referencia se utilizaron dos soportes carbonosos: unas nanofibras de carbono comerciales (Grupo Antolín Ingeniería) y el negro de carbono más utilizado en pilas de combustible (Vulcan XC72R). En las tablas 4.7 y 4.8 están resumidos algunos de los datos obtenidos con las técnicas de EDX y XRD respectivamente.

Tabla 4.7 Catalizadores PtRu/Soporte comercial. Valores obtenidos con EDX.

Soporte	Concentración Pt+Ru (EDX) % peso	Relación Pt:Ru (EDX) % atómico
Vulcan (negro de carbono)	19	46:54
Antolín (CNF)	19	48:52

La cantidad de Pt+Ru se encuentra muy próxima a la cantidad nominal y la relación atómica, al igual que la mayoría de catalizadores, presenta valores próximos al nominal.

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores preparados con los soportes comerciales están representados en la figura 4.8.

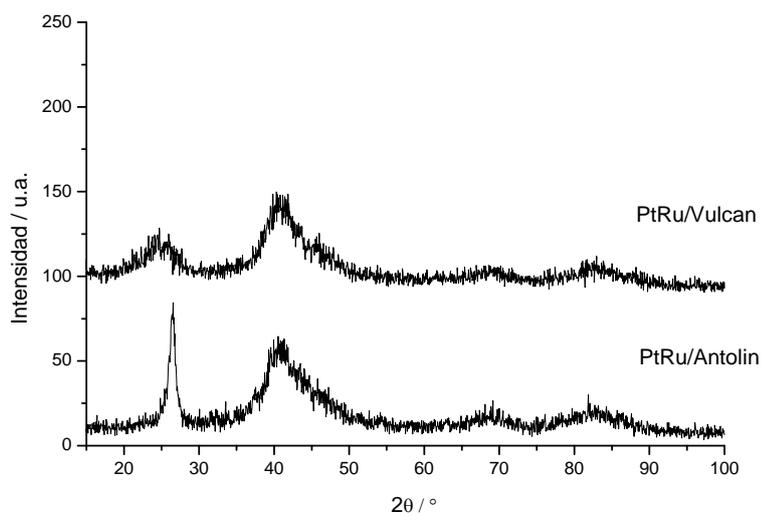


Figura 4.8 Difractogramas de los catalizadores con soportes comerciales.

Las reflexiones indican una estructura muy similar de la fase activa pero estructuras del soporte carbonoso claramente diferentes, con una mayor cristalinidad de las nanofibras de carbono comerciales (Antolin) que la del negro de carbono comercial (Vulcan XC72R).

Tabla 4.8 Catalizadores PtRu/Soporte comercial. Valores obtenidos con XRD.

Soporte	Parámetro de red nm	Tamaño cristal nm	X_{Pt} en la aleación PtRu % atómico
Vulcan (negro de carbono)	0,3864	2,2	50
Antolín (CNF)	0,3864	2,1	50

Los tamaños de cristal son casi iguales para ambos y la aleación en ambos catalizadores tiene un 50% de Pt por lo que se tienen los valores nominales.

En la figura 4.9 se muestran las fotografías de los catalizadores soportados sobre los soportes comerciales realizadas con el TEM.

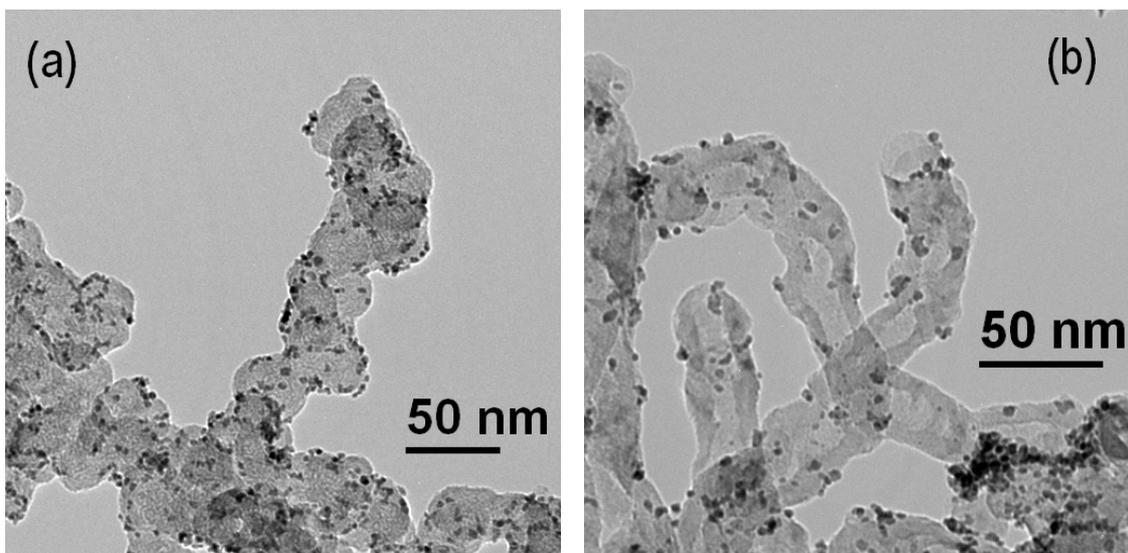


Figura 4.9 Imágenes TEM de los catalizadores: (a) PtRu/Vulcan; (b) PtRu/Antolín

Se observa la diferente estructura del Vulcan (figura 4.9 (a)) consistente en formas esféricas sobre las cuales se encuentran depositadas las nanopartículas metálicas con una buena distribución. En la figura 4.9 (b) se aprecia el hueco que tienen en su interior las nanofibras comerciales (Antolin) y las nanopartículas metálicas, con estrecho rango de tamaños, distribuidas por la superficie.

4.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.2.1. Optimización de la tinta

Diversos resultados publicados en la literatura específica han mostrado que la concentración de ionómero y el espesor de la capa catalítica depositada sobre el electrodo de trabajo influyen en los ensayos electroquímicos [Jiang, 2005; Pozio, 2002; Sarma, 2009]. Por este motivo, antes de realizar la caracterización electroquímica de los electrocatalizadores, se decidió optimizar la composición de la tinta variando las cantidades de ionómero y de carga de fase activa por superficie de electrodo de trabajo ($\text{mg}_{\text{PtRu}}/\text{cm}^2$), con el objeto de conocer cuál es la composición que proporcionaba mejores resultados.

El parámetro que se tomó para comparar los electrocatalizadores entre sí fue el área superficial electroactiva (ECSA), que expresa el área superficial de metal por gramo en el catalizador ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$). Por tanto, durante la optimización el propósito era preparar tintas que obtuviesen el máximo valor de ECSA.

La optimización de la tinta se realizó usando el catalizador de PtRu soportado sobre el negro de carbono comercial (Vulcan XC-72R), si bien se sabe que es posible que cada electrocatalizador tenga una composición de tinta óptima diferente, ya que la estructura porosa también puede influir. Por tanto, debería realizarse una optimización de la tinta para cada catalizador. Por motivos de disponibilidad y tiempo se optimizó únicamente el catalizador citado y se utilizaron estos datos para la caracterización de todos los electrocatalizadores.

Inicialmente se utilizó agua como agente dispersante en la preparación de las tintas. En las figuras 4.10 y 4.11 se representa el ECSA en función de la carga metálica y de la concentración de Nafion respectivamente.

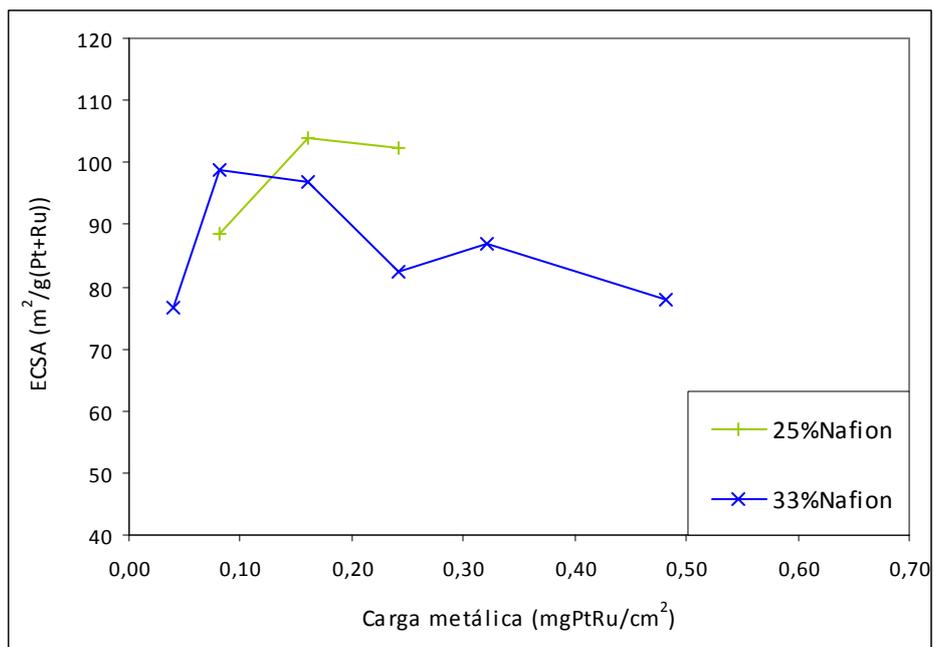


Figura 4.10 Efecto de la carga metálica sobre el ECSA para el catalizador PtRu/Vulcan cuando el dispersante de las tintas es agua.

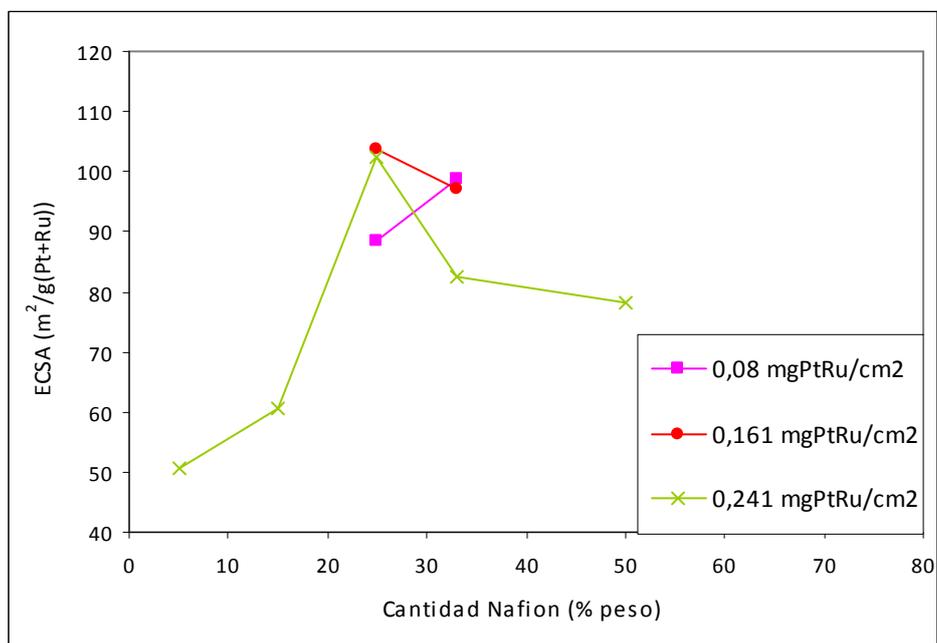


Figura 4.11 Efecto de la concentración de Nafion® sobre el ECSA para el catalizador PtRu/Vulcan cuando el dispersante de las tintas es agua.

Observando las gráficas se puede apreciar que los mayores valores de ECSA se consiguen con un 25% de Nafion, y las cargas metálicas que presentan mayor área son

de 0,16 y 0,24 mg PtRu/cm². Por ello se escogió como la tinta óptima la primera (25-0,16), porque se tiene un valor similar de ECSA con menor cantidad de catalizador.

Sin embargo, al comenzar la caracterización de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono se observó gran diferencia en el valor de ECSA entre repeticiones de una misma tinta (valores de desviación estándar mayores de 25 m²/g_{PtRu}). Esto se interpretó como una mala dispersión del catalizador en el agua. En consecuencia se probó a utilizar como dispersante una mezcla etanol-agua al 50%, observándose una mejor repetibilidad (desviación estándar menor de 20 m²/g_{PtRu}) aunque no para todos los catalizadores por igual, posiblemente debidas a diferencias en el carácter hidrófobo de los soportes. En las figuras 4.12 y 4.13 se representa la optimización realizada con tintas que utilizan como dispersante mezclas etanol-agua al 50%.

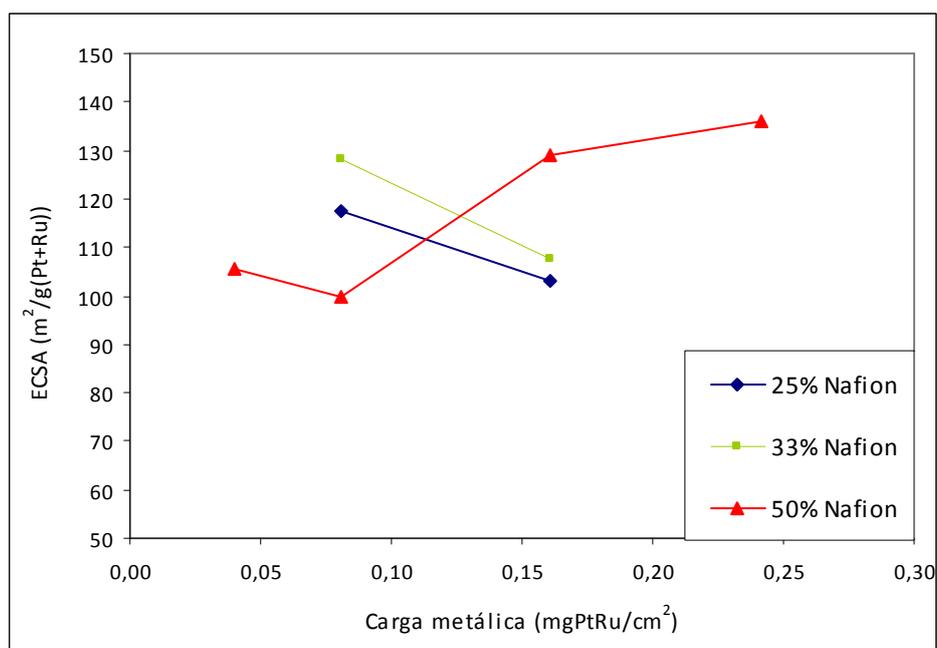


Figura 4.12 Efecto de la carga metálica sobre el ECSA para el catalizador PtRu/Vulcan cuando el dispersante de las tintas es una mezcla etanol-agua al 50%.

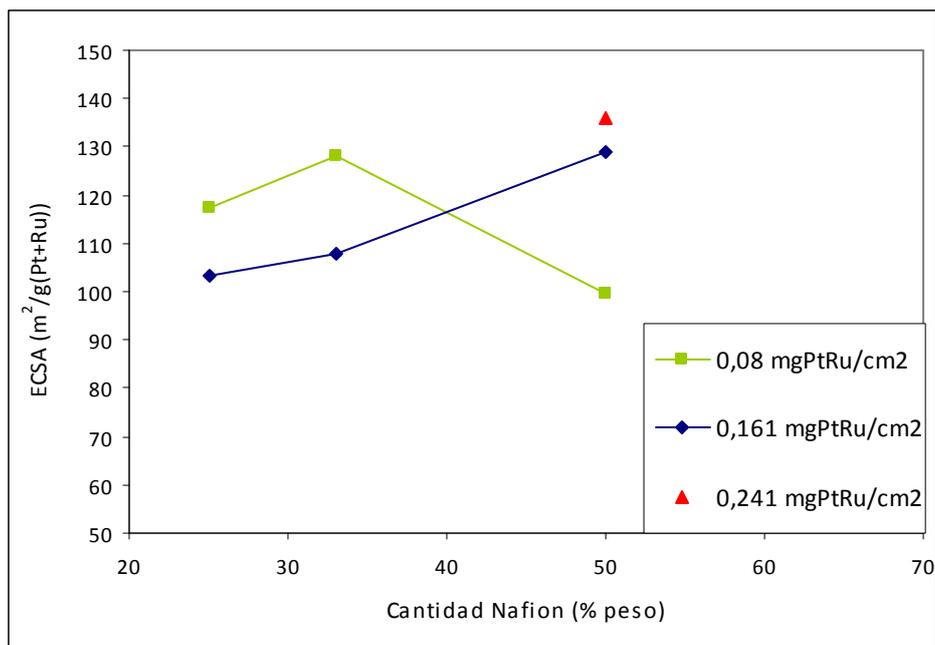


Figura 4.13 Efecto de la concentración de Nafion® sobre el ECSA para el catalizador PtRu/Vulcan cuando el dispersante de las tintas es una mezcla etanol-agua al 50%.

Las composiciones probadas con la mezcla etanol-agua comprenden valores de concentración de Nafion entre el 25 y el 50% y cargas metálicas entre 0,08 y 0,24 $\text{mg}_{\text{PtRu}}/\text{cm}^2$ porque eran las que tenían valores más altos de ECSA en las tintas con sólo agua. La composición de la tinta óptima no queda muy clara con el estudio realizado puesto que hay tres composiciones con valores de ECSA similares en torno a 130 m^2/gPtRu . Las tres mejores composiciones (expresadas como %Nafion-carga metálica ($\text{mg PtRu}/\text{cm}^2$)) son 33-0,08, 50-0,16 y 50-0,24. No se observa una concentración de Nafion ni de carga óptima, sino que según cuál sea la carga metálica le corresponde una cantidad de Nafion óptima diferente.

La composición escogida es 50% de Nafion y 0,16 $\text{mg}_{\text{PtRu}}/\text{cm}^2$ porque presenta un error experimental inferior a la de 33-0,08 (el error es inversamente proporcional al cuadrado de la carga metálica) y se dispersa mejor que 50-0,24 (mayor repetibilidad), aunque el valor de ECSA es algo inferior. Además, los valores de ECSA obtenidos al utilizar la mezcla agua-etanol como dispersante ($130 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$) fueron ligeramente mayores que al utilizar agua ($105 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$), lo cual indica una mejor dispersión de la mezcla catalizador-ionómero en la tinta.

4.2.2. Oxidación de monóxido de carbono

La oxidación de monóxido de carbono (o *stripping* de CO) es una técnica utilizada para la determinación del ECSA de un electrodo y además ofrece otras informaciones como la reactividad y tolerancia de un catalizador a la presencia de CO. El procedimiento experimental que se sigue ha sido explicado detalladamente en el apartado experimental.

En las figuras 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17 se muestran las voltametrías cíclicas del stripping de CO de los catalizadores caracterizados divididos por grupos. El CO se oxida sobre el PtRu a potenciales alrededor de 0,60-0,65 V (vs. RHE). Además se muestra la curva voltamperométrica del electrolito base (en rojo).

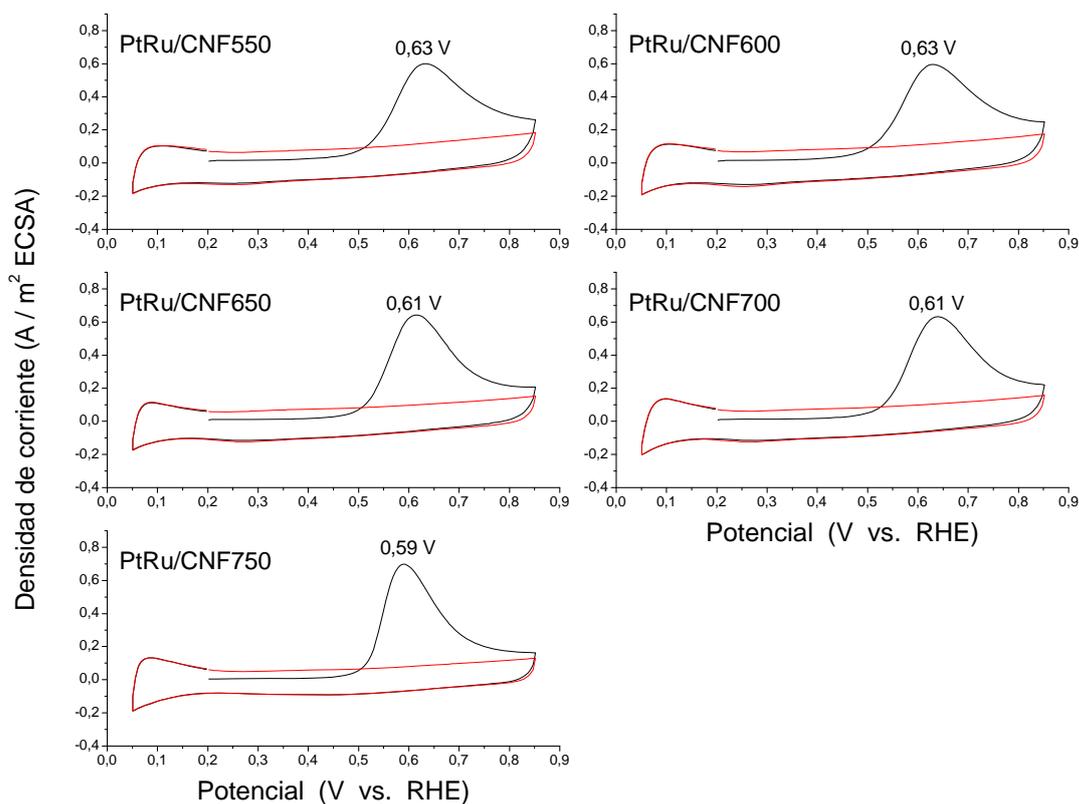


Figura 4.14 Voltametrías cíclicas (CV) de la oxidación de CO de los catalizadores del grupo1.

En color negro el primer ciclo y en rojo el segundo ciclo. Ensayos a temperatura ambiente.

La tendencia observada es que disminuye el potencial de oxidación de CO al aumentar la temperatura de síntesis de la CNF utilizada como soporte, aunque las diferencias son muy pequeñas del orden de 40 mV. El potencial de oxidación es un

indicativo de la energía de adsorción del CO a la superficie metálica, con lo que se puede interpretar que la utilización de nanofibras de carbono obtenidas a más temperatura (más cristalinas) favorece la oxidación de CO.

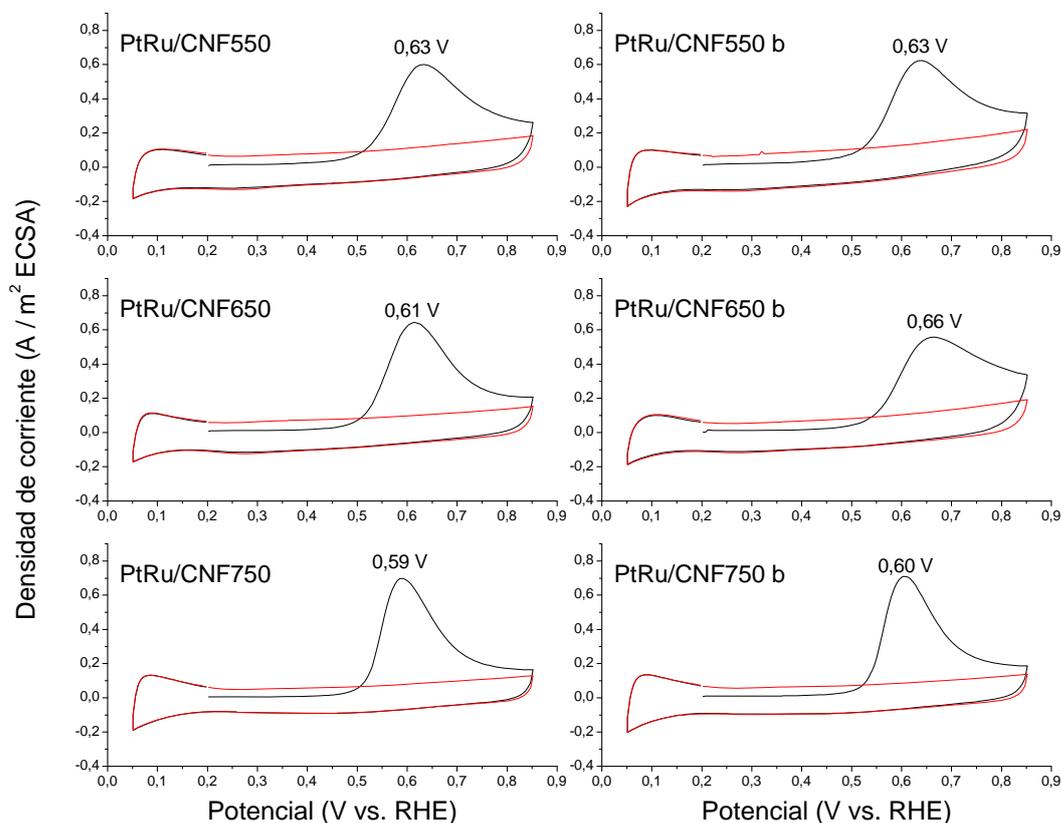


Figura 4.15 Voltametrías cíclicas (CV) de la oxidación de CO de los catalizadores del grupo 2. En color negro el primer ciclo y en rojo el segundo ciclo. Ensayos a temperatura ambiente.

De forma análoga, la figura 4.15 muestra las voltametrías de stripping de CO para catalizadores soportados sobre CNF obtenidas a dos velocidades espaciales. Excepto entre las nanofibras sintetizadas a 650°C, donde una mayor velocidad espacial conlleva un incremento del potencial de oxidación de CO de 50 mV, no se observan diferencias en la forma y posición del pico de oxidación del CO.

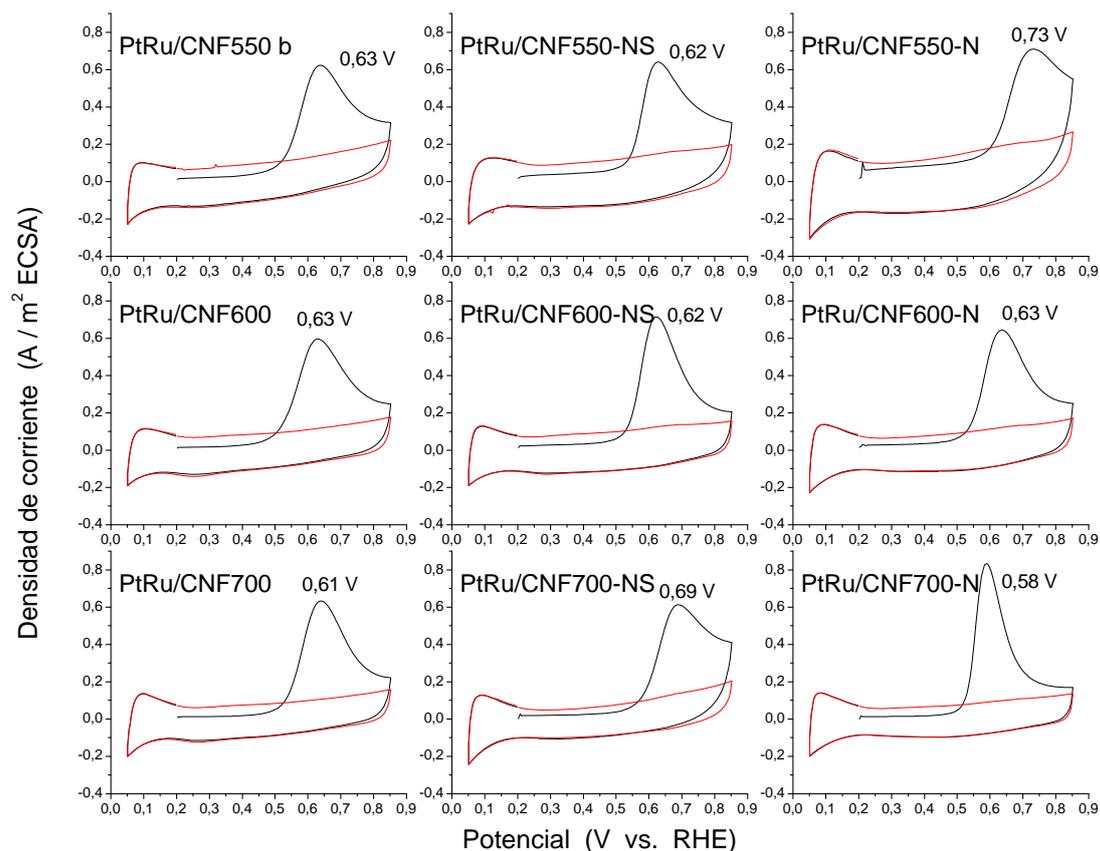


Figura 4.16 Voltametrías cíclicas (CV) de la oxidación de CO de los catalizadores del grupo 3. En color negro el primer ciclo y en rojo el segundo ciclo. Ensayos a temperatura ambiente.

Observando los resultados de la figura 4.16 vemos que para los catalizadores soportados sobre CNF550-N y sobre CNF700-NS los potenciales en los que se encuentra el máximo de oxidación se encuentran bastante desplazados (80-100 mV) a mayores potenciales respecto a los soportes no tratados, lo cual significa que el CO está adsorbido sobre el platino más fuertemente, dando lugar a menores actividades catalíticas como se verá en los siguientes apartados.

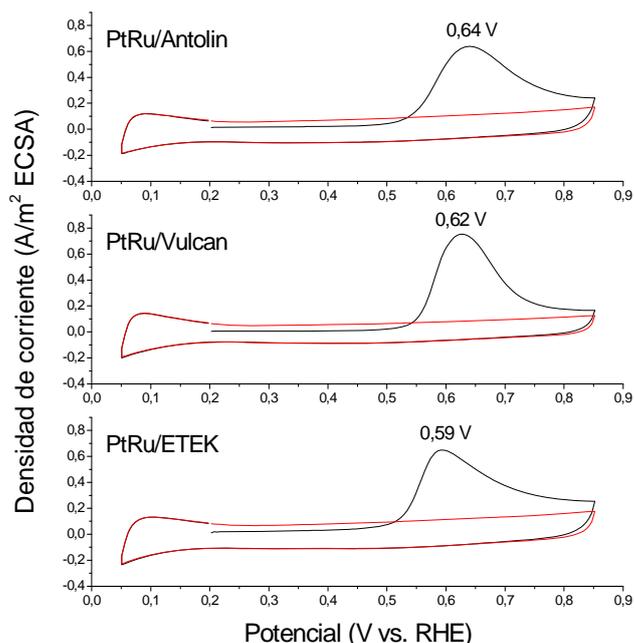


Figura 4.17 Voltametrías cíclicas (CV) de la oxidación de CO de los catalizadores con soporte comercial y catalizador comercial. En color negro el primer ciclo y en rojo el segundo ciclo. Ensayos a temperatura ambiente.

Los catalizadores sobre soportes comerciales (Vulcan y Antolin) y el catalizador comercial (E-TEK) muestran picos de oxidación de CO similares y dentro del mismo intervalo de potenciales. El catalizador comercial utiliza como soporte negro de carbono (Vulcan), por lo que también se ha caracterizado para la oxidación de metanol con el fin de comparar su actividad y estabilidad con los catalizadores soportados sobre CNFs sintetizadas en el Instituto de Carboquímica, y así poder evaluar las ventajas o desventajas que suponen su uso frente al catalizador disponible en el mercado. La comparación del catalizador comercial con el catalizador sintetizado sobre Vulcan por el método de la microemulsión permitirá conocer si el método es ventajoso frente al método que utiliza E-TEK Inc.

En las figuras 4.18, 4.19 y 4.20 están recogidos los valores de ECSA obtenidos con la oxidación de CO de los catalizadores sintetizados y del catalizador comercial (E-TEK).

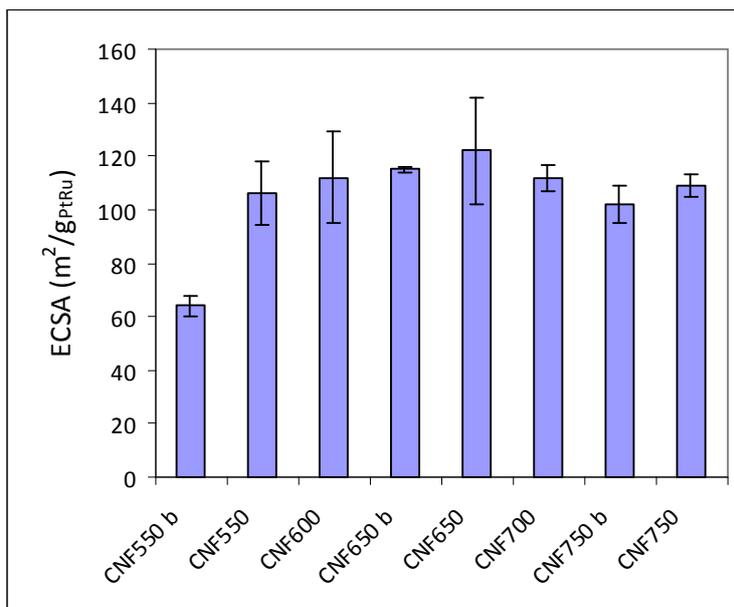


Figura 4.18 Valores de ECSA de los catalizadores de los grupos 1 y 2.

Exceptuando el catalizador soportado sobre CNF550 *b* los demás tienen valores de ECSA similares. La síntesis de las nanofibras a mayor velocidad espacial tampoco muestra variaciones significativas en el ECSA excepto en la nanofibra citada.

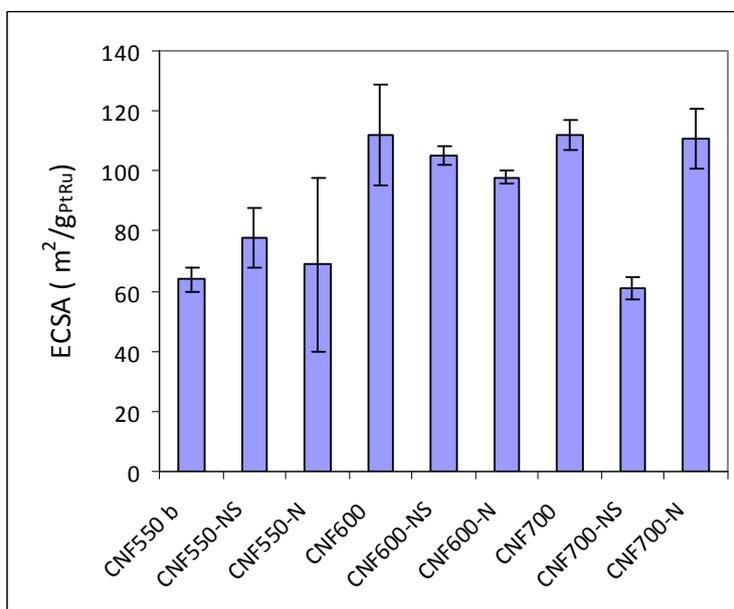


Figura 4.19 Valores de ECSA de los catalizadores del grupo 3.

Los tratamientos de funcionalización disminuyen el área superficial electroactiva en algunos casos (CNF700-NS), mientras que en otros apenas afecta.

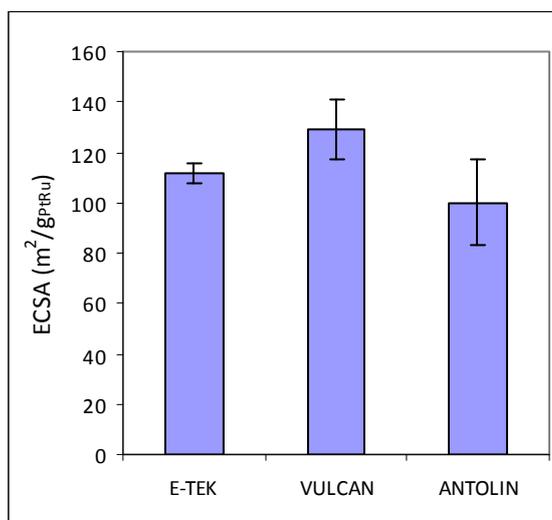


Figura 4.20 Valores de ECSA de los catalizadores con soporte comercial y del catalizador comercial.

Los valores de ECSA son ligeramente mayores en los catalizadores soportados sobre negro de carbono debido a la mayor área superficial del Vulcan frente a las nanofibras Antolin.

4.2.3. Oxidación de metanol

En este apartado se comparan los resultados, obtenidos de la oxidación de metanol, relacionándolos con las propiedades de las nanofibras de carbono utilizadas como soporte. También se comparan con los materiales comerciales.

4.2.3.1. *Grupo 1*

En la figura 4.21 se representan los barridos anódicos, desde 0,05 a 0,85 V (vs. RHE), de las voltametrías cíclicas (CV) en metanol 2M (en H₂SO₄ 0,5M) de los catalizadores del grupo 1. En la gráfica se puede observar la influencia de la temperatura de síntesis de las nanofibras utilizadas como soporte en las actividades catalíticas de los catalizadores preparados.

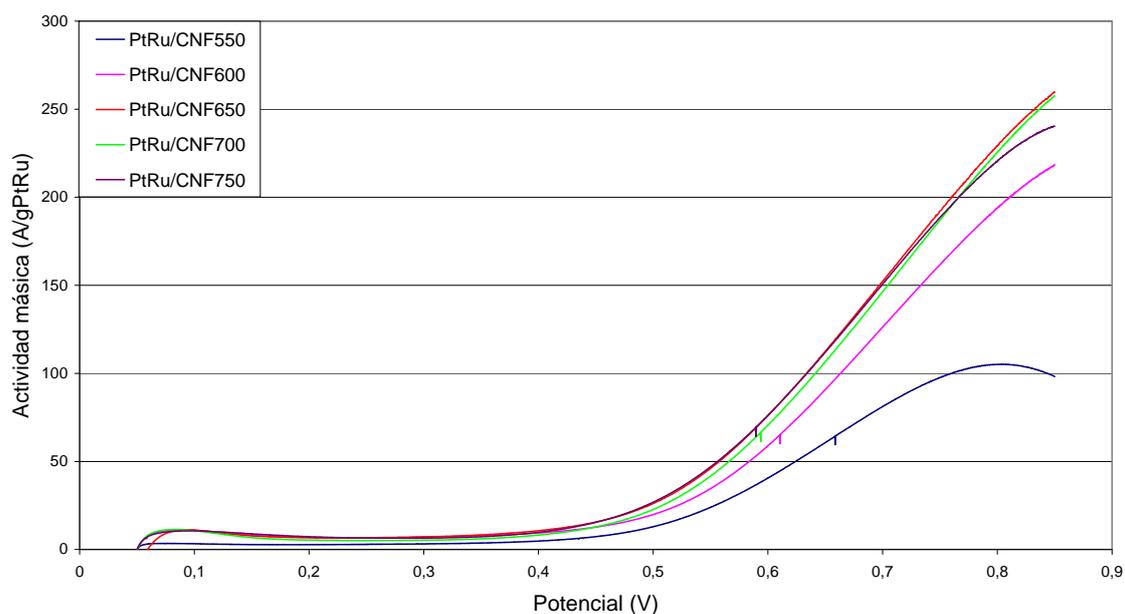


Figura 4.21 Barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de metanol, de los catalizadores del grupo 1. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE).

Los catalizadores con mayor actividad son los soportados en CNF650 y CNF700. Se observa que aumenta la actividad másica al aumentar la temperatura de síntesis de la nanofibra de carbono, alcanzándose un máximo para los catalizadores citados y luego la actividad disminuye para la CNF750.

Atendiendo a las propiedades de dichas nanofibras, al aumentar el grado de cristalinidad del soporte aumenta la actividad catalítica a pesar de la disminución del área superficial (CNF550 es la de mayor área superficial), mientras que a mayor grado de cristalinidad, CNF700 y CNF750, la actividad catalítica disminuye. Por tanto, la mejor nanofibra es aquella que presenta un compromiso entre ambas propiedades, y parece más importante un alto grado de cristalinidad para lograr una alta densidad de corriente.

Además de la actividad catalítica, otro aspecto importante en los catalizadores es su estabilidad en el tiempo. En la figura 4.22 se representan las cronoamperometrías, realizadas a un potencial constante de 0,5 V (vs. RHE) con una concentración de metanol 2M en H_2SO_4 0,5 M, de los catalizadores correspondientes al grupo 1.

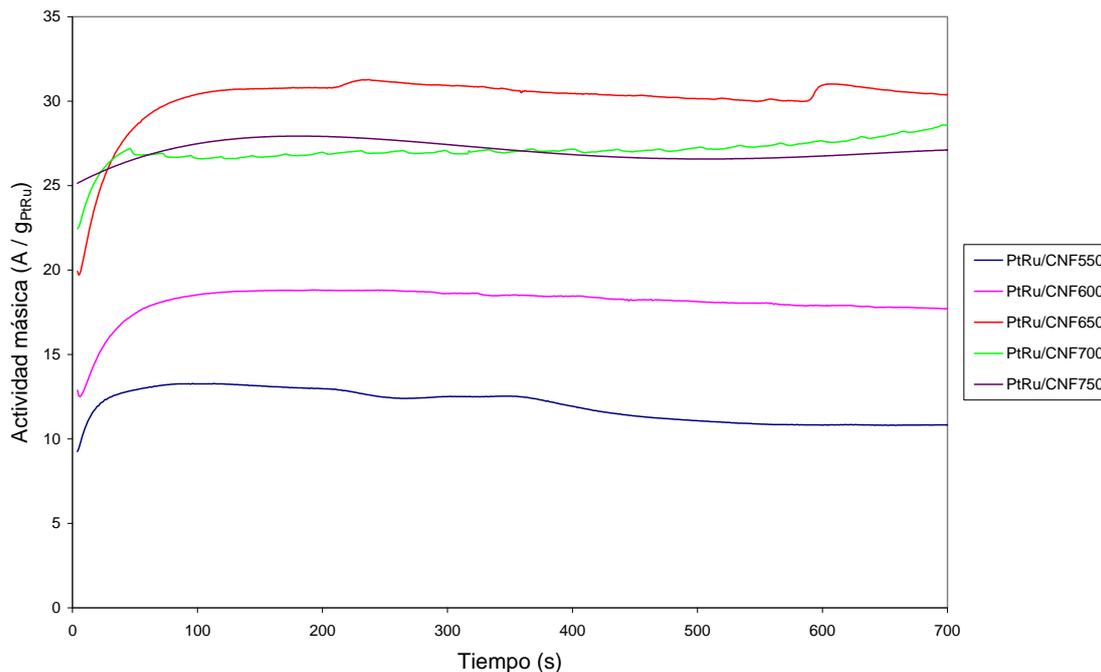


Figura 4.22 Cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 1. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al tiempo (s). Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

Las cronoamperometrías obtenidas presentan una tendencia de actividades catalíticas similares a las voltametrías cíclicas. El catalizador con mayor actividad catalítica es el que utiliza como soporte CNF650. Además, no se observa una gran diferencia en las pérdidas de actividad entre todas las nanofibras, exceptuando el catalizador sobre CNF550 que además de ser el que menos actividad presenta también es el que tiene mayores pérdidas de actividad con el tiempo.

4.2.3.2. *Grupo 2*

En la figura 4.23 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas (CV) de los catalizadores del grupo 2 en metanol.

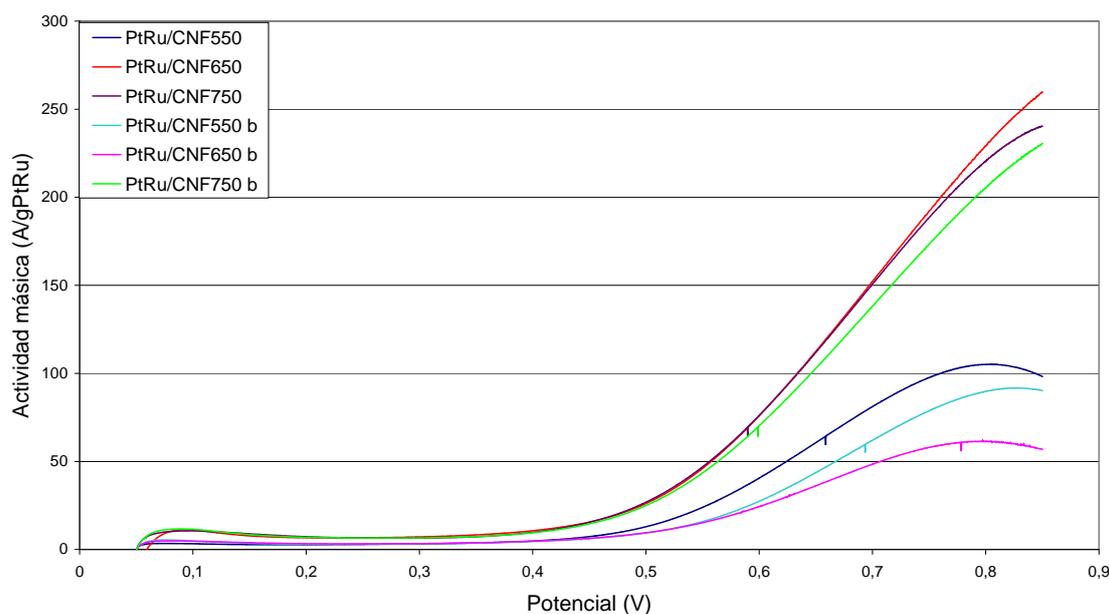


Figura 4.23 Barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de metanol, de los catalizadores del grupo 2. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE).

Se puede observar que para las tres temperaturas de síntesis de las CNFs (550, 650 y 750°C) a las que se compara la actividad catalítica de los catalizadores, soportados sobre nanofibras sintetizadas con distintas velocidades espaciales, se obtienen peores actividades para las que son sintetizadas con mayor velocidad espacial (soportes denominados “b”), especialmente entre los catalizadores PtRu/CNF650 y PtRu/CNF650 b, puesto que sus propiedades superficiales son similares.

En la figura 4.24 se representan las cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 2 para la reacción de oxidación de metanol.

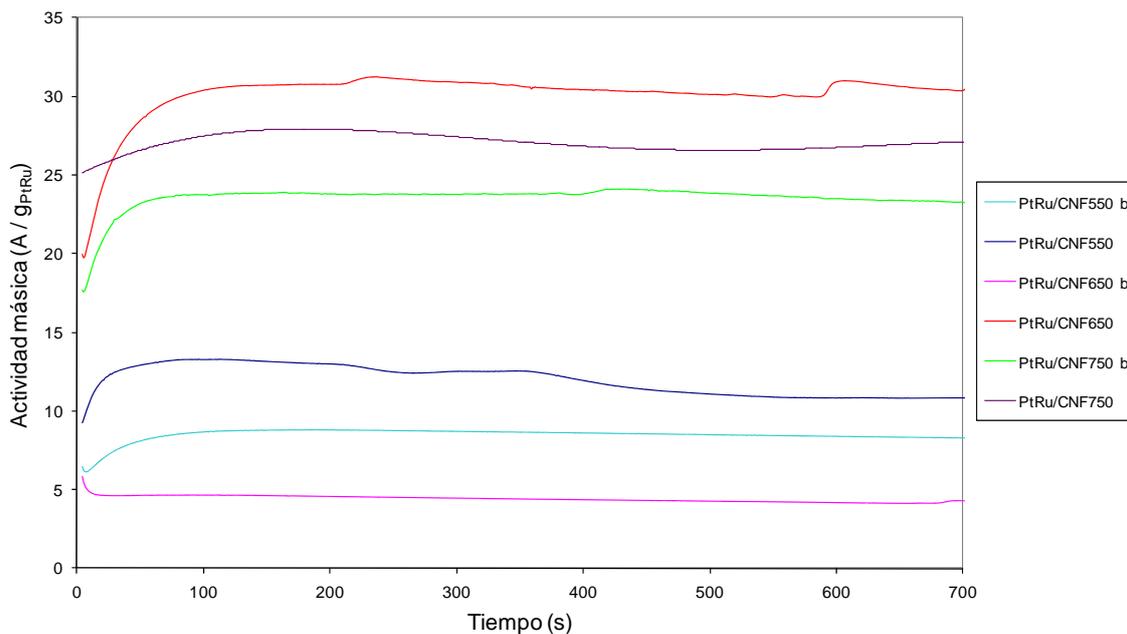


Figura 4.24 Cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 2. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al tiempo (s). Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

Las cronoamperometrías presentan una tendencia similar en lo que se refiere a actividad catalítica. En cambio, la pérdida de actividad con el tiempo es menor en los catalizadores que tienen nanofibras sintetizadas con mayor velocidad espacial, por lo que en este sentido utilizar nanofibras de carbono con mayores áreas superficiales sí podría resultar ser ventajoso.

Atendiendo a las propiedades de las nanofibras de carbono, estos resultados corroboran los obtenidos con el grupo 1, donde la actividad catalítica hacia la oxidación de metanol está favorecida en CNFs con alto grado de cristalinidad. Teniendo en cuenta que una mayor velocidad espacial favorece el área superficial a costa de una menor cristalinidad, parece claro que es preferible usar CNFs con alto grado de ordenamiento.

4.2.3.3. Grupo 3

En la figura 4.25 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas (CV) de los catalizadores del grupo 3. Se representan por separado las nanofibras sintetizadas a diferentes temperaturas y se comparan los catalizadores que utilizan como

soporte las nanofibras sin tratar y con dos tratamientos de oxidación diferentes, para analizar el efecto de los tratamientos de funcionalización en la actividad catalítica.

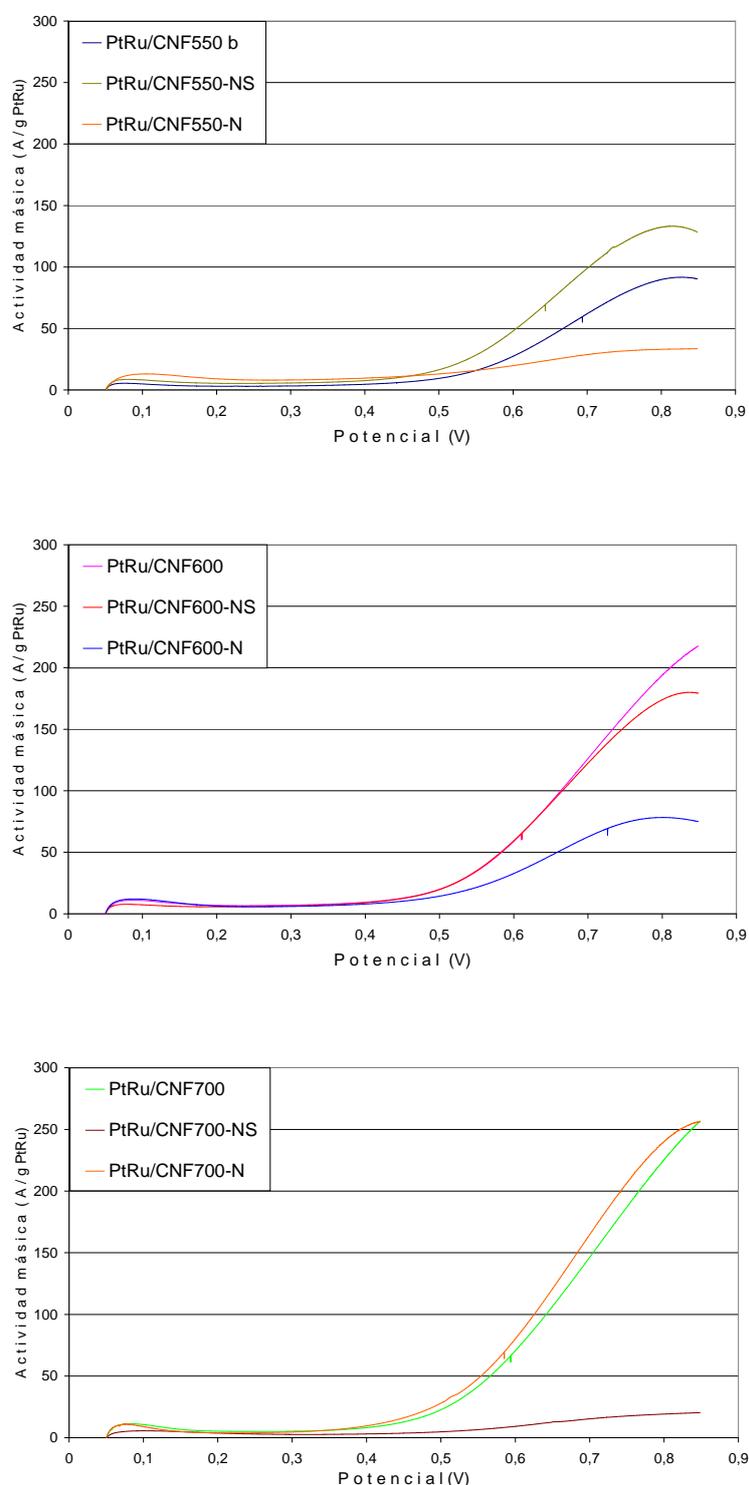
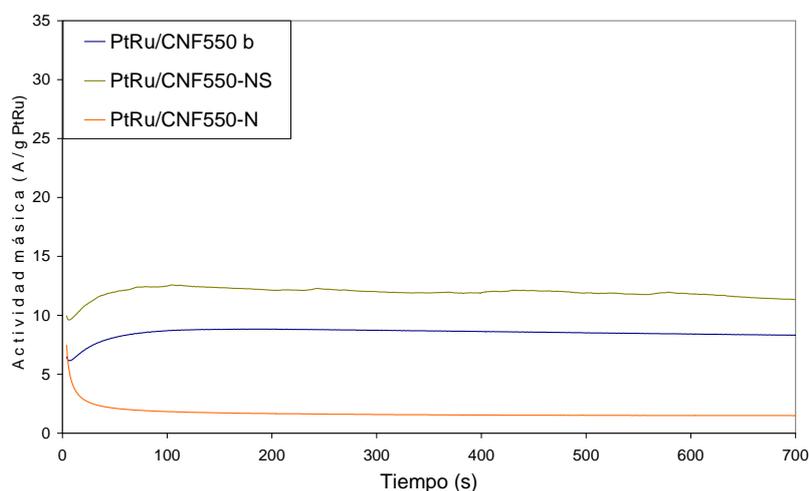


Figura 4.25 Barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de metanol, de los catalizadores del grupo 3. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE). De arriba hacia abajo CNFs550, CNFs600 y CNFs700 sin tratar y funcionalizadas.

En la gráfica superior, en la que se representan las nanofibras sintetizadas a 550°C, el tratamiento con la mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico (NS) mejora la actividad catalítica, mientras que el tratamiento con ácido nítrico (N) hace disminuir la actividad catalítica respecto a las nanofibras sin tratar. Para las nanofibras sintetizadas a 600°C, gráfica central, el tratamiento NS da lugar a actividades ligeramente inferiores y el tratamiento N reduce a menos de la mitad la actividad comparándola con las nanofibras sin tratar. Por último, con las nanofibras sintetizadas a 700°C, representadas en la gráfica inferior, con las nanofibras tratadas con ácido nítrico (N) se obtiene una actividad ligeramente superior a la obtenida con la nanofibra sin tratar, y con las tratadas con mezcla de ácidos (NS) se observa una pérdida considerable de actividad.

Las menores actividades catalíticas (CNF700-NS y CNF550-N) se corresponden con los catalizadores que, en la oxidación de CO, tienen el máximo del pico a potenciales 80-100 mV más altos (ver figura 4.16). Esto está de acuerdo con la tendencia observada, teniendo en cuenta que la oxidación de CO representa la etapa limitante de la reacción de oxidación de metanol.

En la figura 4.26 se representan las cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 3, relativo a las CNFs funcionalizadas.



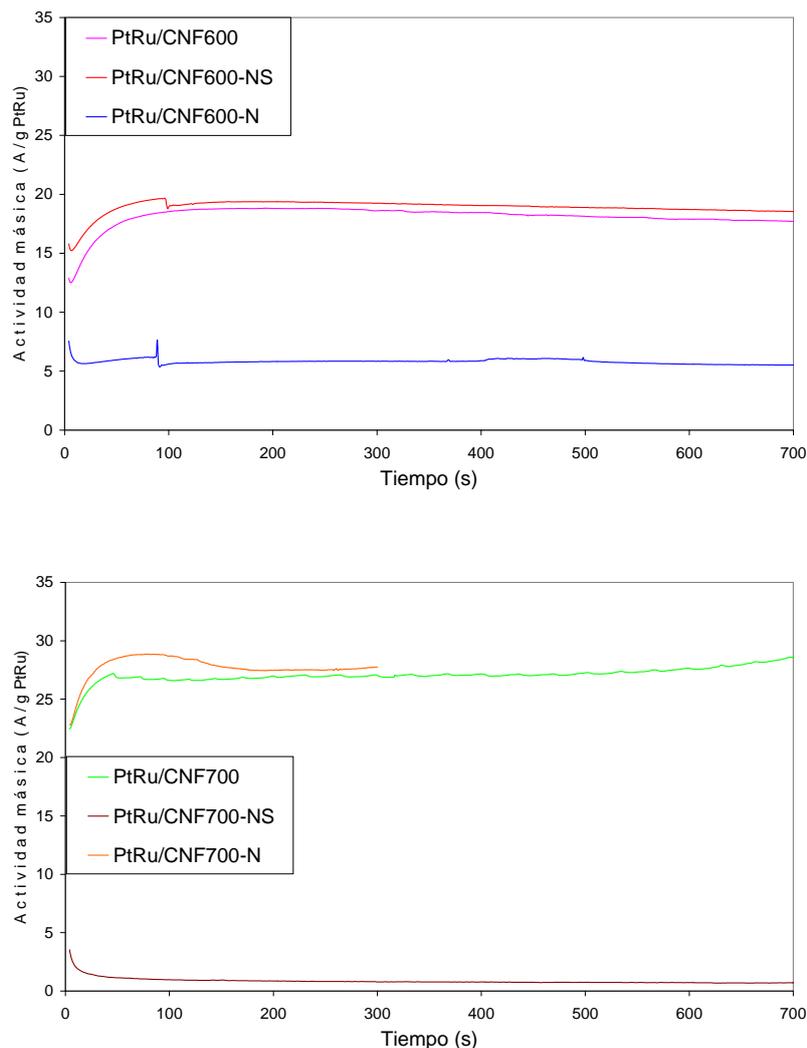


Figura 4.26 Cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 3. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al tiempo (s). De arriba hacia abajo CNFs550, CNFs600 y CNFs700 sin tratar y funcionalizadas. Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

En la figura anterior no se observan diferencias destacables en la pérdida de actividad entre los catalizadores soportados sobre nanofibras tratadas y sin tratar, indicando que la estabilidad no depende del tratamiento de oxidación de las nanofibras.

4.2.3.4. Comparación con soportes y catalizadores comerciales

En este apartado se compara una selección de los catalizadores soportados sobre CNFs, que presentan mayores actividades catalíticas para la oxidación de metanol (CNF650 y CNF700-N), con los catalizadores preparados con soportes comerciales (Vulcan y Antolin) y con el catalizador comercial (E-TEK).

En la figura 4.27 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas en metanol de los catalizadores citados.

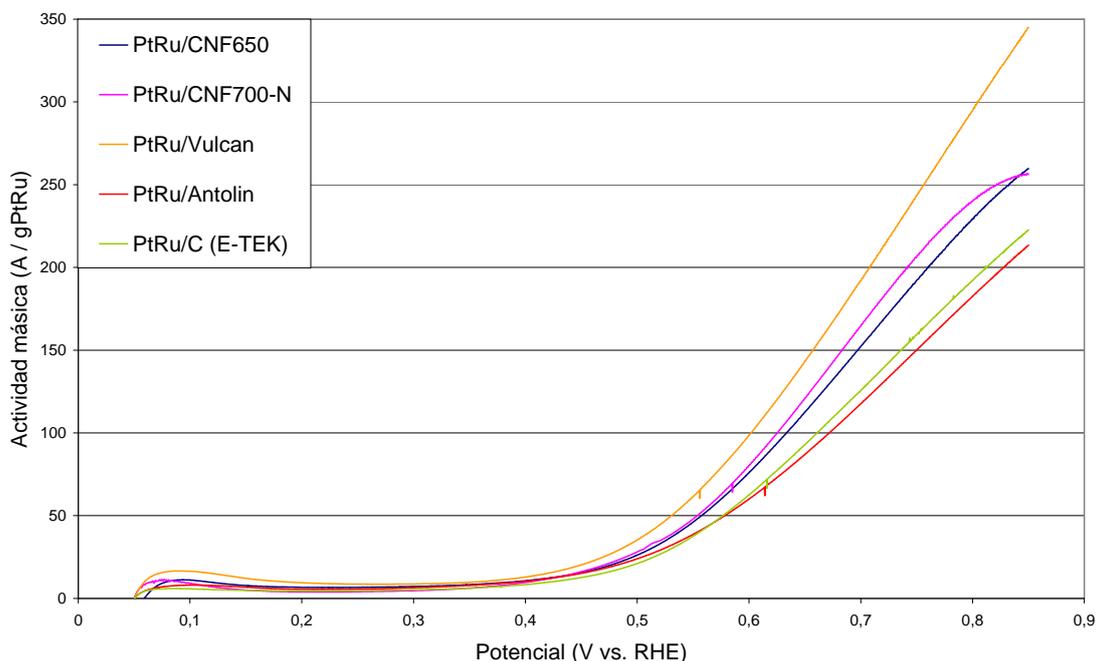


Figura 4.27 Comparación del barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de metanol, de los catalizadores soportados sobre CNFs, soportes comerciales y el catalizador comercial.

En primer lugar cabe destacar las diferencias entre los catalizadores sintetizados en este proyecto mediante el método de microemulsión. Los soportados sobre las nanofibras de carbono (CNF650, CNF700-N y Antolin) presentan una actividad inferior al soportado sobre negro de carbono comercial (Vulcan). Este negro de carbono ha sido ampliamente utilizado en los electrocatalizadores de pilas de combustible, debido al buen compromiso entre área superficial y conductividad eléctrica que presenta. No obstante, los catalizadores soportados sobre las nanofibras estudiadas en este trabajo presentan una mayor actividad catalítica que el soportado sobre nanofibras de carbono comerciales. Por otro lado, el catalizador soportado sobre Vulcan y preparado por microemulsión presenta una actividad un 50% superior al soportado sobre Vulcan pero sintetizado comercialmente por E-Tek Inc., lo cual pone de manifiesto las ventajas de utilizar el método de microemulsión para preparar este tipo de catalizadores.

En la figura 4.28 se representan los cronoamperogramas correspondientes a la oxidación de metanol a 0,5 V (vs. RHE) de los catalizadores mencionados en esta sección.

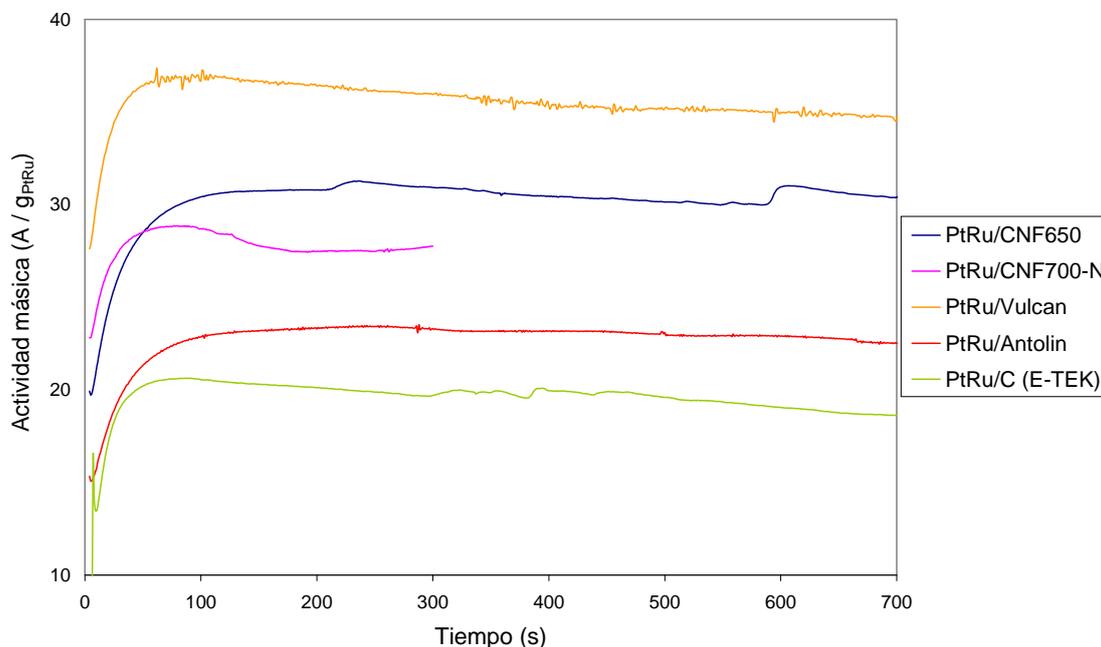


Figura 4.28 Comparación de los cronoamperogramas de los catalizadores soportados sobre CNFs, soportes comerciales y el catalizador comercial. Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

En la comparativa de la estabilidad entre los catalizadores soportados en nanofibras y negro de carbono (Vulcan), se observa que apenas hay diferencias en las pérdidas de actividad. Los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono CNF650 y CNF700-N presentan una caída de actividad másica alrededor de 1-1,5 % de su actividad inicial por cada 100 s, en comparación con los soportados sobre negro de carbono (Vulcan y E-Tek) con una caída de 1-2 % en el mismo intervalo.

4.2.3.5. Efecto de la temperatura en la actividad catalítica hacia la oxidación de metanol. Cálculo de energías de activación.

El estudio del efecto de la temperatura en la actividad catalítica se ha centrado en los catalizadores del grupo 1 y el catalizador soportado sobre negro de carbono

(Vulcan). Dicho estudio ha consistido en la caracterización electroquímica a diferentes temperaturas (entre 25 y 60°C), para la oxidación de metanol.

En la figura 4.29 se representan las voltametrías lineales (LV) de los catalizadores del grupo 1 y el catalizador soportado en Vulcan.

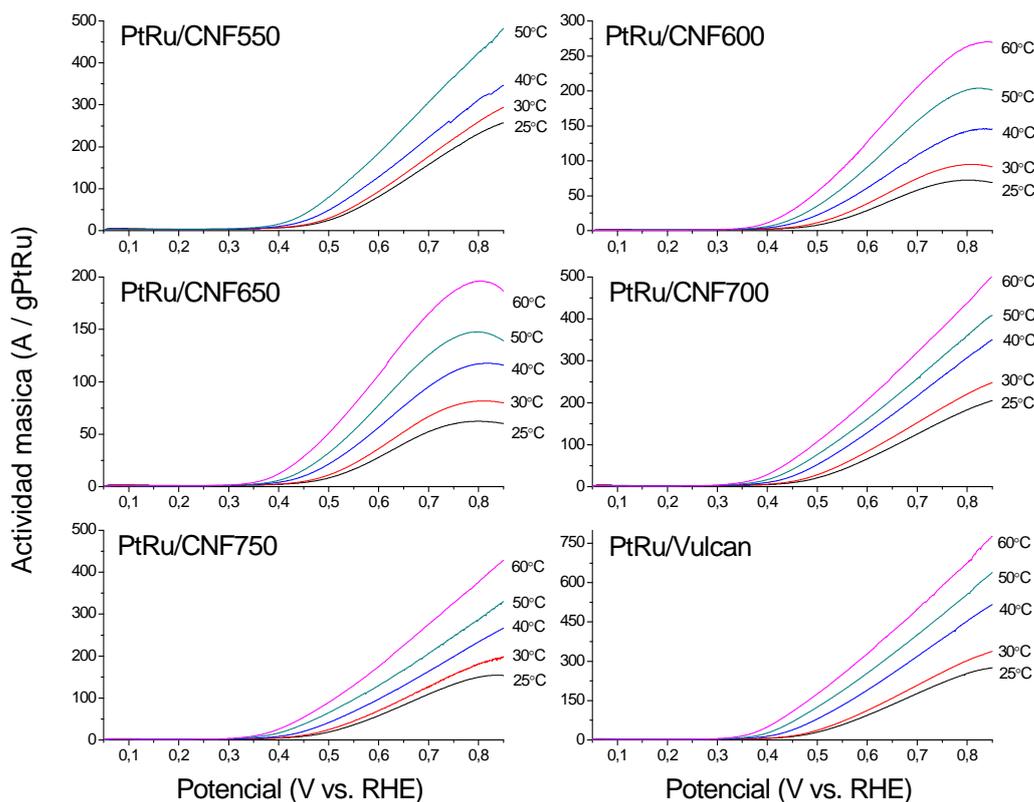


Figura 4.29 Voltametrías lineales, de la oxidación de metanol, a distintas temperaturas de los catalizadores del grupo 1 y del catalizador soportado sobre Vulcan. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE).

En las voltametrías lineales se aprecia como va aumentando la actividad catalítica conforme aumenta la temperatura del ensayo. A temperaturas por encima de la del ambiente (entre 30°C y 60 °C), el catalizador soportado sobre negro de carbono comercial (Vulcan) sigue presentando la actividad más elevada. En la figura 4.30 se representa el logaritmo de la densidad de corriente ($\log(j)$, a 0,5 V vs. RHE) frente a la inversa de la temperatura en grados Kelvin $1/T$ (K^{-1}), conocido como gráfico de Arrhenius [García, 2007].

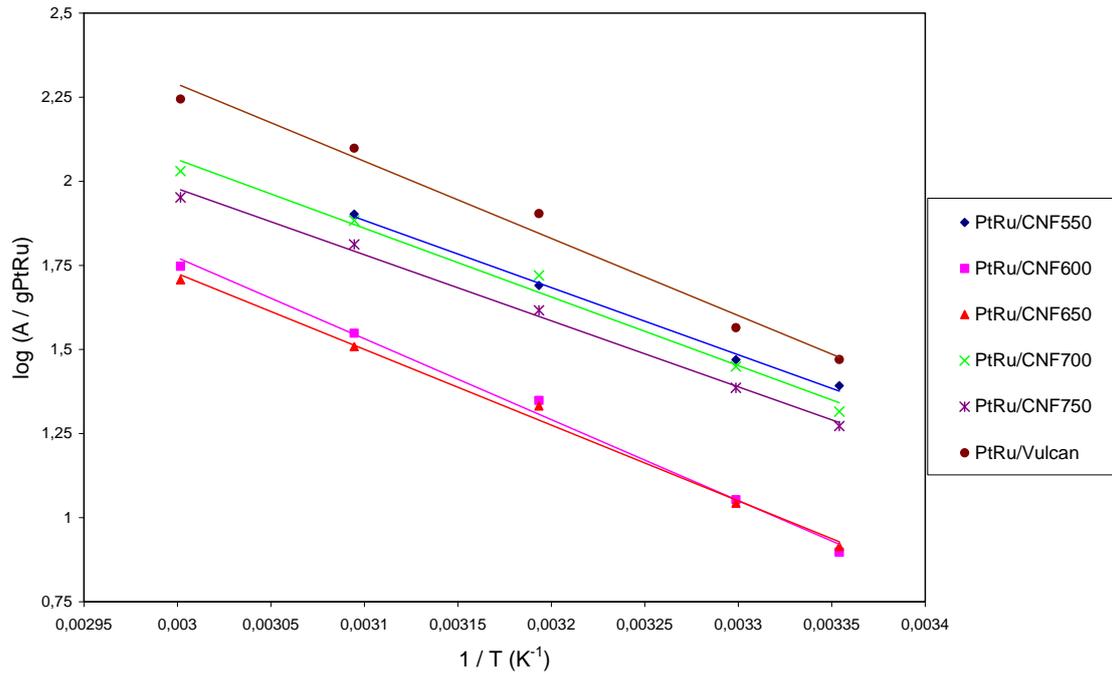


Figura 4.30 Gráfico de Arrhenius a 0,5 V vs. RHE de los catalizadores del grupo 1 y el catalizador soportado sobre Vulcan.

En la tabla 4.9 se resumen los valores de las energías de activación obtenidos a partir de las pendientes de las rectas, obtenidas del ajuste de los puntos a rectas por mínimos cuadrados. La pendiente se relaciona con la energía de activación con

$$\frac{\partial(\log(j))}{\partial(1/T)} = \frac{\Delta H^*}{2,3R}$$

donde j es la densidad de corriente en A/g_{PtRu}, ΔH^* es la energía de activación en kJ/mol y R es la constante universal de los gases ideales expresada en kJ/mol K. Se observa que para todos los catalizadores se obtienen entalpías de activación del orden de 38-46 kJ/mol (Tabla 4.9), de acuerdo con los valores reportados en bibliografía para nanopartículas soportadas sobre negros de carbono [García, 2007].

Tabla 4.9 Energías de activación de la oxidación de metanol.

Soporte	Pendiente (K ⁻¹)	Energía de activación (kJ / mol)
CNF550	-1997	38,2
CNF600	-2407	46,0
CNF650	-2252	43,1
CNF700	-2041	39,0
CNF750	-1962	37,5
Vulcan	-2293	43,9

La entalpía de activación indica la energía que se requiere para que comience una reacción química, por lo que interesa que tenga el menor valor posible. El catalizador con menor entalpía de activación es el soportado sobre CNF750, que es el soporte con mejores propiedades estructurales (mayor grado de cristalinidad y conductividad eléctrica). En ese sentido se observa una tendencia, en el caso de las CNFs, en la que aumenta la entalpía de activación al disminuir el grado de cristalinidad y la conductividad eléctrica, exceptuando el catalizador sobre CNF550 que muestra un valor relativamente bajo. El catalizador sobre Vulcan por su parte muestra una entalpía de activación intermedia. El Vulcan tiene un bajo grado de cristalinidad pero lo compensa con una conductividad eléctrica relativamente alta.

4.2.4. Oxidación de etanol

A continuación se exponen los resultados obtenidos de los experimentos realizados con etanol siguiendo la misma estructura, clasificando los catalizadores por grupos y finalmente se comparan con los soportes comerciales.

4.2.4.1. Grupo 1

En la figura 4.31 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas (CV) para la oxidación de etanol 2M en ácido sulfúrico 0,5 M de los catalizadores del grupo 1.

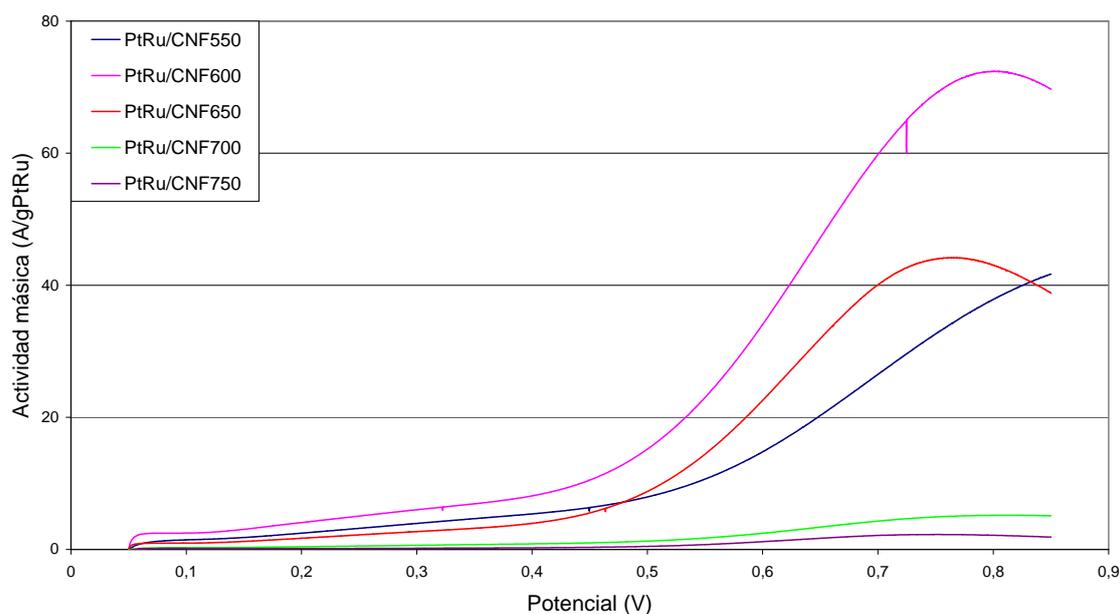


Figura 4.31 Barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de etanol, de los catalizadores del grupo 1. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE), 25°C.

El catalizador con mayor actividad catalítica, PtRu/CNF600, presenta una gran diferencia respecto a los otros catalizadores. La tendencia es que aumenta la actividad al aumentar la temperatura de síntesis de la nanofibra de 550°C a 600°C y después disminuye hasta el punto que los catalizadores con CNF700 y CNF750 apenas presentan densidad de corriente. Estas dos nanofibras son las que tienen mayor grado de cristalinidad y peores propiedades texturales (menor área superficial y menor volumen de poro). Al contrario de lo que ocurre para la oxidación de metanol, los catalizadores que ofrecen mayor actividad catalítica son los soportados sobre nanofibras sintetizadas a bajas temperaturas.

En resumen, propiedades como el volumen de poro y el área superficial específica son más importantes que el grado de ordenamiento cristalino de las nanofibras para obtener altas actividades en la electro-oxidación de etanol.

En la figura 4.32 se representan las cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 1.

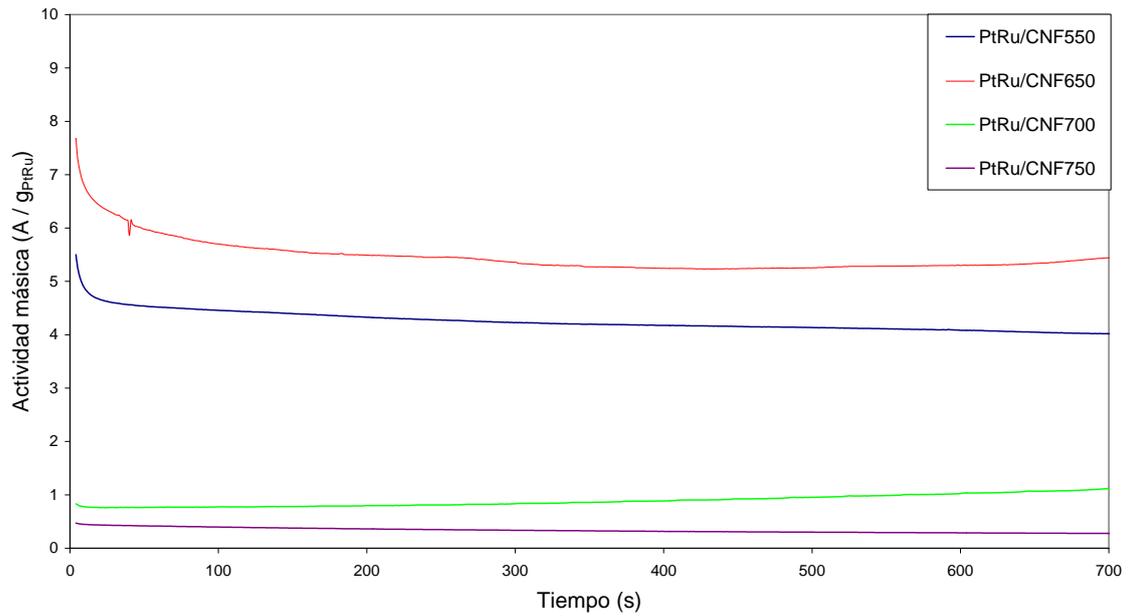


Figura 4.32 Cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 1. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al tiempo (s). Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

Todos los catalizadores sometidos a este experimento se muestran bastante estables y sin grandes diferencias entre ellos, con una pérdida de actividad del orden de 2-3 % por cada 100 s.

4.2.4.2. Grupo 2

En la figura 4.33 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas (CV) de los catalizadores del grupo 2.

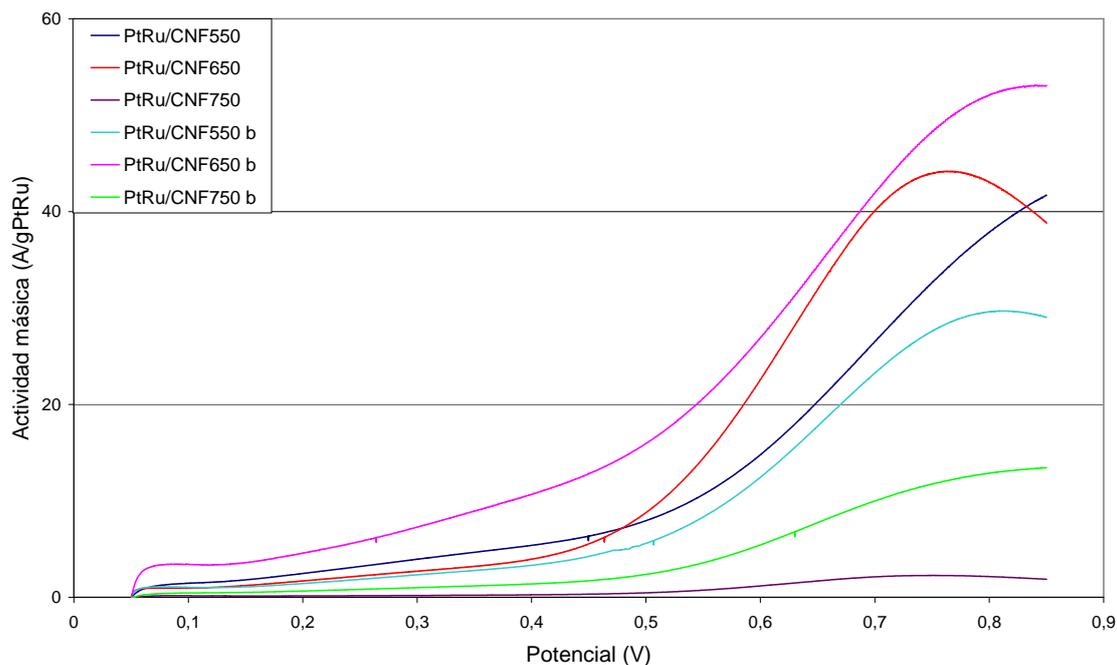


Figura 4.33 Barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de etanol, de los catalizadores del grupo 2. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE).

Se puede observar en la figura 4.33 que mientras que para las CNF sintetizadas a $550^{\circ}C$, una mayor velocidad espacial (es decir, mejores propiedades texturales) hace disminuir la actividad catalítica, para las nanofibras sintetizadas a mayores temperaturas, 650 y $750^{\circ}C$, ocurre lo contrario y aumenta la actividad al incrementar la velocidad espacial durante la síntesis de la CNF.

En la figura 4.34 se representan las cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 2.

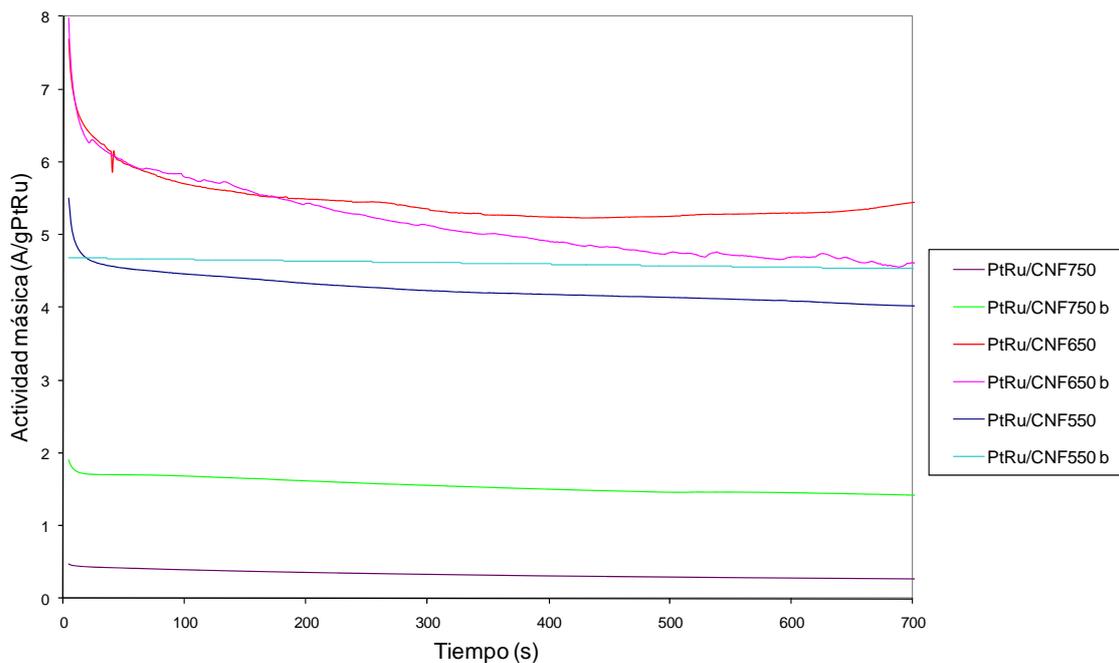


Figura 4.34 Cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 2. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al tiempo (s). Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

La disminución de la actividad catalítica hacia la oxidación de etanol con el tiempo de cada pareja de catalizadores no muestran mucha diferencia entre sí.

4.2.4.3. Grupo 3

En la figura 4.35 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas (CV) de los catalizadores del grupo 3.

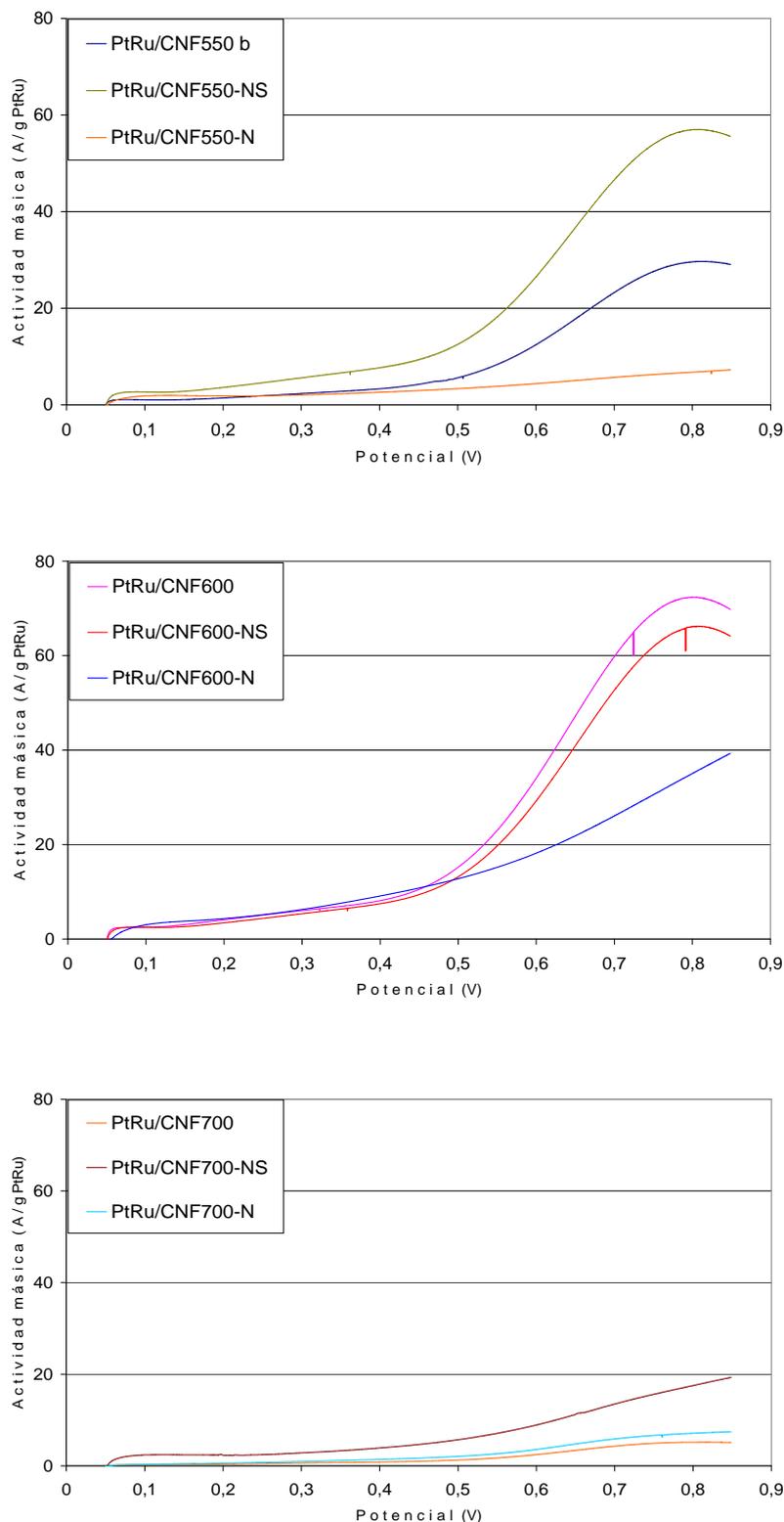
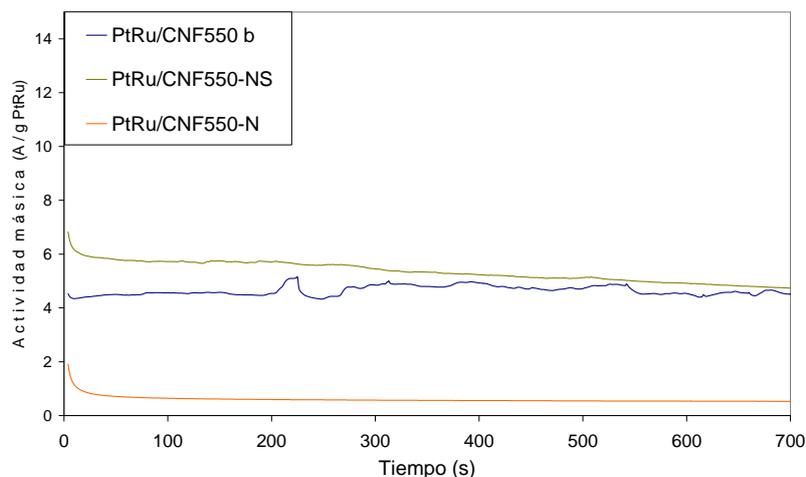


Figura 4.35 Barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de etanol, de los catalizadores del grupo 3. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al potencial (V vs. RHE). De arriba hacia abajo CNFs550, CNFs600 y CNFs700 sin tratar y funcionalizadas.

En la gráfica de las nanofibras sintetizadas a 550°C se puede ver que el tratamiento NS multiplica por dos la actividad catalítica respecto a la nanofibra sin tratar, mientras que el tratamiento N disminuye la actividad. Para las nanofibras sintetizadas a 600°C, los dos tratamientos presentan actividades inferiores que la nanofibra sin tratar obteniéndose con el tratamiento NS una actividad sólo un poco inferior. En el caso de las nanofibras sintetizadas a 700°C, se consigue mejorar la actividad con los dos tratamientos, sobretodo con NS aunque las actividades alcanzadas quedan lejos de las obtenidas con CNF600 y CNF600-NS.

Se podría concluir que el tratamiento NS (mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico) da mejores resultados que el tratamiento N (ácido nítrico), puesto que en dos casos aumenta la actividad y en el otro apenas baja la actividad catalítica. El tratamiento N disminuye la actividad de los catalizadores respecto al soporte sin tratar, y sólo mejora el catalizador con CNF700.

En la figura 4.36 se representan las cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 3.



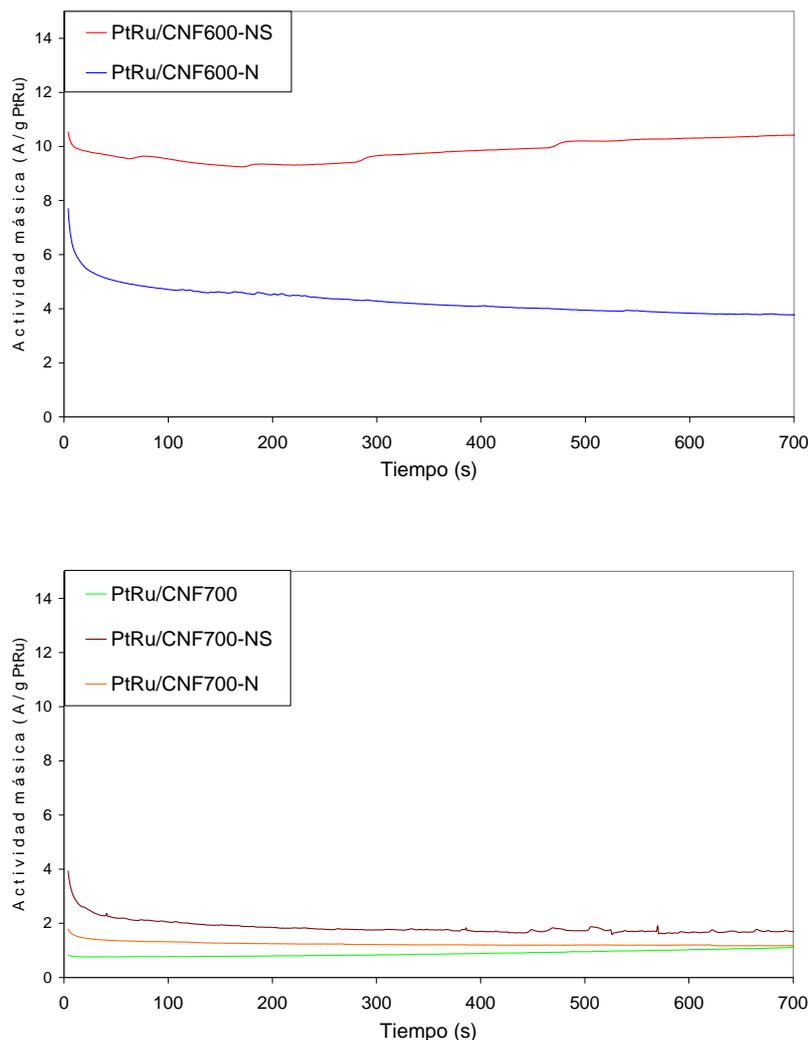


Figura 4.36 Cronoamperometrías de los catalizadores del grupo 3. Se representa la actividad másica (A/g_{PtRu}) frente al tiempo (s). De arriba hacia abajo CNFs550, CNFs600 y CNFs700 sin tratar y funcionalizadas. Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

Al igual que en cronoamperogramas representados anteriormente, la conclusión que se puede extraer es que no se observa un catalizador que tenga mayores pérdidas de actividad que otros.

4.2.4.4. *Comparación con soportes comerciales*

En este apartado se comparan una selección de los catalizadores soportados sobre CNFs que presentan mayores actividades catalíticas para la oxidación de etanol (CNF600 y CNF600-NS) y los catalizadores preparados con soportes comerciales (Vulcan y Antolin).

En la figura 4.37 se representan los barridos anódicos de las voltametrías cíclicas de los catalizadores citados.

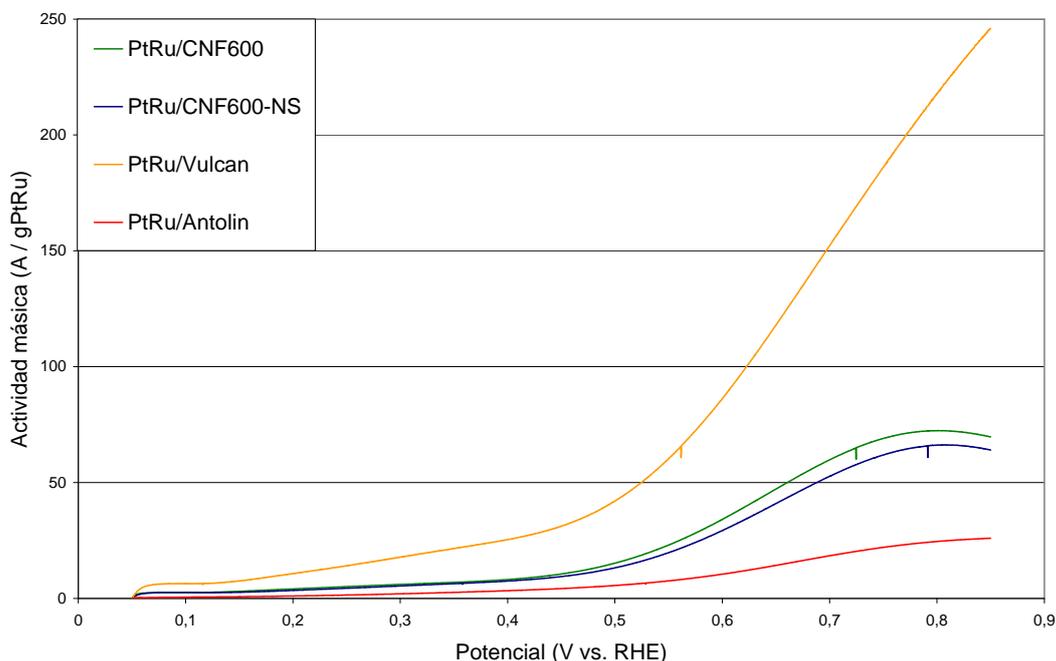


Figura 4.37 Comparación del barrido anódico de las voltametrías cíclicas, de la oxidación de etanol, de los catalizadores soportados sobre CNFs y soportes comerciales.

De forma análoga a lo ya discutido sobre la oxidación de metanol, el catalizador soportado sobre Vulcan es mucho más activo que el resto de catalizadores hacia la oxidación de etanol. Por otro lado, los catalizadores soportados sobre CNFs presentan el doble de actividad que el que presenta la nanofibra comercial (Antolin).

En la figura 4.38 se aprecia como el catalizador soportado sobre el negro de carbono comercial (Vulcan) tiene una menor pérdida relativa de actividad (1,5% cada 100s) catalítica hacia la oxidación de etanol que los catalizadores soportados sobre CNFs, por ejemplo Antolin pierde un 3% cada 100s.

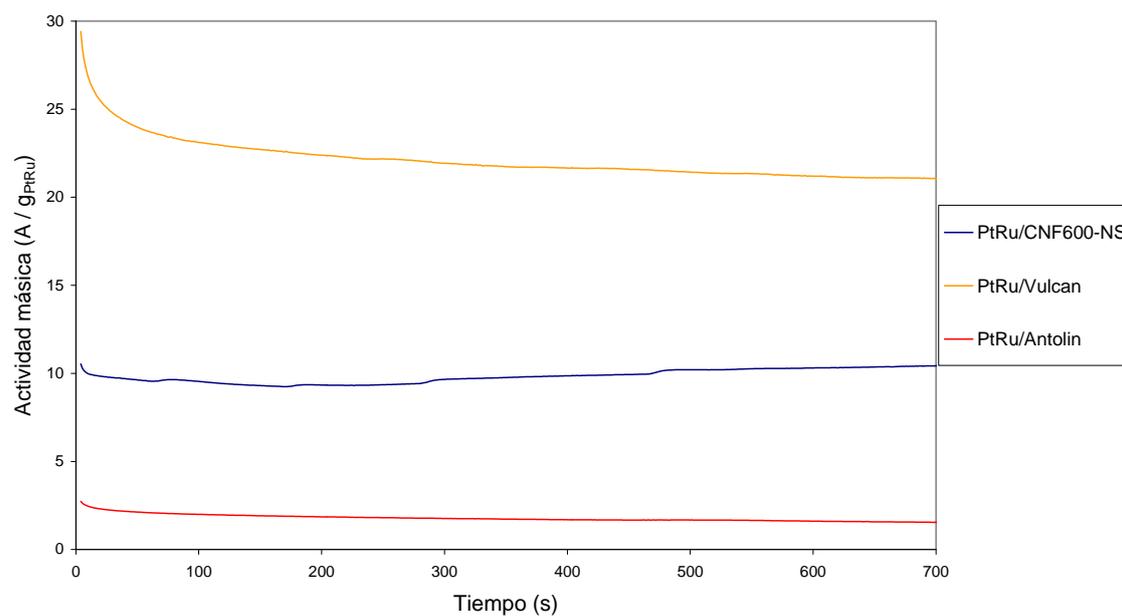


Figura 4.38 Comparación de los cronoamperogramas de los catalizadores soportados sobre CNFs y soportes comerciales. Ensayos realizados a potencial constante de 0,5V (vs. RHE) y a temperatura ambiente.

5. Conclusiones

5. CONCLUSIONES

El modelo de la sociedad actual está basado en la disponibilidad de energía barata y abundante. El progresivo agotamiento de los combustibles fósiles unido a los problemas medioambientales derivados de su consumo obligan a la búsqueda de nuevas fuentes energéticas y a hacer un uso más eficiente de los recursos del planeta para poder cubrir la creciente demanda. Ante esta situación las energías renovables deben ser las protagonistas a medio y largo plazo.

En este contexto, aparecen las pilas de combustible como sustituto de los sistemas actuales de producción y conversión de energía. Dentro de los tipos de pilas de combustible existentes, las de membrana de intercambio de protones (PEMFC) son las que presentan las mayores ventajas en aplicaciones portátiles y de transporte, debido entre otras cuestiones, a su diseño compacto y su capacidad de trabajar a bajas temperaturas. Sin embargo, todavía es una tecnología económicamente inviable a gran escala debido a la necesidad de usar componentes de elevado coste como los electrocatalizadores basados en platino o la membrana polimérica (Nafion[®]), utilizada como electrolito.

En respuesta a estos factores que condicionan su implantación, principalmente económicos, las investigaciones se dirigen hacia la reducción de costes de producción de los componentes y mejorar los rendimientos. Una de las posibilidades que se está investigando es la sustitución del soporte catalítico, basado en carbono, por nuevos soportes catalíticos que permitan conseguir una mayor dispersión de la fase activa del catalizador, consiguiendo así una mayor eficiencia con la menor cantidad posible de platino, con la consiguiente reducción del coste. También están en estudio diferentes métodos de preparación de los electrocatalizadores, con el objetivo de obtener productos más homogéneos y reproducibles a escala industrial.

En el presente proyecto se ha llevado a cabo un estudio del efecto de diversas propiedades de las nanofibras de carbono (CNFs), utilizadas como soporte catalítico de electrocatalizadores PtRu, sobre la actividad y estabilidad catalítica para las reacciones de oxidación de monóxido de carbono y de alcoholes (metanol y etanol) en pilas de combustible de alcohol directo (DAFC). Para ello se prepararon en primer lugar los

electrocatalizadores soportados sobre CNFs utilizando el método de microemulsión. Los catalizadores presentaron tamaños de cristal de la aleación PtRu dentro del intervalo de tamaños óptimos para su aplicación en DAFC (1,5-2,5 nm), además de un elevado grado de aleación y un rendimiento de la deposición sobre el soporte cercano al 100%.

Posteriormente se optimizaron las condiciones de determinación de la actividad catalítica en una semicelda electroquímica, para lo que se prepararon tintas que se componen del electrocatalizador objeto de estudio, el ionómero (Nafion[®]) y agua o agua-etanol como dispersante. Se observó que el dispersante y la composición de la tinta son fundamentales para obtener una buena repetitividad y una elevada eficiencia en la caracterización electroquímica en términos de área electroactiva.

Los resultados se clasificaron en grupos según las características de los soportes. Básicamente se analizaron tres aspectos: la influencia de las propiedades de las nanofibras de carbono con distintas propiedades (mayor desarrollo textural o mayor grado de ordenamiento), la influencia de la química superficial de dichas nanofibras de carbono (tratadas mediante oxidación con ácidos fuertes) y la comparación con materiales comercialmente disponibles.

La oxidación de monóxido de carbono se estudió para el análisis de la tolerancia de los catalizadores a su presencia y para el cálculo del área superficial electroactiva (ECSA). Atendiendo a los resultados se concluye que las diferencias en la tolerancia al CO entre los soportes estudiados son relativamente pequeñas, del orden de 10-60 mV, excepto para dos nanofibras funcionalizadas donde la funcionalización afecta negativamente con un aumento de 80-100 mV en la oxidación del CO.

En cuanto a la oxidación de metanol, se observa que las mayores actividades másicas (A/g_{PtRu}) corresponden a los soportes obtenidos a temperaturas medias-altas (CNF650 y CNF700) y baja velocidad espacial. Estos son los soportes que combinan un alto grado de cristalinidad con áreas superficiales de soporte intermedias, lo que lleva a una situación de compromiso entre una elevada actividad específica (A/m^2_{PtRu}) que se logra con una buena interacción metal-soporte gracias a un alto grado de cristalinidad del carbono, y una elevada área superficial, indicativo de una buena dispersión y distribución de las nanopartículas. La funcionalización de las CNFs afecta de manera diversa a la actividad catalítica respecto a la CNF sin tratar, el tratamiento consistente

en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico conlleva un incremento de la actividad en el catalizador soportado sobre la CNF550, de elevada área superficial pero baja cristalinidad, mientras que este mismo tratamiento reduce la actividad del catalizador soportado sobre la CNF700 de alto grado de cristalinidad y baja área superficial. La estabilidad de los catalizadores es similar entre ellos, que pierden en torno a un 5-15% durante los diez primeros minutos, siendo los soportados en CNFs sintetizadas a menores temperaturas los que más actividad pierden. En comparación con los soportes comerciales las diferencias de pérdida de actividad son muy pequeñas.

Respecto a la oxidación de etanol las mejores actividades se obtuvieron con los soportes obtenidos a bajas temperaturas (CNF600) y alta velocidad espacial, al contrario de lo que ocurría para la oxidación de metanol. Según esto, parece que para la oxidación de etanol, una estructura porosa con mayor volumen de poro y área superficial favorece la actividad, a pesar de sus peores propiedades cristalinas. Tan sólo la funcionalización con el tratamiento consistente en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico conlleva un ligero incremento de la actividad en el catalizador soportado sobre la CNF de mejores propiedades texturales. La estabilidad de los catalizadores muestran algunas diferencias entre ellos y se observa una mayor pérdida de actividad en comparación con la oxidación de metanol. Las pérdidas de actividad varían entre un 5 y un 20% durante los diez primeros minutos según sea el soporte. En comparación con los soportes comerciales las pérdidas son similares a la nanofibra Antolin, mientras que el Vulcan muestra buenos resultados con alrededor de un 10% de pérdida de actividad en los primeros diez minutos.

En resumen, la funcionalización de las CNFs utilizadas como soporte no representa una ventaja en términos de actividad catalítica, pero sí es importante seleccionar las propiedades adecuadas de las CNFs para obtener una actividad óptima. Los catalizadores preparados por el método de microemulsión sobre CNFs muestran actividades inferiores que el catalizador soportado sobre negro de carbono (Vulcan) preparado por el mismo método, tanto para la oxidación de metanol como de etanol. Sin embargo, los mejores catalizadores soportados sobre CNFs sintetizadas en el Instituto de Carboquímica muestran mayores actividades (15-20% superiores), para la oxidación de metanol, que el catalizador comercial (también soportado sobre Vulcan) por lo que el método de microemulsión mejora la actividad catalítica del catalizador comercial (E-

TEK). Además, algunos catalizadores soportados sobre las CNFs sintetizadas en el Instituto de Carboquímica muestran mayores actividades, tanto para la oxidación de metanol como de etanol, que el catalizador preparado por el mismo método y que utiliza como soporte una CNF comercial (Antolin). Por último, la estabilidad de los catalizadores analizados es buena, siendo ligeramente mejor en los catalizadores que están soportados sobre CNFs sintetizadas en el Instituto de Carboquímica en comparación con los correspondientes a los materiales comerciales.

6. Bibliografía

6. BIBLIOGRAFÍA

- Antolini E., Platinum Alloys as Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. Capítulo 6 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: From Fundamentals to Applications". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Antolini E., Colmati F., Gonzalez E.R., Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalyst. *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 398-404
- Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V., DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V., Direct Methanol Fuel Cells. Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60876-865-3 (2010) New York.
- Bagkar N.C., Chen H.M., Parab H., Liu R.-S., Nanostructured Electrocatalyst Synthesis: Fundamental and Methods. Capítulo 2 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: From Fundamentals to Applications". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J.E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K., and Iwashita N., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation." *Chemical Reviews*, and 107, 10, (2007) 3904-3951
- Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U., Fuel cells – Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1(2001) 5-39
- De Jong K.P., Geus J.W., Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalytic Reviews – Science Engineering*, 42 (2000) 481-510
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S, Boutonnet M., Preparation of catalyst from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219

- García G., Baglio V., Stassi A., Pastor E., Antonucci V., Aricò A.S., Investigation of Pt-Ru nanoparticle catalyst for low temperature methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 1229-1238
- Gasteiger H.A., Markovic N., Ross P.N., Cairns E.J., Methanol Electrooxidation on well-characterized Pt-Ru Alloys. *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 12020-12029
- Green C.L., Kucernak A., Determination of the platinum and ruthenium surface areas in Platinum-Ruthenium alloy electrocatalyst by underpotential deposition of copper. I. Unsupported catalyst. *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1036-1047
- Hoogers G., Fuel cell technology handbook. CRC Press, ISBN: 0-8493-0877-1 (2003)
- Jiang J., Yi B., Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen I sulfuric acid solution. *Journal of Electrochemical Chemistry*, 577 (2005) 107-115
- Lázaro M.J., Sebastián D., Suelves I., Moliner R., Carbon nanofiber growth optimization for their use as electrocatalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 9 N° 7 (2009) 4353-4359
- Lee K., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P., Progress in the synthesis of carbon nanotube -and nanofiber- supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36 N° 5 (2006) 507-522
- Li Q., He R., Gao J.-A., Jensen J.O., Bjerrum N.J., The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 150 N°12 (2003) A1599-A1605
- Parsons R., Van der Noot T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257 (1988) 9-45
- Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L., Comparison of high surface Pt/C catalyst by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 13-19
- Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Low cost electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochemical society* vol. 144 N° 11 (1997) 3845-3857

- Sarma L.S., Taufany F., Hwang B.-J., *Electrocatalyst Characterization and Activity Validation – Fundamentals and Methods*. Capítulo 3 de “*Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: From Fundamentals to Applications*”. Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Serp P., Corrias M., Kalck P., *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337-358
- Serp P., Figueiredo J.L., *Carbon materials for catalysis*. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Sharon L.Blair, Wai Lung (Simon) Law, *Electrocatalysis in other Direct Liquid fuel cells*. Capítulo 14 de “*Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*”. Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Solla-Gullón J., *Caracterización y comportamiento electroquímico de partículas metálicas preparadas en microemulsión*. Tesis, (2003) Universidad de Alicante.