

**DESARROLLO DE  
ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS  
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE  
ETANOL DIRECTO**

*Ing. Qca. María Florencia Azcoaga Chort*





I N C A P E



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis para la obtención del grado académico de: Doctora en  
Ingeniería Química

**DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES  
ANÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE  
DE ETANOL DIRECTO**

Ing. Qca. María Florencia Azcoaga Chort

Directora: Dra. Natalia S. Veizaga

Co-Directora: Dra. Virginia I. Rodríguez

Jurado evaluador:

Dr. Mariano M. Bruno

Dr. José L. Fernández

Dr. Esteban A. Franceschini

**Año 2025**



## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi país, Argentina, tierra que me lo ha dado todo. Al hermoso Litoral, que me vio nacer y crecer, hogar del majestuoso río Paraná y de los vastos humedales, ricos en fauna y flora. Algunas de sus especies autóctonas sirvieron como fuente de inspiración para la portada y las carátulas de esta Tesis.

A la Universidad Nacional del Litoral y a la Facultad de Ingeniería Química por permitirme no solo formarme con una calidad de excelencia sino también por atravesarme y cobijarme. Tengo mucha suerte de pertenecer a esta casa de estudios.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por otorgarme la beca gracias a la cual este doctorado fue posible.

Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica por brindarme la infraestructura y recursos para poder llevar adelante las experiencias requeridas a lo largo de esta Tesis.

A mis directoras, Nati y Vic, no solo por siempre darme la posibilidad de crecer académicamente y transmitirme sus conocimientos sino también por muchas veces haber sido oídos y palabras de aliento a lo largo de este doctorado. Gracias!

A mis compañeros de los laboratorios 1, 2 y 3 de INCAPE por los momentos compartidos, sin dudas los llevo conmigo siempre.

Un especial agradecimiento a la Dra. Sonia Bocanegra y al Dr. Sergio de Miguel por su apoyo y cariño dentro y fuera del laboratorio.

Al Dr. Gonzalo Garcia de la Universidad de La Laguna por darme la oportunidad de utilizar una celda prototipo en su laboratorio y también por su paciencia, buena onda y calidez en el tiempo compartido por aquellas tierras españolas. A la Dra. Elena Pastor por su buena predisposición en el tiempo compartido en los laboratorios de La Laguna.

A la Dra. Lucia Toscani del Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas por su paciencia y buena predisposición para realizar las medidas de conductividad eléctrica.

A los Dres. Pio Aguirre e Ignacio Schmidhalter por su buena predisposición a trabajar en conjunto y ayudarme con la puesta en marcha de la celda prototipo en el laboratorio 3.

Mi más sincero agradecimiento a José y Fernando del taller de vidrioplastía, sin su trabajo artesanal, rápido y de calidad esta Tesis jamás hubiera llegado a buen puerto.

A los chicos del taller mecánico de INCAPE: Claudio, Diego y Pablo, por siempre estar dispuestos a ayudarme. Sea para cambiar un tubo de gas o para arreglar un horno, los chicos siempre estuvieron al pie del cañón.

A Maricel Sánchez por su buena onda y predisposición siempre!

A Carlos Di Gregorio por su paciencia, buena predisposición y ayuda para contestar a cada una de mis preguntas.

A mis amigos y compañeros en este camino que fue el doctorado, Carlos, Sandrita, Maxi, Jhonny, Gabo, Marce, Lina, Misa, Cris, Joel, Laurita, Nico, Jorge, Yoha, Omar, Cata, Yelis, May, Ana Pau, Di, Ramo, Martín, Ane y Lu! Y también aquellos que comenzaron pero después decidieron tomar otro rumbo, Diego y Pedro! Gracias por las risas y las cervezas, fueron alegría y paz cuando veía el camino muy sinuoso.

Un especial agradecimiento a Gustavo Ramos, mi gran amigo y coequiper en el laboratorio! Gracias por tantas risas y catarsis, mis días en el laboratorio siempre fueron divertidos porque Gus estaba ahí! Por muchos más chismes, memes y cervecitas!

A mi gran amiga Fer Zoppas, por todas las juntadas, palabras de aliento y abrazos en este camino! Por tu alegría y baile contagiosos! Sin dudas mis días son más felices después de una birrita con vos, Fer!

A mi amigo y profe, Guille Gamboa! Todas esas declinaciones en alemán son divertidas gracias a nuestras clases llenas de risas y anécdotas! Gracias por cada juntada y palabra de aliento, en nuestras clases encontré mi cable a tierra!

A mis amigas queridas, Edna y Jose! Desde Matemáticas y Mecánica de Fluidos, pasando por el “alto resalto” y hasta el infinito! Gracias por tantas charlas y catarsis!

A Anto Loiacono, mi amiga más cordobesa y más buena onda del mundo, por su alegría contagiosa en los momentos más complicados! Gracias por haber sido “hogar” en aquellas tierras españolas lejanas!

A mis amigos de la FIQ, que haría sin ellos! Inu, Ari, Agu, Dami, Rami, Rocco, Mauri, Maxi, Facu, Jere y Jo, nuestras juntadas son una caricia al corazón. La vida es más sencilla después de reírme un rato con ustedes! Por muchos más asaditos en Vera, na zdravi!

A mis amigas, Emi, Ceci y Juli, por siempre estar ahí. Aunque el tiempo nos pase, yo sé que siempre las tengo a mi lado para apoyarme en cualquier cosa que emprenda!

Al entrañable equipo de vóley del CONICET, mis sábados no hubieran sido lo mismo sin nuestros entrenamientos, pelotazos, risas y birras! Muchas veces fueron alegría y diversión cuando solo veía las cosas oscuras.

A mi abuelita Susana, mis tíos Pablin, Fede, Jorge, Juanjo, Fer, Mati y Beto; tías Gabi, Marce, Sandrita, Vero, Pao, Luisi, Andre y Pato; y primos Nati, Sofi, Fran, Agu, Sofi, Piqui, Agus, Aini, Juani, Ferchi, Gius, Palo, Faus, Emi, Feli, Cami, Facu, Santi, Denu, Cata, Juan y Euge. Por estar siempre con una palabra de aliento o un abrazo y por muchas veces comprender mis ausencias.

A mis pilares fundamentales, quienes me han dado todo en la vida: mis papás, Mariela y Raúl, y mi gran maestro y hermano, Gonzalo. Todo lo que soy y lo que he logrado es gracias a ellos que eternamente me han brindado no solo las oportunidades sino su inmenso y desinteresado amor. No me alcanzan las palabras, ni la vida, para agradecerles! Este logro también es de ustedes!

A mi gran compañero en esta aventura que es la vida, Alejo. Gracias por ser mi sostén diario, por la pequeña y hermosa familia que tenemos junto a Valki e Ikki, por acompañarme en casa risa y en cada llanto también, por tu amor tan grande, tan lindo y tan libre! También agradezco a mi suegra, Ligia, por su gran cariño! Sin dudas te siento muy cerca a pesar de la distancia que nos separa!

Por último, a quienes se han adelantado y ya no están conmigo físicamente. A mi amiga Agustina Dalla Fontana, te encuentro en cada Stout que tomo y en cada risa estruendosa con las chicas! A mi Nonno, siempre estás presente en cada uno de mis logros! A mi tío Tito, estás presente en cada juntada donde las risas abundan! A mi primo Igna, te fuiste muy pronto, pero sé que estarías muy orgulloso de mi! A mi abuela Bebé, sos parte de mi alma desde y para siempre! A mi tío Lalo, te fuiste demasiado pronto, te extraño mucho, pero sé que estás con nosotros en cada paso que damos como siempre!



# ÍNDICE.



*Tero*



RESUMEN	1
ABSTRACT	3

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.**

1.1.	Celdas de combustible, contexto histórico y fundamento teórico	7
1.2.	Termodinámica de las celdas de combustible	9
1.3.	Tipos de celdas de combustible	11
1.3.1.	Celdas de combustible alcalinas	12
1.3.2.	Celdas de combustible de ácido fosfórico	13
1.3.3.	Celdas de combustible de carbonatos fundidos	14
1.3.4.	Celdas de combustible de óxido sólido	15
1.3.5.	Celdas de combustible de electrolito polimérico	16
1.4.	Celdas de combustible de etanol directo	18
1.5.	Electrocatalizadores anódicos en las DEFC	23
1.5.1.	Soportes	27
1.5.1.1.	Carbón mesoporoso	28
1.5.1.2.	Carbón activado a partir de cáscara de arroz	32
1.5.1.3.	Polianilina carbonizada	36
1.5.1.4.	Funcionalización de los materiales carbonosos	41
1.5.2.	Promotor utilizado, Renio	45
1.6.	Antecedentes	47
1.7.	Objetivos	49
1.8.	Referencias	50

## **CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE SOPORTES. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

2.1. Introducción	65
2.2. Síntesis de los soportes utilizados	67
2.2.1. Carbón mesoporoso	67
2.2.2. Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal	68
2.2.3. Polianilina carbonizada	69
2.2.4. Polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple y posteriormente carbonizada	70
2.2.5. Funcionalización química de los soportes	72
2.3. Métodos de preparación de catalizadores	76
2.3.1. Método de reducción en fase líquida utilizando etilenglicol como agente reductor o método de poliol	76
2.3.2. Método de impregnación convencional con posterior reducción en flujo de hidrógeno	77
2.4. Técnicas de caracterización utilizadas para el soporte	78
2.4.1. Análisis para la determinación de la composición de los soportes	78
2.4.1.1. Análisis proximal: determinación de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo	79
2.4.1.2. Fluorescencia de rayos X	80
2.4.1.3. Análisis elemental: determinación del contenido de C, H, O y N	81
2.4.2. Conductividad eléctrica	81
2.4.3. Determinación de propiedades texturales	83
2.4.4. Termogravimetría y análisis térmico diferencial	90
2.4.5. Difracción de rayos X	91
2.4.6. Mediciones a temperatura programada	93
2.4.6.1. Reducción a temperatura programada	93
2.4.6.2. Desorción a temperatura programada	95

2.5.	Técnicas de caracterización para los catalizadores	96
2.5.1.	Quimisorción de hidrógeno	96
2.5.2.	Reacción test de hidrogenación de benceno	98
2.5.3.	Difracción de rayos X	100
2.5.4.	Reducción a temperatura programada	101
2.5.5.	Microscopía electrónica de transmisión	101
2.5.6.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	102
2.5.7.	Mediciones electroquímicas	104
2.5.7.1.	Voltametría cíclica	105
2.5.7.2.	Stripping de CO	107
2.5.7.3.	Cronoamperometría	110
2.5.8.	Mediciones en celda prototipo de etanol directo	110
2.5.8.1.	Hidratación de membranas de Nafion® 117	111
2.5.8.2.	Realización de capas difusora y catalítica	112
2.5.8.3.	Ensamblaje membrana-electrodo y armado de la celda prototipo	114
2.5.8.4.	Realización de las mediciones en la DEFC prototipo	116
2.6.	Referencias	117

## **CAPÍTULO 3. CARBÓN MESOPOROSO.**

3.1.	Introducción	125
3.2.	Caracterización del soporte	125
3.2.1.	Conductividad eléctrica	126
3.2.2.	Determinación de propiedades texturales	128
3.2.3.	Termogravimetría y análisis térmico diferencial	131
3.2.4.	Difracción de rayos X	133
3.2.5.	Desorción a temperatura programada	134

3.2.6.	Reducción a temperatura programada	136
3.3.	Caracterización de los catalizadores mono y bimetálicos	138
3.3.1.	Quimisorción de hidrógeno	139
3.3.2.	Reacción test de hidrogenación de benceno	141
3.3.3.	Reducción a temperatura programada	143
3.3.4.	Difracción de rayos X	145
3.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión	148
3.3.6.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	151
3.3.7.	Voltametría cíclica	153
3.3.8.	Stripping de CO	157
3.3.9.	Cronoamperometría	163
3.4.	Mediciones en DEFC prototipo	164
3.5.	Conclusiones	171
3.6.	Referencias	173

## **CAPÍTULO 4. CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ.**

4.1.	Introducción	181
4.2.	Caracterización del soporte	182
4.2.1.	Análisis elemental: determinación del contenido de C, H, O y N	182
4.2.2.	Análisis proximal: determinación de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo	182
4.2.3.	Fluorescencia de rayos X	183
4.2.4.	Conductividad eléctrica	183
4.2.5.	Determinación de propiedades texturales	185
4.2.6.	Termogravimetría y análisis térmico diferencial	188
4.2.7.	Difracción de rayos X	190

4.2.8.	Desorción a temperatura programada	192
4.2.9.	Reducción a temperatura programada	193
4.3.	Caracterización de los catalizadores mono y bimetálicos	194
4.3.1.	Quimisorción de hidrógeno	195
4.3.2.	Reacción test de hidrogenación de benceno	197
4.3.3.	Reducción a temperatura programada	199
4.3.4.	Difracción de rayos X	201
4.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión	204
4.3.6.	Voltametría cíclica	206
4.3.7.	Stripping de CO	210
4.3.8.	Cronoamperometría	213
4.4.	Mediciones en DEFC prototipo	215
4.5.	Conclusiones	219
4.6.	Referencias	222

## **CAPÍTULO 5. POLIANILINA CARBONIZADA.**

5.1.	Introducción	229
5.2.	Caracterización del soporte	230
5.2.1.	Conductividad eléctrica	233
5.2.2.	Determinación de propiedades texturales	234
5.2.3.	Termogravimetría y análisis térmico diferencial	237
5.2.4.	Difracción de rayos X	239
5.2.5.	Desorción a temperatura programada	241
5.2.6.	Reducción a temperatura programada	242
5.3.	Caracterización de los catalizadores mono y bimetálicos	243
5.3.1.	Quimisorción de hidrógeno	243

5.3.2.	Reacción test de hidrogenación de benceno	245
5.3.3.	Reducción a temperatura programada	246
5.3.4.	Difracción de rayos X	247
5.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión	249
5.3.6.	Voltametría cíclica	251
5.3.7.	Stripping de CO	254
5.3.8.	Cronoamperometría	257
5.4.	Mediciones en DEFC prototipo	258
5.5.	Conclusiones	263
5.6.	Referencias	265

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS.**

6.1.	Conclusiones generales	273
6.2.	Trabajos futuros	280

## Resumen

Con el objetivo de optimizar el funcionamiento de las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs), se han investigado diversos materiales para ser utilizados como soporte de los catalizadores anódicos y diferentes metales que actúen como sitios activos para que se produzca la reacción de oxidación. Los soportes más empleados son aquellos basados en carbones debido a sus características estructurales, químicas y electrónicas. Por otra parte, se ha demostrado que los electrocatalizadores deben presentar una alta capacidad deshidrogenante, de manera que el platino (Pt) aparece como la mejor alternativa. Sin embargo, éste se envenena muy fácilmente con el CO (intermediario de reacción) por lo que se busca complementar al Pt con un segundo metal. Se ha encontrado que el renio (Re) es un promotor propicio para la ruptura del enlace C-C a bajas temperaturas, siendo este paso vital para la obtención de una oxidación completa del etanol.

En este trabajo de Tesis se estudiaron electrocatalizadores anódicos para DEFC teniendo en cuenta tres ejes principales: *I)* la síntesis y funcionalización de materiales carbonosos para utilizarlos como soportes de los electrocatalizadores anódicos; *II)* la preparación de catalizadores mono y bimetálicos utilizando Pt y Re, variando las cantidades de Re con el propósito de hallar la formulación electrocatalítica óptima que mejore el desempeño en la reacción de electrooxidación del etanol; y *III)* el estudio de los mejores catalizadores en una DEFC prototipo para evaluarlos en condiciones cercanas a las reales.

Respecto al primer eje, se prepararon los siguientes soportes: *i)* carbón mesoporoso, mediante el método *soft template* utilizando una resina resorcinol-formaldehído, *ii)* carbón activado a partir de cáscara de arroz, mediante un tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico, *iii)* polianilina y *iv)* polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple, empleando en estos dos últimos el método de polimerización química *in situ*. A su vez, todos los soportes se sometieron a una carbonización posterior a su síntesis en flujo de gas inerte. Además, el carbón mesoporoso y el carbón activado obtenido a partir de cáscara de arroz fueron sometidos a tratamientos de funcionalización empleando tres agentes químicos diferentes: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y urea. Como cierre de este eje, se caracterizaron los soportes preparados a través de técnicas como determinación de conductividad eléctrica, fisisorción de N<sub>2</sub>,

termogravimetría y análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, desorción y reducción a temperatura programada.

Parte del segundo punto de esta Tesis consistió en preparar catalizadores mono y bimetalicos de PtRe utilizando el método de poliol (reducción en fase líquida). La carga nominal de Pt fue 20 %p/p y las cargas nominales de Re fueron 1, 3, 5 y 10 %p/p. Además, se realizó la caracterización de los catalizadores mediante técnicas físico y electroquímicas entre las que se encuentran quimisorción de H<sub>2</sub>, reacción test de hidrogenación de benceno, reducción a temperatura programada, difracción de rayos X, microscopía de transmisión electrónica, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. Luego de analizar exhaustivamente los resultados obtenidos se seleccionaron los catalizadores que presentaron los mejores desempeños electroquímicos.

Como último eje, se evaluaron los catalizadores seleccionados en una celda de combustible prototipo a dos temperaturas de operación diferentes. Este análisis no sólo tiene un gran interés académico, sino también un importante componente tecnológico, ya que permite completar el estudio de los catalizadores al determinar su desempeño en condiciones reales de operación.

## Abstract

To optimize the performance of Direct Ethanol Fuel Cells (DEFCs), several materials have been investigated for use as supports for the anode catalysts, as well as various metals that act as active sites for the oxidation reaction. The most commonly used supports are those based on carbon, due to their structural, chemical, and electronic properties. On the other hand, it has been shown that electrocatalysts must have a high dehydrogenation capacity, making platinum (Pt) the best alternative. However, Pt is very easily poisoned by CO (a reaction intermediate), so efforts are made to complement Pt with a second metal. Research has shown that rhenium (Re) is an effective promoter for the cleavage of the C-C bond at low temperatures, which is essential for achieving complete ethanol oxidation.

In this Thesis, anodic electrocatalysts for DEFC have been studied from three main perspectives: *I*) the synthesis and functionalization of carbonaceous materials to be used as supports for anodic electrocatalysts; *II*) the preparation of mono and bimetallic catalysts using Pt and Re, varying the amounts of Re to find the optimal electrocatalytic formulation for improving performance in the ethanol electrooxidation reaction; and *III*) the study of the best catalysts in a prototype DEFC to evaluate them under conditions close to real-world applications.

Regarding the first axis, the following supports were prepared: *i*) mesoporous carbon, synthesized by the *soft template* method using a resorcinol-formaldehyde resin, *ii*) activated carbon from rice husk, obtained through hydrothermal treatment with phosphoric acid, *iii*) polyaniline, and *iv*) polyaniline synthesized in the presence of multi-walled carbon nanotubes, using the *in situ* chemical polymerization method for the latter two. All the supports were then subjected to post-synthesis carbonization under an inert gas flow. Additionally, mesoporous carbon and activated carbon from rice husk were functionalized using three different chemical agents: nitric acid, hydrogen peroxide, and urea. To complete this axis, the prepared supports were characterized using techniques such as electrical conductivity determination, N<sub>2</sub> physisorption, thermogravimetry and differential thermal analysis, X-ray diffraction, and temperature-programmed desorption and reduction.

Part of the second axis of this thesis involved preparing mono- and bimetallic PtRe catalysts using the polyol method (liquid-phase reduction). The nominal Pt loading was 20 wt.%, and the nominal Re loadings were 1, 3, 5, and 10 wt.%. Additionally, the catalysts were characterized using a range of physical and electrochemical techniques, including H<sub>2</sub> chemisorption, benzene hydrogenation test reaction, programmed-temperature reduction, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry, CO stripping, and chronoamperometry. After a thorough analysis of the results, the catalysts with the best electrochemical performance were selected.

As a final axis, the selected catalysts were evaluated in a prototype fuel cell at two different operating temperatures. This analysis is not only of great academic interest but also has an important technological component, as it completes the study of the catalysts by determining their performance under real operating conditions.

**CAPÍTULO 1.**  
***INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y***  
***OBJETIVOS.***



*Benteveo*



### 1.1. Celdas de combustible, contexto histórico y fundamento teórico

A lo largo de la historia y a nivel mundial, la demanda de energía para usos industriales, domésticos y de transporte ha sido satisfecha principalmente mediante la quema de combustibles fósiles. Este hecho ha contribuido de manera significativa al agravamiento de los problemas ambientales ya existentes. Con el paso del tiempo, la creciente conciencia ambiental y los acuerdos internacionales destinados a mitigar las consecuencias del cambio climático han impulsado la investigación hacia nuevas formas de obtener energía. En este contexto, las celdas de combustible han ganado interés, destacándose por su versatilidad tanto desde el punto de vista tecnológico como práctico.

Sorpresivamente, el concepto de celda de combustible data de principios del siglo XVII, pero no es hasta mediados del siglo XX cuando comienzan los desarrollos e investigaciones relacionados al tema.

Se atribuye a Sir William Robert Grove el título de “padre de las pilas de combustible”, ya que en 1839 demostró que la electrólisis del agua en ácido sulfúrico diluido era un proceso reversible [1]. La primera pila de gas, como él la denominó, estaba compuesta por cuatro celdas, cada una formada por dos tubos invertidos sumergidos en ácido sulfúrico diluido, uno conteniendo  $O_2$  y otro  $H_2$ , utilizando hilos de platino como electrodos. Mediante la corriente generada por esta celda, Grove logró descomponer el agua en una quinta celda, generando  $O_2$  y  $H_2$ .

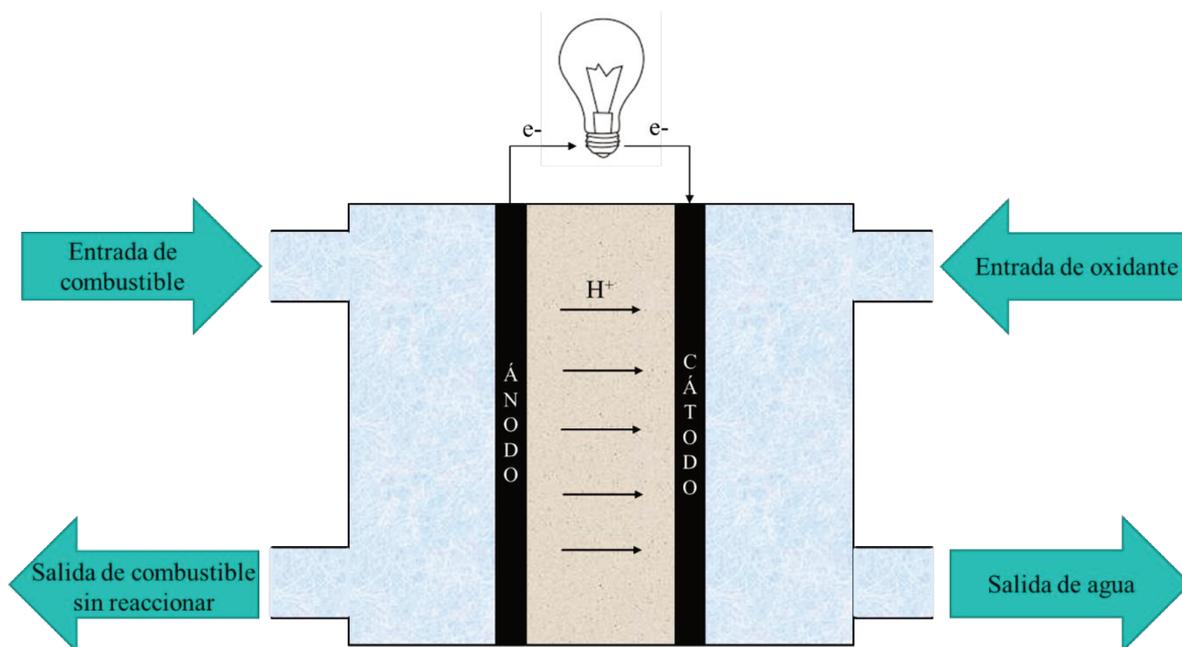
El término “pila de combustible” fue acuñado en 1889 por Mond y Langer [2] quienes desarrollaron una pila utilizando aire y gas de coque. Después del experimento de Grove, el interés real en las pilas de combustible como generadores prácticos no resurgió hasta principios de la década de 1960, cuando, basándose en los trabajos de Bacon [3], la Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio (NASA) eligió las pilas de combustible para su programa espacial. Fueron precisamente éstas las que suministraron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini (1963) y Apolo (1969) [4].

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que tienen como objetivo la generación de una corriente eléctrica continua por medio de una reacción química [5]. En este punto es importante destacar las diferencias que existen entre las pilas o celdas de combustible y las baterías o pilas primarias, ya que muchas veces estos

términos se utilizan como sinónimos. Las celdas poseen una alimentación constante de combustible o reactivo, lo cual permite que su funcionamiento sea prolongado en el tiempo. Por el contrario, las baterías o pilas primarias no tienen suministro constante de combustible, lo cual hace que las mismas se descarguen con el uso, necesitando ser frecuentemente recargadas o, en el peor de los casos, reemplazadas.

Por otro lado, las celdas de combustible ofrecen la posibilidad de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y reducir las emisiones contaminantes en la atmósfera al utilizar hidrógeno y alcoholes derivados de residuos de biomasa como fuentes de energía. Cabe destacar que también exhiben una mayor eficiencia energética en comparación con los motores térmicos [4].

Como se puede apreciar en la Figura 1.1, las celdas de combustible están compuestas por dos electrodos: ánodo (electrodo negativo) y cátodo (electrodo positivo). A su vez poseen un electrolito (en el caso de la celda de combustible de intercambio protónico será una membrana) y un sistema que conduce los electrones por el exterior de la celda conectando los electrodos [6]. En el ánodo, ocurre la reacción de oxidación del combustible, los más comúnmente utilizados son hidrógeno, metanol, etanol, metano, entre otros. Mientras tanto, en el cátodo tiene lugar la reacción de reducción del oxígeno, el cual puede suministrarse puro o como aire, ya que el nitrógeno no interviene en la reacción. Tanto en el ánodo como en el cátodo, se emplean electrocatalizadores que aceleran las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente.



**Figura 1.1.** Esquema general de una celda de combustible.

Actualmente, estos dispositivos reciben una gran atención, y son muchos los fabricantes de vehículos que han construido prototipos impulsados por celdas de combustible, principalmente empleando hidrógeno como combustible. Aunque son atractivas como fuentes de energía para diversas aplicaciones portátiles, todavía enfrentan barreras tecnológicas y económicas que les impiden alcanzar un nivel competitivo en el mercado.

### 1.2. Termodinámica de las celdas de combustible

Desde un punto de vista termodinámico y energético, las celdas de combustible presentan una eficiencia mayor (40 - 50%) que los motores de combustión interna, ya que las primeras, suponiendo un comportamiento ideal, convierten directamente la energía química en eléctrica, mientras que los motores encuentran limitada su interconversión de energía por el ciclo de Carnot [7]. Además de esta ventaja energética, las celdas de combustible tienen otras como, por ejemplo, la ausencia parcial o total de partes móviles, disminuyendo, de esta forma, los costos de mantenimiento [8]. Por otra parte, cuando emplean hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, el resultado es la generación de agua, electricidad y calor. Incluso cuando se utilizan alcoholes de cadena corta (metanol o etanol) como combustible, la emisión de contaminantes es baja y el rendimiento energético es elevado. Otra ventaja interesante es su versatilidad en cuanto a tamaño y potencia, lo que las hace adecuadas para diversas aplicaciones, como el transporte, la generación de potencia o los dispositivos móviles. A pesar de sus múltiples ventajas, uno de los principales inconvenientes es su alto costo de entrada en el mercado, debido a factores como el elevado precio de los catalizadores basados en metales nobles que se utilizan en los electrodos.

Analizando más en detalle el comportamiento termodinámico de las celdas, se observa que el máximo trabajo eléctrico ( $W_{el}$ ) que puede obtenerse, operando a temperatura y presión constantes, viene dado por el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de la reacción electroquímica [9].

$$W_{el} = \Delta G = -n F E \quad 1.1.$$

donde  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción,  $F$  es la constante de

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

Faraday (que tiene un valor igual a  $96486 \text{ C mol}^{-1}$ ) y  $E$  es el potencial ideal de la pila de combustible.

A su vez,  $\Delta G$  se relaciona con la siguiente ecuación de estado:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 1.2.$$

donde  $\Delta H$  es la variación de entalpía y representa la energía térmica total, mientras que  $\Delta S$  es la variación de entropía y, en una pila reversible,  $T\Delta S$  representa el calor producido por la celda.

Por su parte, la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción puede expresarse también a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \frac{\prod_{\text{reactivos}}}{\prod_{\text{productos}}} \quad 1.3.$$

donde  $\Delta G^0$  es la variación de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar (1 bar y  $25^\circ\text{C}$ ),  $T$  es la temperatura a la que opera la celda,  $R$  es la constante universal de los gases y  $\prod_{\text{reactivos}}$  y  $\prod_{\text{productos}}$  representan, en condiciones normales de operación, el producto de las actividades, concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos, respectivamente.

Si se sustituye la ecuación 1.1 en la ecuación 1.3, se obtiene la siguiente relación que es la forma más general de la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{\text{reactivos}}}{\prod_{\text{productos}}} \quad 1.4.$$

donde  $\Delta E^0$  es el potencial en condiciones estándar.

El potencial de Nernst ( $\Delta E$ ) proporciona una estimación del potencial a circuito abierto de la celda de combustible y constituye el valor máximo de eficiencia, o límite superior, que puede obtenerse con la misma.

Considerando, por ejemplo, una celda de combustible con entrada de  $\text{H}_2$  en el ánodo y  $\text{O}_2$  en el cátodo operando en condiciones ideales y estándares (1 bar y  $25^\circ\text{C}$ ). Si se supone que toda la energía libre de Gibbs puede convertirse en energía eléctrica, la eficiencia teórica ( $\varepsilon_t$ ), o eficiencia termodinámica, se expresa según:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 83\% \quad 1.5.$$

Por otro lado, la eficiencia real de una celda ( $\varepsilon$ ) se define como el potencial real

de la misma ( $E(i)$ ) a una dada densidad de corriente ( $i$ ), dividido el potencial reversible ( $E_{rev}$ ):

$$\varepsilon = \frac{E(i)}{E_{rev}} \quad 1.6.$$

En la práctica, una celda de combustible opera bajo condiciones que pueden alejarse de la idealidad. Por ejemplo, pueden presentarse fenómenos como el *crossover de combustible*, dificultades en el transporte de los reactivos y del agua, problemas de permeación de gases, entre otros, que pueden ocasionar una disminución en el desempeño de la celda [10].

En este punto es importante explicar el fenómeno *crossover de combustible*, ya que es totalmente indeseable debido a que disminuye la eficiencia de la celda. Consiste en el desplazamiento del combustible utilizado en el ánodo hacia el cátodo pasando, para ello, a través de la membrana polimérica. La pérdida de eficiencia se produce por tres motivos [5,7,8,11]:

- El combustible que atraviesa la membrana puede ser oxidado en el cátodo debido a la presencia del catalizador basado en Pt utilizado en dicho compartimiento.
- Todo lo que se permea a través de la membrana se considera como una pérdida de combustible.
- La presencia de los productos oxidados que derivan del combustible anódico actúan como desactivantes en el cátodo (envenenamiento del Pt).

### 1.3. Tipos de celdas de combustible

Actualmente, las celdas de combustible son capaces de producir potencia en un amplio rango (entre 20 kW y 300 MW), lo que hace que su implementación sea muy versátil y en casi todas las áreas de aplicación. Pueden emplearse en espacios donde el rango de potencia requerida es bajo, como por ejemplo en dispositivos electrónicos personales (celulares o computadoras); en rangos de potencia media, como vehículos, transporte público, aplicaciones domiciliarias o militares; o sitios donde la potencia requerida es alta, como en sistemas de potencia distribuida o utilidades eléctricas [12]. Por otra parte, la potencia generada por las celdas está estrechamente relacionada con su

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

temperatura de operación. Generalmente cuanto más potencia se requiere, más alta deberá ser la temperatura de trabajo de la celda [12].

Hoy por hoy, existe una gran variedad de celdas de combustible que pueden clasificarse bajo diferentes tópicos [5,7,13], tales como:

- Tipo de electrolito, entre los que figuran las membranas poliméricas sólidas, los óxidos sólidos, ácido fosfórico, soluciones de álcalis, entre otros.
- Combustible utilizado, puede tratarse de hidrógeno, alcoholes, ácidos orgánicos, entre otros.
- Temperatura a la que operan, aquellas que lo hacen a temperaturas menores a 200 °C se las denomina celdas de baja temperatura y generalmente necesitan de catalizadores basados en metales nobles para poder llevar a cabo las reacciones en los electrodos. Por otro lado, aquellas que trabajan en un rango de 800 a 1000 °C se las llama de alta temperatura y emplean en sus electrodos metales no nobles.

Al clasificar las celdas de combustible según el tipo de electrolito que utilizan, se puede realizar la siguiente categorización:

- Celdas de combustible alcalinas (AFCs)
- Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)
- Celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFCs)
- Celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs)
- Celdas de combustible de electrolito polimérico (PEMFCs)

### 1.3.1. Celdas de combustible alcalinas

Este tipo de celdas de combustible fueron las primeras en utilizarse por la NASA para generación de electricidad y potencia en naves con aplicaciones espaciales. En la actualidad se utilizan en submarinos, botes, y camiones, entre otras [14].

Las AFCs, como su nombre lo indica, operan utilizando un electrolito alcalino (KOH) en solución acuosa. En este caso, los aniones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) serán los que se

transporten desde un electrodo a otro a través del electrolito, cerrando de esta forma el circuito y haciendo posible la generación de energía. En el ánodo de la celda se produce la oxidación del combustible dando paso a la liberación de electrones, que se trasladarán al cátodo mediante un circuito externo, para contribuir a la reducción del oxígeno en dicho compartimiento. Por su parte, los iones circulan a través del electrolito en sentido contrario a los electrones, es decir desde el cátodo hacia el ánodo [12,15].

Generalmente operan entre 60 y 90 °C y emplean catalizadores de bajo costo (basados en metales no nobles), siendo el Ni el más comúnmente utilizado. Su eficiencia eléctrica ronda el 70% y, si se utiliza el calor generado como fuente, se alcanza una eficiencia del 85% (cogeneración), pudiendo generar alrededor de 20 kW [12].

Pese a sus múltiples ventajas, las AFCs aún tienen algunas desventajas que hacen que su aplicación y operación sean dificultosas. Una de ellas es la baja movilidad que tienen los OH<sup>-</sup>, esto repercute en una mayor resistencia óhmica en la membrana [15]. Otra de las principales desventajas es el envenenamiento por CO<sub>2</sub>, ya que este compuesto (que ingresa a la celda en el cátodo a través del aire) reacciona con el KOH del electrolito, formando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [16]. Una solución sería utilizar oxígeno puro, pero se elevarían los costos operativos de la celda. Por ello, se han realizado numerosas investigaciones con la finalidad de encontrar un reemplazo para el KOH.

### 1.3.2. Celdas de combustible de ácido fosfórico

Las PAFCs son unas de las celdas de combustible más desarrolladas a nivel comercial, ya que son utilizadas como fuentes de energía en hospitales o aeropuertos.

El electrolito utilizado en este caso es H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y, como su conductividad es baja a bajas temperaturas, la temperatura de operación de estas celdas oscila entre 150 y 220 °C. Los iones encargados del transporte son los protones (H<sup>+</sup>) que pasan del ánodo hacia el cátodo, mientras los electrones circulan a través de un circuito externo en el mismo sentido (de ánodo a cátodo). Muchas veces, el agua generada en el cátodo es reutilizada con propósitos de recuperación térmica. Los electrodos usados son de carbón con nanopartículas de Pt finamente dispersadas. La eficiencia eléctrica es de alrededor del 40% y, teniendo en cuenta la cogeneración, se alcanza una eficiencia del 85%. Por su parte, estas celdas son capaces de generar entre 200 kW y 11 MW de potencia [12].

Una de las ventajas que poseen las PAFCs es su capacidad para operar a temperaturas superiores a la de la ebullición del agua. Además, estas celdas no requieren oxígeno puro en el cátodo (puede utilizarse aire) y pueden operar con combustibles fósiles reformados. Por otra parte, el  $H_3PO_4$  posee una gran estabilidad y baja volatilidad [12].

La principal desventaja de estas celdas es el fácil envenenamiento de los catalizadores por compuestos como el CO. La solución a esta problemática viene de la mano de un aumento de la temperatura de tolerancia en el ánodo, provocando así la desorción de veneno a altas temperaturas. Otra desventaja es su alto costo inicial, debido al uso de electrodos basados en metales nobles y la corrosión ocasionada por el uso del ácido fosfórico como electrolito [12].

### 1.3.3. Celdas de combustible de carbonatos fundidos

Las MCFCs surgieron como una solución para generar energía a través de una celda que utiliza directamente carbón como combustible. Se utilizan generalmente en plantas de generación de energía, industrias y aplicaciones militares.

En este tipo de celdas, el electrolito que se usa es una mezcla de carbonatos (de Li y K o Na) asentado en una matriz porosa y químicamente inerte ( $\beta-Al_2O_3$  o  $LiAlO_2$ ) con una temperatura de operación de 650 °C. El funcionamiento de estas celdas es algo más complejo que las vistas anteriormente, ya que en la entrada del ánodo se utiliza una mezcla del combustible con CO y/o agua (dependiendo el combustible), mientras que en el cátodo ingresa aire y  $CO_2$ . Los iones que se transportan a través del electrolito son  $CO_3^{2-}$  y se mueven desde el cátodo hacia el ánodo, mientras que los electrones se mueven en sentido contrario y a través de un circuito externo. Los combustibles más utilizados en estas celdas son hidrógeno y gas natural y los electrocatalizadores son basados en Ni. La eficiencia energética es del 60% y, si se utiliza el calor generado como fuente, se alcanza una eficiencia del 85%. El rango de potencia generada por estas celdas se encuentra entre 300 kW y 300 MW [12,15].

Entre las ventajas de estas celdas se encuentra su capacidad para ser alimentadas con corrientes de combustibles no puras sin sufrir problemas de envenenamiento, además, de utilizar metales no nobles en los electrodos. Por otra parte, el  $CO_2$  generado en el ánodo puede reciclarse e introducirse en la corriente de entrada del cátodo [12,15].

Las desventajas se deben mayoritariamente a los tiempos de operación, ya que son necesarios largos períodos para alcanzar la temperatura y potencia adecuadas. A su vez, esto repercute de forma negativa en los costos de operación de la celda [12,15].

### **1.3.4. Celdas de combustible de óxido sólido**

Las SOFCs han adquirido gran importancia en el último tiempo en lo que respecta a la generación de energía mediante celdas de combustible.

Operan a muy alta temperatura (casi 1000 °C) y, debido a esto, el combustible que utilizan no requiere tener una gran pureza. Generalmente, al ánodo ingresan mezclas de gases (provenientes de un reformador o gasificador), gas de síntesis o gas natural, mientras que en el cátodo ingresa aire. El electrolito que se emplea comúnmente es zirconia estabilizada con ytrio, debido a su capacidad de conducir iones  $O^{2-}$  y, también, su gran estabilidad química y térmica. En el ánodo, se utilizan materiales porosos metal-cerámicos (generalmente con Ni o Cu), mientras que en el cátodo se implementan materiales como perovskitas. La eficiencia energética ronda el 85%, teniendo en cuenta la cogeneración. Por otro lado, la potencia alcanzada por este tipo de celdas está en el orden de los 300 kW [12,15].

Los sistemas SOFCs son confiables, versátiles en lo que respecta al uso de combustibles, tienen bajos costos de mantenimiento y no generan emisiones de gases nocivos ni ruidos. Además, los gases obtenidos a la salida del ánodo pueden reciclarse y generar energía, por ejemplo, a través de una turbina.

Sus desventajas radican en los tiempos de calentamiento y enfriamiento, la durabilidad de los materiales y forma de operar el equipo como consecuencia de las altas temperaturas. Los estudios actuales se centran en el descubrimiento de materiales electrolíticos capaces de operar con la misma eficiencia pero a menor temperatura [12,15].

Como dato adicional, en el año 2021, la provincia de Santa Fe, en conjunto con institutos de CONICET, adquirió una celda SOFC que está localizada en el Parque Tecnológico Litoral Centro (PTLC). La instalación incluye tanto la celda propiamente dicha como una estación de reformado de bioetanol. A mediados del año 2023 se puso en funcionamiento la misma, generando una potencia de 5 kW.

### 1.3.5. Celdas de combustible de electrolito polimérico

Las celdas de combustible de electrolito polimérico o intercambio protónico son las más conocidas por el público en general. Se utilizan tanto en sistemas estacionarios como portátiles, destacándose especialmente su aplicación en la fabricación de automóviles. Son sistemas compactos, livianos, más baratos en su fabricación comparativamente con otros sistemas descritos y con una vida útil más larga.

La estructura básica de una celda PEMFC (Figura 1.2) consta de dos placas terminales, dos placas aislantes, dos placas bipolares (colectoras de corriente), dos placas de grafito, dos sellos aislantes y una membrana con ambos electrodos ensamblados, comúnmente conocida por su nombre en inglés, Membrane Electrode Assembly, o simplemente MEA.

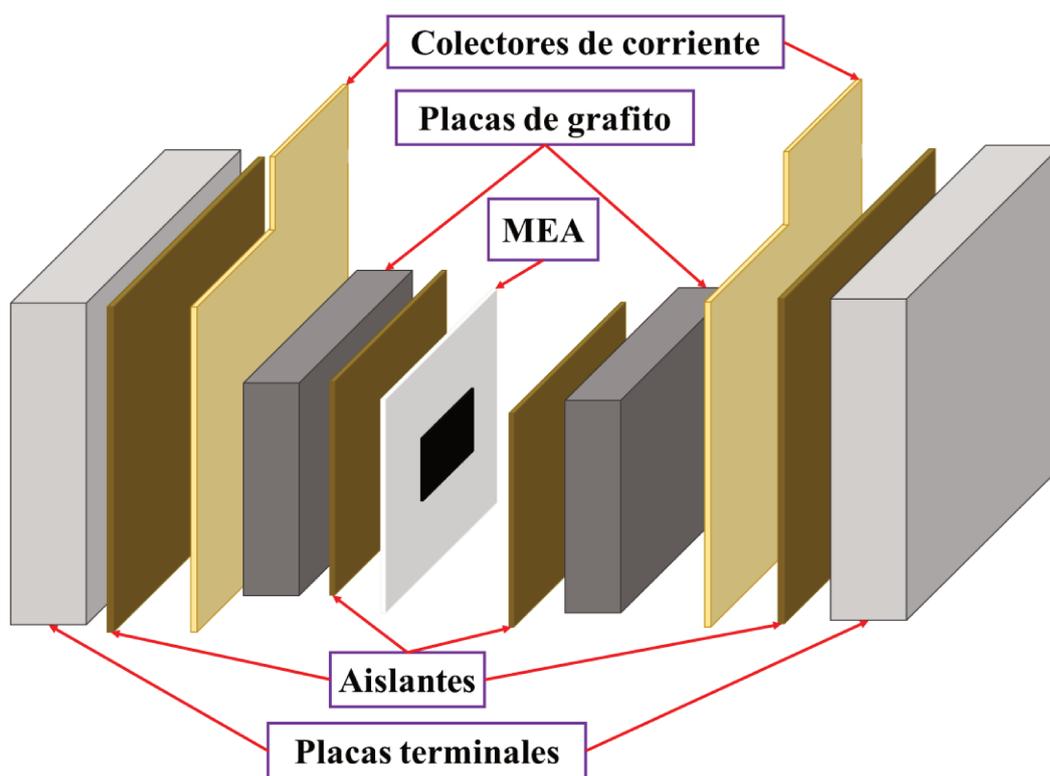


Figura 1.2. Estructura básica de una PEMFC.

Estas celdas ofrecen gran versatilidad en cuanto a la selección del combustible, ya que pueden operar con hidrógeno, alcoholes de cadena corta o glicerol. Las PEMFCs trabajan a baja temperatura, entre 60 y 100 °C, lo cual supone una ventaja operativa, ya

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

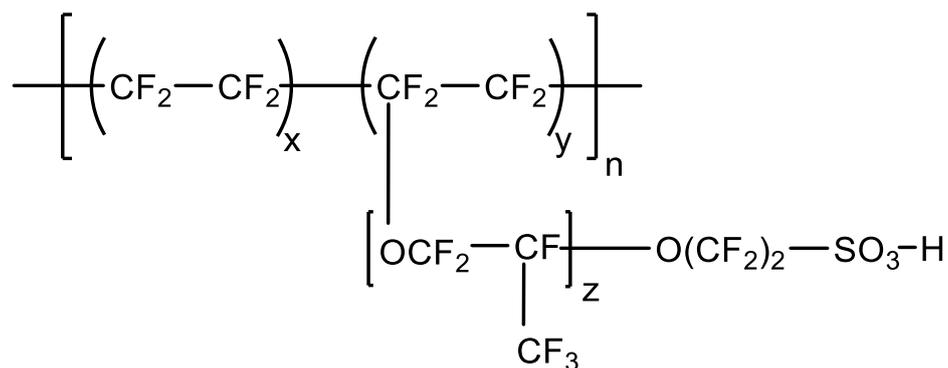
que no requiere extensos períodos de calentamiento-refrigeración y las bajas temperaturas facilitan la operación de las mismas. Sin embargo, su funcionamiento a dichas temperaturas implica una desventaja en términos de eficiencia. Esto se debe a que las cinéticas de reacción se favorecen conforme aumenta la temperatura de operación. La eficiencia eléctrica está entre un 40 y 50% y la potencia que alcanzan es de alrededor de 250 kW. Además, se utilizan presiones moderadas de operación, entre 1 y 8 bar.

En las celdas PEMFCs, el ion transportado es el  $H^+$ , que se desplaza a través de un electrolito sólido polimérico. Para que el transporte del  $H^+$  sea eficiente, la membrana debe tener características que permitan su movilidad, como buena hidratación, resistencia mecánica, química y térmica, además de ser impermeable a los reactivos.

La hidratación de la membrana es clave para el transporte de protones y el buen funcionamiento de la celda. Sin embargo, esta hidratación también puede ser una limitación, ya que el agua debe mantenerse en estado líquido para que la membrana funcione correctamente. Esto implica que la temperatura de operación no debe superar los 100 °C, o bien, la celda debe ser presurizada, lo que reduce la vida útil del dispositivo. Además, los gases de entrada deben humidificarse para evitar la deshidratación de la membrana, sin llegar a saturar los electrodos.

Aunque existen varias opciones de membranas, las más comunes son las de Nafion®, un polímero desarrollado por DuPont en los años 60, que es muy estable químicamente, pero tiene un costo elevado [17]. El Nafion® está compuesto por un fluoropolímero-sulfonatado con propiedades iónicas únicas gracias a la incorporación de grupos perfluorovinil éter con grupos sulfonato, en un esqueleto de tetrafluoroetileno (Teflón). En la Figura 1.3 se muestra la estructura del Nafion®. El movimiento protónico tiene lugar a través de los grupos sulfónicos que posee el polímero [10].

En el compartimiento catódico se utilizan catalizadores basados en Pt finamente distribuido, ya que son los más activos para la reacción de electroreducción de oxígeno. Lamentablemente, las bajas temperaturas de operación hacen que se requieran cargas altas de metales para, de esta forma, compensar la cinética lenta de la reacción [18]. En el caso del ánodo de una PEMFC, el electrocatalizador más común y con mejor desempeño es de Pt puro. Sin embargo, este catalizador es muy sensible a las trazas de otros elementos y es, por lo tanto, muy fácil de envenenar.



**Figura 1.3.** Estructura del Nafion® creado por DuPont.

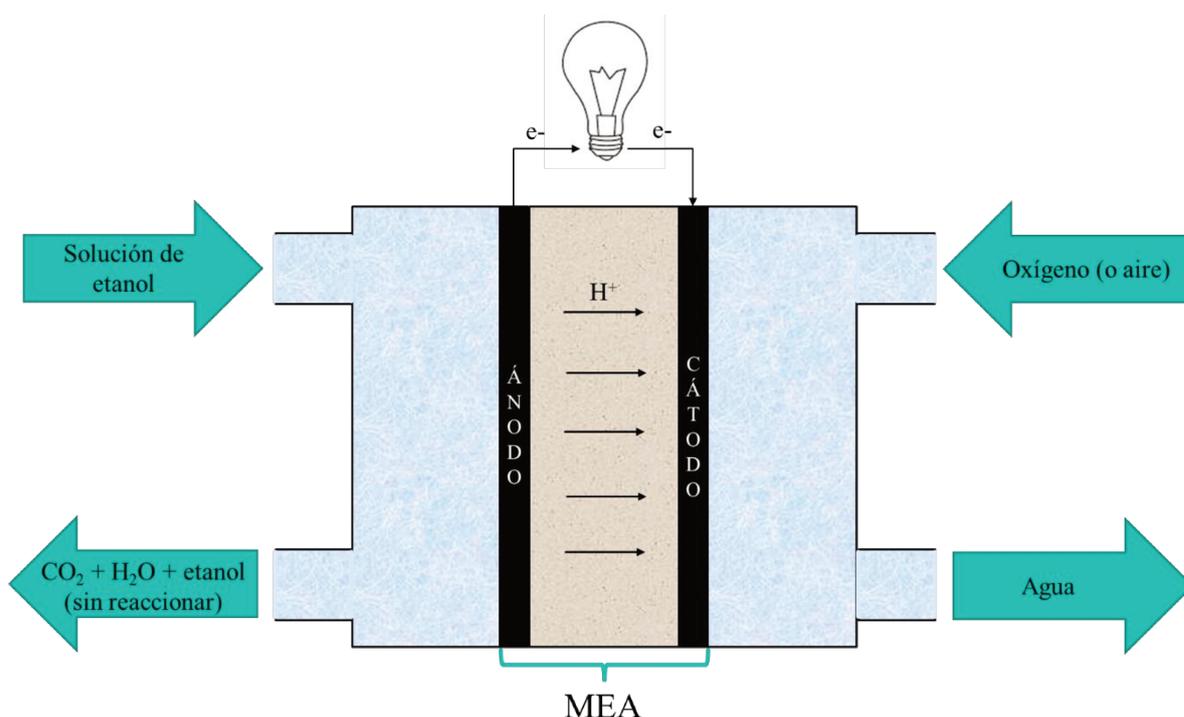
En esta Tesis se estudian las celdas PEMFCs alimentadas en forma directa con etanol. La descripción detallada de este tipo específico de celda se aborda en la siguiente sección de este capítulo.

#### 1.4. Celdas de combustible de etanol directo

Las celdas de combustible alimentadas con etanol en forma directa, o DEFCs, cuentan con una membrana polimérica sólida como electrolito. Se introduce etanol líquido como combustible y la temperatura de operación es menor a 100 °C, por lo que se consideran celdas de baja temperatura. Además, las emisiones generadas son agua y dióxido de carbono (Figura 1.4).

La utilización de etanol como combustible es un aspecto “ecoamigable” en esta Tesis, ya que puede obtenerse con un bajo impacto ambiental mediante un procesamiento adecuado de la biomasa. En Argentina, se produce bioetanol a partir de caña de azúcar y maíz con una capacidad instalada de 1150 mil tn año<sup>-1</sup> en el 2021 y un ahorro en emisiones de CO<sub>2</sub> de 1,3 millones tn de CO<sub>2</sub> eq [19].

Si bien surgen interrogantes sobre la viabilidad y sustentabilidad que tendrían estos dispositivos ya que, al igual que los motores de combustión interna, tienen como producto al CO<sub>2</sub>. Cabe destacar, entonces, que a pesar de generar emisiones de CO<sub>2</sub>: *i)* las mismas son menores que las generadas por los motores de combustión interna; *ii)* el hecho de utilizar etanol como combustible inclina la balanza hacia el lado “verde” y sustentable.



**Figura 1.4.** Celda de combustible de etanol directo.

Dentro de los combustibles “más limpios” se encuentran el hidrógeno, el metanol y el etanol. Sin embargo, el etanol presenta varias ventajas en comparación con los demás combustibles mencionados, entre las cuales se destacan las siguientes [5,7]:

- 1) El etanol es un alcohol de cadena corta, líquido a presión y temperatura ambiente. Esta propiedad implica una gran ventaja frente a otros posibles combustibles como el hidrógeno, el cual es muy difícil de almacenar en estado gaseoso, o el gas natural comprimido, que debe ser comprimido o licuado (ambos procesos requieren un importante aporte de energía) para su transporte.
- 2) Al comparar ambos alcoholes, etanol y metanol, se puede afirmar que el etanol es no tóxico para la salud y, además, es menos volátil e inflamable que el metanol. Cuando se utiliza etanol, el *crossover de combustible* es mucho menor que cuando se utiliza metanol. El etanol posee una mayor densidad de energía por unidad de masa que el metanol, esta diferencia hace que el primero adquiera una ventaja a la hora de elegir un combustible u otro. A mayor densidad de energía, menor es la masa que se debe emplear para lograr una dada cantidad de energía. Este punto es muy importante, ya que incide no solo en tópicos como la acumulación y el transporte de los combustibles sino también en los

costos.

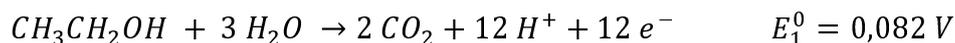
- 3) Los alcoholes de cadena corta, como es el caso del etanol, poseen miscibilidad total con el agua, propiedad que no es aplicable a muchas moléculas orgánicas. Es así que el etanol surge como una de las mejores moléculas para ser utilizada en la tecnología de celdas de combustible.

Es importante señalar que el etanol presenta una desventaja frente al metanol en cuanto a su comportamiento electrocatalítico. Esto se debe a que el etanol tiene un enlace C-C fuerte, lo que le permite reaccionar a través de varias rutas. En cambio, las moléculas más pequeñas, como el metanol, suelen ofrecer una mejor performance electrocatalítica, lo que le da una ventaja sobre el etanol [5].

El rendimiento de las DEFCs depende de varios factores, muchos de los cuales están relacionados con la MEA y su configuración. En la MEA ocurren ambas reacciones químicas, oxidación y reducción, además de facilitar la conducción de los iones generados a través de la membrana. Esta última desempeña un papel fundamental en la celda, ya que no solo facilita el movimiento iónico necesario para que ocurra la reacción en el cátodo, sino que también impide que el combustible anódico se transfiera al compartimiento catódico, evitando así el envenenamiento del catalizador en ese compartimiento [13]. Suponiendo la idealidad, las membranas deben: *i)* proveer un transporte rápido de los protones generados en el ánodo hacia el cátodo y *ii)* el transporte del combustible utilizado en el ánodo hacia el cátodo debe ser nulo (*crossover de combustible*). Lamentablemente, las membranas más utilizadas en las DEFCs presentan comportamientos que se desvían de la idealidad. A su vez, cuando se ha intentado reemplazar las membranas existentes por otras donde el transporte de protones sea mayor, las mismas presentan un notable incremento en el *crossover de combustible* haciendo su utilización inviable.

Para continuar con el análisis, en las DEFCs reaccionan el combustible, en este caso etanol, y el oxígeno, provisto por el aire, para producir de esta forma un potencial eléctrico. En el ánodo de la celda, en medio ácido, se produce la reacción de oxidación de la mezcla alimentada de etanol y agua dando como resultado protones, electrones ( $e^-$ ) y  $CO_2$  [5,20]:

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.



Los  $H^+$  liberados en ese compartimento pasan a través de la membrana polimérica hacia el compartimento catódico, los  $e^-$  son colectados y transportados por un circuito externo y el  $CO_2$  es liberado del dispositivo mediante el flujo de salida de combustible.

En el cátodo se produce la reducción del oxígeno, siendo para ello necesaria la presencia de  $H^+$  y  $e^-$  que provienen del compartimento anódico. La reacción catódica, en medio ácido, es [5,20]:



Como consecuencia, se obtiene la siguiente reacción global con su respectivo valor de fuerza electromotriz.



donde  $E_{TOTAL}^0$  es calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{TOTAL}^0 = E_2^0 - E_1^0 \quad 1.7.$$

Como puede observarse, la fuerza electromotriz en una DEFC es de 1,147 V a temperatura ambiente. Sin embargo, los potenciales obtenidos en la práctica son menores que el valor teórico calculado. Este hecho se debe a los diversos problemas que presentan estos dispositivos, los cuales alteran su funcionamiento ideal. Uno de ellos es la lenta cinética que posee la reacción a las bajas temperaturas de operación de la celda. Además, la permeabilidad de las membranas al combustible provoca un envenenamiento en el compartimento catódico haciendo que el rendimiento disminuya. Tal como se observa en las reacciones anteriores, en las DEFCs se ponen en juego un total de 12  $e^-$ . Es importante aclarar que dichos  $e^-$  se obtienen a través de múltiples etapas en un mecanismo de reacción donde se generan diversos intermediarios. Dentro de estos últimos se encuentra el CO que se adsorbe fuertemente en los sitios metálicos.

Los catalizadores que se utilizan dentro de los compartimientos anódico y catódico son basados en metales nobles. En ambos casos, el metal noble más utilizado en medio ácido es el Pt mientras que en medio básico es el Pd.

Tomando el caso particular del ánodo en medio ácido, se utilizan

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

electrocatalizadores basados en Pt debido a su alta capacidad deshidrogenante. Pese a esta característica, presenta una gran desventaja que es su fácil envenenamiento por compuestos como el CO. Este compuesto se adsorbe muy fuertemente en los sitios activos de Pt haciendo que los mismos queden bloqueados para la reacción de oxidación del combustible. Por este motivo se busca complementar al Pt con un segundo metal o promotor de forma tal de mitigar o eliminar el efecto de envenenamiento. En el caso de utilizar etanol como combustible, a su vez, se debe emplear un segundo metal que promueva la ruptura del enlace C-C, ya que es un paso determinante para que se desarrolle la oxidación total del alcohol.

Teniendo en cuenta lo anterior, los catalizadores más empleados en el ánodo de las DEFCs incorporan, como segundos metales, al Sn, Ru, Pd, W, Mo, Rh Co, Ni, Re, pudiendo obtenerse formulaciones tanto bi como trimetálicas de los electrocatalizadores [5,11,28–37,20,38–46,21–27].

De forma similar a lo que ocurre en el ánodo, en el cátodo también se utilizan formulaciones tanto bi como trimetálicas, empleando segundos metales como Rh, Ni, Co, Au, entre otros [7,13,47–49].

En ambos compartimientos, el o los metales se dispersan sobre diversos soportes, generalmente carbonosos (nanotubos de carbón de pared simple o múltiple, negro de carbón, carbón Vulcan, fieltros de carbón, grafeno, entre otros), mediante diferentes técnicas (impregnación convencional, métodos de reducción en fase líquida, método de core-shell, deposición electroquímica, evaporación térmica, entre otros). Dichos soportes deben contar con determinadas características texturales y superficiales para lograr no solo una buena dispersión de los metales sino también una interacción metal-soporte beneficiosa. Además, la combinación de metales que se elija debe contar con las características catalíticas, electrónicas y geométricas necesarias.

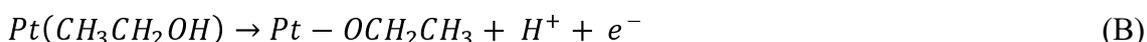
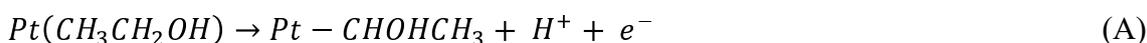
A continuación, se discutirán las particularidades de los electrocatalizadores anódicos empleados en las DEFCs, con énfasis tanto en los soportes como en los metales, para mejorar su desempeño. Además, se incluirá un breve resumen bibliográfico de los materiales y metales utilizados en esta Tesis.

### 1.5. Electrocatalizadores anódicos en las DEFC

El uso de catalizadores tiene como objetivo proporcionar un entorno favorable para que las reacciones químicas ocurran de manera eficiente y en tiempos acotados. En electroquímica, se deposita una fina capa de catalizador sobre un electrodo de trabajo. En la misma ocurren fenómenos como la transferencia de masa, reacciones interfaciales en los sitios activos, transporte de protones y conducción de electrones.

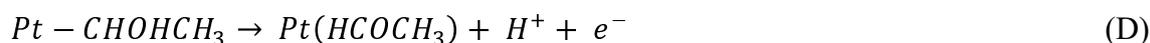
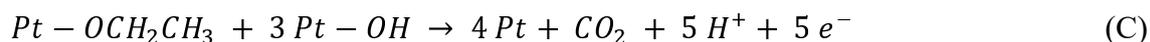
Es importante recordar que, a pesar de las múltiples ventajas que presenta la utilización de etanol en comparación con otros combustibles, la reacción de oxidación del alcohol etílico (ROE) involucra la ruptura del enlace C-C, que es fuerte en esta molécula, además de múltiples etapas con diversos intermediarios adsorbidos y productos. Por ello, la cinética de oxidación es lenta, lo que constituye una gran dificultad a resolver [5]. Como consecuencia de dicha cinética y los intermediarios involucrados, se produce un importante efecto de auto envenenamiento en la fase activa catalítica. Es en este sentido que adquiere una gran importancia el desarrollo de catalizadores que no solo posean una elevada capacidad deshidrogenante sino también una alta tolerancia al envenenamiento.

Es relevante señalar cómo se lleva a cabo la oxidación del etanol en los sistemas electroquímicos. Si se utiliza un catalizador monometálico de Pt, la ROE en medio ácido sobre dicho sitio implica no solo la adsorción de CO sino también otras especies, como los productos hidrocarbonados, que son igualmente difíciles de oxidar a bajos potenciales. Todas ellas contribuyen al envenenamiento de los sitios de Pt [50]. De esta manera, el etanol puede adsorberse en los sitios de Pt de dos formas diferentes: *i*) a través del carbono  $\alpha$  (vía A), o *ii*) del oxígeno del grupo alcohol (vía B) [51].

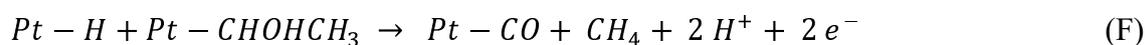


Estas dos adsorciones se consideran las etapas iniciales en la reacción de oxidación del etanol sobre Pt y ambas contribuyen aproximadamente en igual medida a la adsorción total del alcohol [52]. Sin embargo, la adsorción a través de la vía B da lugar a una especie adsorbida más estable que la generada a través de la vía de adsorción A. De igual forma, la especie  $Pt - OCH_2CH_3$  puede reaccionar con hidrógeno adsorbido ( $Pt - OH$  u  $OH_{ads}$ ) para generar  $CO_2$  (vía C y reacción complementaria  $Z_1$ ). Por otro lado, la especie  $Pt - CHOHCH_3$  sufre una deshidrogenación rápida para obtener el acetaldehído (reacciones D y E).

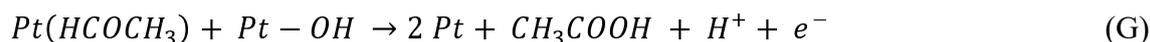
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.



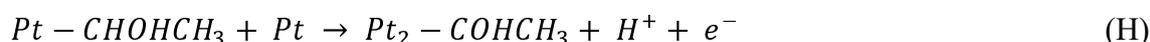
Por su parte, el intermediario  $Pt - CHOCH_3$  puede reaccionar con hidrógeno adsorbido ( $Pt - H$  o  $H_{ads}$ ) para generar metano y CO adsorbido ( $Pt - CO$  o  $CO_{ads}$ ) sobre Pt (vía F y reacción complementaria Z<sub>2</sub>).



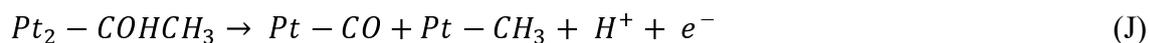
A su vez, la especie aldehído adsorbida [ $Pt(HCOCH_3)$ ] puede reaccionar con un grupo  $OH_{ads}$  en otro sitio de Pt para dar como resultado ácido acético (vía G).



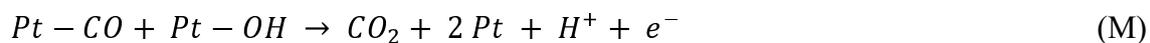
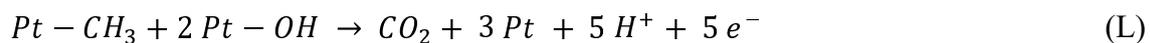
Por su parte, si el intermediario  $Pt - CHOCH_3$  encuentra sitios de Pt libres puede desprotonarse y unirse a dos sitios metálicos (vía H) formando de esta manera un nuevo adsorbato.



El adsorbato  $Pt_2 - COHCH_3$  no puede desorberse para formar el aldehído, pero si se produce la ruptura del enlace C-C se obtienen dos nuevos adsorbatos (vía J).

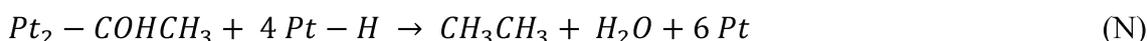
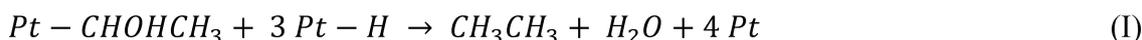


A su vez,  $Pt - CH_3$  puede dar lugar a la formación de metano (vía K) a bajos potenciales (menores a 0,3 V vs ERH). Sin embargo, teniendo potenciales superiores a 0,6 V vs ERH,  $Pt - CH_3$  y  $Pt - CO$  pueden oxidarse con ayuda de  $OH_{ads}$  y formar  $CO_2$  como producto (vías L y M).

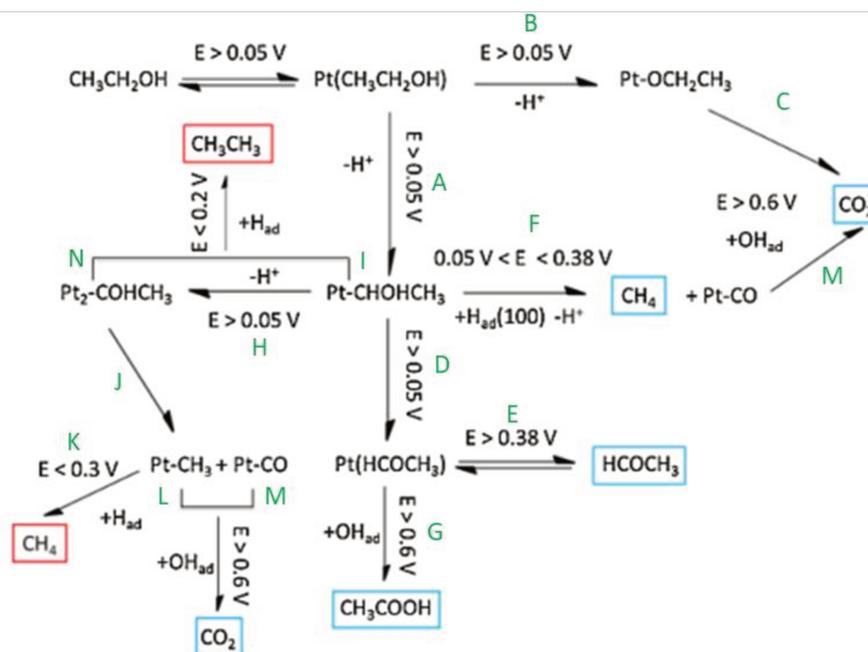


Además, tanto  $Pt - CHOCH_3$  como  $Pt_2 - COHCH_3$  en presencia de  $H_{ads}$  y a bajos potenciales (menores a 0,2 V vs ERH), dan lugar a la formación de etano (vías I y

N).



Las vías de reacción mencionados se resumen en la Figura 1.5, la misma se extrajo del trabajo de Florez-Montaña et al. [51].



**Figura 1.5.** Mecanismo de reacción del etanol sobre sitios de Pt en medio ácido (vías de A a N) [51].

Las reacciones G, L y M siguen un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, que requiere la presencia de especies oxigenadas (como  $OH_{ads}$ ) para iniciar la oxidación. Estas especies provienen de la hidrólisis de la molécula de agua (reacción complementaria  $Z_1$ ) [52]. La distribución de los productos formados durante la reacción, entonces, depende en gran medida de la naturaleza del electrolito (condiciona el pH y los aniones presentes) y de la concentración de etanol [53–55]. Existen estudios en la bibliografía donde se relaciona la concentración de etanol con el desempeño de la ROE. Se observó que a menores concentraciones de etanol (entre 0,05 y 0,1 M), la ruptura del enlace C-C era más significativa y la producción de acetaldehído era despreciable. Sin embargo, a concentraciones más altas del combustible se inhibían la formación de  $CO_2$  y ácido

acético, dando lugar a la formación del acetaldehído como producto mayoritario [56–59].

Considerando el mecanismo antes expuesto, la lenta cinética de reacción y los diferentes compuestos que pueden actuar como veneno para los sitios metálicos activos, se han propuesto múltiples enfoques para optimizar los electrocatalizadores anódicos bi y trimetálicos, con el objetivo de encontrar un segundo y/o tercer metal adecuado que acompañe al Pt en la ROE.

A pesar de que se han propuesto diversas teorías para explicar el efecto promotor de los segundos o terceros elementos anexados al metal activo, el tema sigue siendo objeto de debate. Se ha demostrado que los metales de transición mejoran el comportamiento electrocatalítico de los electrodos, ya sea al minimizar las especies químicas que envenenan al catalizador o al promover el proceso de oxidación principal. Existen tres hipótesis principales [60–63]:

- *Teoría electrónica o de ligandos.* Se sugiere que los promotores metálicos modifican las propiedades electrónicas del sustrato (metal activo) o actúan como intermediarios redox. El efecto ligando está asociado con la promoción sinérgica de la electrooxidación de moléculas orgánicas al formar aleaciones, lo que resulta en un aumento de las vacancias de banda d del Pt.
- *Teoría del efecto estérico.* Considera los átomos del elemento adicional como bloqueadores de la reacción de formación del veneno, asumiendo que se producen en más sitios de los necesarios para la reacción principal.
- *Teoría del mecanismo bifuncional.* Se basa en el mecanismo mediante el cual la reacción de oxidación, tanto la del alcohol como la del producto intermedio, se ve favorecida por la adsorción de radicales de oxígeno o hidróxido sobre los promotores o átomos cercanos a las especies reaccionantes. Este mecanismo implica la incorporación de átomos de un metal en la estructura cristalina de otro. De esta forma, un átomo metálico realiza la oxidación parcial del combustible mientras que otro átomo facilita la formación de hidroxilo a partir del agua presente en el medio. Al realizar estos procesos de manera independiente pero en proximidad cercana, se favorece el proceso catalítico.

Según las teorías electrónica y bifuncional, se infiere que la función del segundo elemento es incrementar la adsorción de grupos OH en la superficie del catalizador a

bajos sobrepotenciales, lo que favorece la oxidación electroquímica de los productos intermediarios que producen envenenamiento durante la ROE.

### 1.5.1. Soportes

El carbón es uno de los elementos más versátiles, ya que presenta diversas variedades alotrópicas como consecuencia de sus cuatro electrones de valencia. Cada uno de sus alótropos presenta una estructura y dimensiones específicas, entre los más conocidos se encuentran el grafeno y el diamante. A su vez, cada uno de ellos puede existir en diferentes materiales presentando diversas propiedades electroquímicas [64–67].

Los átomos de carbono que constituyen al grafeno tienen una hibridación  $sp^2$  y, los materiales que se basan en él, presentan diferentes propiedades que los hacen muy útiles para diversas aplicaciones. Entre estas propiedades destacan su elevada superficie, excelente conductividad eléctrica y propiedades mecánicas [65]. A su vez, sus aplicaciones van desde el almacenamiento y producción de energía, pasando por la eliminación de contaminantes y la detección/liberación de fármacos, hasta la catálisis, entre otros [66,68–73].

Por su parte, los átomos de carbono que forman el diamante presentan una hibridación  $sp^3$  y una geometría tetraédrica. Sus enlaces covalentes se extienden en un espacio tridimensional provocando que sus electrones se encuentren localizados, confiriéndole propiedades como una gran dureza y conductividad térmica, así como también importantes propiedades ópticas. Debido a su localización electrónica, presenta una baja conductividad eléctrica, por lo que suele doparse con heteroátomos para mejorarla [65,74].

Es importante destacar que los soportes ejercen un rol crucial en el desempeño electrocatalítico de los catalizadores [13]. Los más comúnmente mencionados en la bibliografía son los carbonosos, es así que los nanotubos de carbón de pared simple o múltiple, carbones activados, grafeno, negro de carbón, carbón Vulcan, fieltros de carbón, entre otros han sido extensamente estudiados [5,13].

Actualmente, las investigaciones sobre materiales carbonosos se han intensificado, especialmente en el desarrollo y síntesis de estructuras porosas, debido a la

fuerte influencia que éstas tienen en las propiedades finales del material [75–77]. Algunos materiales carbonosos se caracterizan por la presencia de capas con enlaces C-C principalmente  $sp^2$  (similar al grafeno), donde la separación entre capas determina la formación de poros. Por otro lado, existen otros materiales carbonosos cuya síntesis implica el uso de una plantilla o “*template*”. En estos casos, la estructura porosa que se obtiene es más ordenada [78,79].

Esta Tesis se enfoca no solo en la preparación de electrocatalizadores anódicos para DEFCs sino también en la síntesis de materiales carbonosos, diseñados como soportes de los mencionados electrocatalizadores, con el objetivo de mejorar su rendimiento. Para ello, se realizó un análisis de los métodos de síntesis y de la bibliografía relevante en cada caso.

### 1.5.1.1. Carbón mesoporoso

El carbón mesoporoso es ampliamente utilizado en variadas aplicaciones (adsorbente en procesos de separación, almacenamiento de gas, soporte de catalizadores, en dispositivos de almacenamiento energético, entre otras) debido a sus propiedades físicas y químicas (conductividad eléctrica y térmica, estabilidad química, baja densidad) y su amplia disponibilidad [77,80,81].

En las últimas décadas, se han desarrollado y optimizado dos grandes vías de síntesis para estos materiales, las mismas son a través de un *i) hard template*, o *ii) soft template* [77].

En lo que respecta al primer mecanismo, se utiliza una plantilla mesoporosa que se encarga de definir el tamaño de los poros del material final. A su vez, se ha encontrado también una gran variedad y versatilidad en los precursores carbonosos empleados para formar la estructura de los carbones mesoporosos. La elección de la plantilla y del precursor carbonoso determina el tipo de estructura final que se obtiene, ya sea ordenada o desordenada, con distribuciones de poros estrechas o amplias, entre otras características [82]. Generalmente, los *hard template* más utilizados son los basados en materiales inorgánicos como sílices o zeolitas.

Por otro lado, el método del *soft template* utiliza moléculas anfifílicas, como

surfactantes y bloques de copolímeros, que se autoensamblan en estructuras organizadas a nivel nanométrico. La preparación a través de este método depende fuertemente de las interacciones químicas entre las plantillas orgánicas empleadas y los precursores carbonosos. Ofrece la ventaja de permitir un control mucho más preciso sobre la forma y el tamaño de los poros, así como también de las propiedades texturales del material obtenido. Tal y como sucede en el método *hard template*, el *soft template* proporciona una gran variedad y versatilidad tanto en los precursores carbonosos como en las plantillas a utilizar. Permite preparar materiales carbonosos con una alta organización y uniformidad en la distribución de tamaño de poros [83,84]. Los pasos generales para la preparación de carbón mesoporoso mediante el método *soft template* son [77,85–88]:

- I) Formación del ensamblaje molecular, este paso es vital para la formación de las estructuras de los materiales. Aquí se forman los ensamblajes entre el compuesto que actúa como surfactante y aquel que es el precursor carbonoso. Las interacciones tanto hidrofílicas como hidrofóbicas son cruciales en este autoensamblaje.
- II) Polimerización y reticulación, donde el precursor de carbono polimeriza y retícula dentro de las fases organizadas del surfactante de manera de formar una estructura polimérica robusta. En este paso puede incluirse un reticulado o curado térmico para estabilizar la estructura antes del proceso de carbonización.
- III) Carbonización, este proceso se realiza a altas temperaturas en una atmósfera inerte. La estructura orgánica polimérica se convierte en una matriz carbonosa. Durante este proceso, el surfactante se descompone dando lugar a una estructura porosa constituida por carbón.
- IV) Eliminación de residuos de la plantilla, este paso es opcional, ya que se utiliza para eliminar posibles residuos de la plantilla. La ejecución o no de este paso dependerá de las cantidades usadas de surfactante y la dificultad del mismo para ser eliminado en el paso (III). En caso de ser necesario, en esta etapa puede utilizarse la eliminación por extracción con solventes.

Algunos de los agentes estructurantes más usados son el bromuro de hexadeciltrimetilamonio y el poliestireno-b-poli(4-vinilpiridina), surfactante y copolímero en bloque, respectivamente. Por su parte, el cloruro de polidialildimetilamonio es un agente estructurante que se encuentra dentro del grupo de los copolímeros y ha sido extensamente

utilizado en la bibliografía para la síntesis de carbones mesoporosos a través de la técnica de *soft template* [89–92].

En lo referido a celdas de combustible, Viva et al. [90] estudiaron la síntesis de carbón mesoporoso para su posterior utilización como soporte en electrocatalizadores de PtRu para la reacción de electrooxidación de metanol. El soporte se sintetizó a través de la obtención de una resina resorcinol-formaldehído y su posterior calcinación. Según los resultados obtenidos, el catalizador PtRu soportado sobre carbón mesoporoso presentó un mejor desempeño electroquímico en comparación con PtRu/carbón Vulcan. Además, para el catalizador PtRu/carbón mesoporoso se observó una mayor superficie específica electroquímicamente activa (EASS), un menor porcentaje de envenenamiento por CO, una mayor conversión a CO<sub>2</sub> y un aumento en la corriente de oxidación del metanol. Esta mejora en el desempeño electroquímico podría deberse a la estructura del carbón mesoporoso y su posible efecto sinérgico con los metales depositados, según concluyeron estos autores. En un trabajo posterior, Viva et al. [93] evaluaron catalizadores de Pt soportados sobre carbón mesoporoso en las reacciones anódica y catódica de una PEMFC. El carbón mesoporoso se sintetizó de forma análoga a su trabajo anterior y los catalizadores se prepararon a través del método de reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio. Los desempeños obtenidos para el catalizador soportado sobre carbón mesoporoso en el cátodo fueron similares a los del catalizador comercial (Pt(40)/E-TEK), mientras que en el compartimiento anódico el desempeño fue levemente superior al del comercial. Los autores atribuyeron este comportamiento al efecto de la mesoporosidad en el transporte de masa. Por su parte, Montiel et al. [94] prepararon catalizadores de PtRu soportados sobre diferentes carbones mesoporosos para la reacción de electrooxidación de metanol. Los soportes fueron sintetizados utilizando el método de *hard template* a través de una resina resorcinol-formaldehído usando PDADMAC como agente estructurante y dos plantillas de sílice comercial (Sipernat® y Aerosil®). El carbón obtenido utilizando Aerosil® exhibió una distribución de tamaño de poros amplia con su máximo ubicado en los 21 nm, mientras que los carbones obtenidos con Sipernat® mostraron una distribución bimodal (un pico estrecho en 5 nm y uno ancho en 30 nm). A su vez, todos los materiales presentaron elevados valores de superficie específica y volumen total de poros. En cuanto al comportamiento electroquímico de los catalizadores, el mejor desempeño fue exhibido por el preparado sobre el soporte con mayor volumen

total de poros. Dicho catalizador mostró la mayor eficiencia en la conversión de metanol hacia  $\text{CO}_2$  y alcanzó los mejores rendimientos en las mediciones de celda prototipo. Este comportamiento fue atribuido a la estructura del soporte, que no solo permitió una buena distribución de partículas sino también la difusión del metanol y del  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, Kuppan et al. [95] emplearon carbón mesoporoso como soporte para catalizadores monometálicos de Pt, que fueron evaluados en la reacción de oxidación de metanol. Para la síntesis del soporte se utilizó la vía de *hard template* empleando sílice. Se concluyó que el desempeño electroquímico del catalizador soportado sobre carbón mesoporoso fue notablemente mejor y posee una mayor estabilidad comparado con un catalizador soportado sobre un carbón comercial (E-TEK). Esto último podría deberse, según los autores, a una mejor y más uniforme distribución de partículas metálicas debido a la estructura del carbón mesoporoso. En el caso de Theres et al. [96], sintetizaron carbón mesoporoso ordenado mediante el método de *soft template*, empleando Pluronic F127 como agente estructurante. Se utilizaron diferentes precursores metálicos (nitratos y cloruros), con relaciones atómicas Ni:Co iguales a 3:1, 1:1 y 1:3. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de electrooxidación de metanol en medio básico. Los autores concluyeron que el catalizador Ni(1)Co(3), preparado a partir de nitratos, presentó el mejor desempeño electroquímico, atribuyendo este resultado a diferentes factores: *i*) el soporte sintetizado, que presenta características fisicoquímicas e interacciones metales-soporte que repercuten de manera positiva en el desempeño electrocatalítico; *ii*) la sinergia entre los dos metales y *iii*) el uso de nitratos como precursores metálicos. Otros autores que han investigado sobre el carbón mesoporoso son Arroyo-Gomez et al. [97]. Prepararon electrocatalizadores trimetálicos PtPdNi sobre diferentes soportes: *i*) dos carbones activados obtenidos a partir de biomasa, *ii*) carbón micro-mesoporoso (utilizando SBA-15 como plantilla), y *iii*) negro de carbón comercial. El objetivo fue evaluar dichos catalizadores en la reacción de electrooxidación del etanol en medio alcalino. Se obtuvieron diferentes valores de EASS según el tipo de soporte, siendo el catalizador soportado sobre carbón mesoporoso el que presentó el mejor desempeño electroquímico y el mayor valor de superficie específica electroquímicamente activa. Además, las evaluaciones de durabilidad y resistencia al envenenamiento indicaron que el catalizador trimetálico soportado sobre carbón mesoporoso presentó el mejor rendimiento. Los autores atribuyeron el excelente comportamiento de este catalizador a la naturaleza del sustrato, ya que permite una buena y uniforme dispersión de las nanopartículas y, además, facilita el transporte de masa de los reactivos y productos, lo

que conduce a un sistema catalítico altamente eficaz. Por otro lado, Yuan et al. [98] sintetizaron carbón mesoporoso grafitico a partir de sacarosa y óxido de hierro mesoporoso como plantilla. A su vez, los autores utilizaron dos soportes comerciales a modo de comparación: carbón mesoporoso CMK-3 y carbón Vulcan. El objetivo fue preparar catalizadores monometálicos de Pt para la reacción de oxidación de etanol. Se determinó que el soporte sintetizado presenta una estructura mesoporosa y las nanopartículas de Pt depositadas están uniformemente distribuidas. Además, teniendo en cuenta los resultados electroquímicos, se observó que el catalizador soportado sobre carbón mesoporoso grafitico mostró un mejor desempeño electroquímico. Los autores atribuyeron estos resultados a las propiedades electrónicas y a la orientación cristalográfica estructural del soporte. En el caso de Chen et al. [99] prepararon un catalizador de Pd soportado sobre carbón mesoporoso “autodopado” con defectos (SDMC) con el objetivo de evaluarlos en las reacciones de electrooxidación de etanol y etilenglicol en medio básico. El soporte fue sintetizado a partir de una resina de resorcinol-formaldehído utilizando polietilenglicol como agente estructurante y se empleó un molino a bolas para lograr el “autodopaje” con defectos del material. El catalizador Pd/SDMC presentó un mejor desempeño electroquímico en comparación con un catalizador comercial Pd/C (Alfa Aesar). Este comportamiento fue atribuido a una mejor dispersión de las partículas de Pd, debido a los defectos superficiales creados como consecuencia de la síntesis del soporte.

### **1.5.1.2. Carbón activado a partir de cáscara de arroz**

En la actualidad, se ha puesto especial atención a la utilización de la biomasa generada como desecho en la industria y en el sector agropecuario, con el fin de transformar esos residuos en materiales novedosos y útiles para otras aplicaciones como es la catálisis.

Los carbones activados presentan múltiples ventajas, como superficies específicas elevadas y una estructura de poros controlada [100]. Además, poseen un proceso de diseño y manufactura simples, son resistentes a ambientes corrosivos y/o tóxicos, y, también, son muy eficaces como soportes en catalizadores soportados [101,102].

Estos materiales pueden obtenerse a partir de residuos industriales, como

carbones bituminosos [101,103,104], o residuos de biomasa [101,104] típicamente a través de una activación física, química o fisicoquímica. Además, cada una de ellas presenta una gran versatilidad en cuanto a los reactivos o agentes a utilizar.

La activación física se lleva a cabo, comúnmente, mediante dos etapas. La primera incluye una carbonización o pirolisis en atmósfera inerte, mientras que en la segunda se realiza una activación en atmósfera oxidante ( $\text{CO}_2$  o mezclas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  o aire), llegando a temperaturas entre 800 y 1000 °C [101,105].

Por su parte, la activación química puede darse en una o dos etapas. En el caso de desarrollarse en una etapa, se impregna el material a activar con el agente químico y se lo carboniza a elevadas temperaturas. Cuando la activación es en dos etapas, el material es carbonizado en atmósfera inerte, y luego se impregna con el agente químico. Finalmente, se lo trata térmicamente entre 400 y 900 °C [101,106]. Los agentes químicos utilizados para activar los materiales son muy variados, los más comúnmente utilizados son KOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [104,105,107,108]. La activación química ofrece algunas ventajas sobre la activación física: puede realizarse en un solo paso y requiere menores temperaturas [104].

Finalmente, la activación fisicoquímica implica una combinación de los métodos anteriores, ya que el precursor carbonoso se impregna con el agente químico y se trata térmicamente en una atmósfera oxidante [109–111]. Generalmente este método se utiliza cuando el agente químico empleado es difícil de eliminar a través del lavado, lo que podría ocasionar una obstrucción en los poros [111].

El método hidrotermal, conocido por los científicos desde 1913, ha vuelto a ganar relevancia en tiempos recientes debido a su sustentabilidad y bajo costo [112]. Se le ha prestado especial atención debido a su simplicidad y a la posibilidad de obtener hidrocarburos o hidrochars (sólido generado luego del proceso hidrotermal) con una alta cantidad de grupos superficiales oxigenados [113]. Esta característica hace que los mencionados hidrochars sean promisorios en diversas áreas como adsorción, soportes catalíticos, administración de fármacos y síntesis de carbones activados [113]. El método consiste en mezclar un precursor rico en carbón con agua destilada y someter la mezcla a temperaturas moderadas (150 – 350 °C) bajo presión autógena en un autoclave durante un determinado lapso de tiempo [112,114,115]. Una desventaja de este proceso es que estos hidrochars tienen una baja superficie

específica y porosidad [116,117]. Por lo tanto, generalmente, se someten a activaciones físicas o químicas adicionales para mejorar sus propiedades texturales. Una forma de evitar este inconveniente es combinar el método hidrotermal con el físico o el químico. Autores como, por ejemplo, Quesada-Plata et al. [118], Rodríguez et al. [119] y Romero-Anaya et al. [120] realizaron el tratamiento en autoclave utilizando una solución de  $H_3PO_4$ , mientras que otros como Jain et al. [121,122] lo hicieron usando  $ZnCl_2$ .

Existen diversas biomásas cuyo alto contenido de carbono las convierte en potenciales precursores para la preparación de carbones activados. Entre las posibles materias primas se encuentran, por ejemplo, cáscaras de desechos agroindustriales (arroz, avena, nueces, avellanas, coco), semillas, carozos de frutas y verduras, maíz y su rastrojo, fibra de palma, aserrín de diferentes árboles o arbustos [114,123,132–140,124–131]. En este sentido, Huang et al. [141] estudiaron la síntesis de un material carbonoso activado con ácido fosfórico a partir de carozos y semillas de frutas, con el fin de utilizarlo como electrodo en supercapacitores. En trabajos previos, encontraron que el fósforo era beneficioso para la estabilidad de los materiales en los electrodos y que 0,89 es la proporción másica óptima de ácido fosfórico/carozos. Con esta información, encontraron que el material calcinado a una temperatura igual a 900 °C fue el que presentó el mejor desempeño. Los autores atribuyeron este comportamiento a que el material combina la cantidad de fósforo superficial y porosidad adecuadas. Otro ejemplo de la gran variedad de materia prima disponible es el trabajo realizado por Sych et al. [142], donde sintetizaron carbón activado a partir del marlo de maíz realizando la activación con ácido fosfórico. Se comprobó la existencia de una gran cantidad de grupos ácidos generados en la superficie del material, además de una alta porosidad y una elevada superficie específica. Por otra parte, Valero-Romero et al. [143] investigaron la síntesis de carbones activados a partir de carozos de olivas. Su objetivo fue comprobar el rol del fósforo superficial en la estabilidad de los materiales durante los procesos de oxidación y reducción. Determinaron que el fósforo superficial reacciona preferentemente con grupos oxigenados para formar grupos superficiales más estables a altas temperaturas y con una alta capacidad redox.

Al evaluar las posibles biomásas disponibles para la obtención de carbón activado durante esta Tesis, se consideró la generación de residuos agroindustriales

del país. Argentina, de perfil agrícola-ganadero, genera gran variedad y cantidad de residuos de biomasa que, habitualmente, representan un problema ecológico-ambiental. Por ejemplo, el cultivo de arroz se desarrolla principalmente en las provincias de Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Chaco y Formosa con un total de 1,6 millones de toneladas anuales [144]. La cáscara de arroz, cuando se presenta como desecho en grandes cantidades, se quema, lo que genera gases de efecto invernadero, o simplemente se descarta. En este sentido, su aprovechamiento como materia prima para la manufactura de carbón activado resulta innovador e importante desde el punto de vista medioambiental.

Analizando la bibliografía existente, se encontraron autores como Yi et al. [145] que estudiaron el uso de la cáscara de arroz como materia prima en la síntesis de materiales carbonosos activados (mediante ácido fosfórico) para su aplicación en celdas de combustible de metanol directo (DMFCs). Debido al alto contenido de sílice en este material, y con el fin de analizar su influencia en el desempeño catalítico, se sintetizaron dos soportes: uno tratado térmicamente en atmósfera inerte y el otro tratando con HF para remover la sílice. Hallaron que ambos soportes sintetizados presentaban una superficie específica mayor que la de carbones comerciales (como el carbón Vulcan, por ejemplo). Además, al depositar los metales, se encontró una buena dispersión de partículas, con tamaños de entre 1 y 3 nm. Teniendo en cuenta los resultados electroquímicos, se halló que los catalizadores preparados utilizando los soportes sintetizados obtuvieron mejores desempeños que aquel preparado con el carbón comercial. Los autores atribuyeron estos resultados a la presencia de mesoporosidad en los soportes sintetizados. Jiao et al. [146] utilizaron cáscara de arroz para obtener materiales carbonosos, realizando la activación con bases (NaOH y KOH). El objetivo fue evaluar estos materiales en el cátodo de celdas de combustible microbiales, ya que los materiales tradicionales para estos electrodos son muy costosos. Los estudios estructurales revelaron que el soporte tratado con KOH presentó una mayor superficie específica. Las caracterizaciones electroquímicas demostraron que este soporte exhibió, además, el mejor desempeño electroquímico. Los autores atribuyeron este comportamiento al alto valor de superficie específica alcanzado y al elevado contenido de C presente en el soporte. Por otra parte, Jeon et al. [147] también sintetizaron carbón activado a partir de cáscara de arroz mediante una activación química básica (KOH), variando las relaciones másicas soporte:base.

A partir de esos carbones sintetizados, se prepararon catalizadores de PtRu para la reacción de oxidación de metanol. Se halló que existe una relación másica óptima soporte:base para la cual se obtiene no solo el mejor desempeño electroquímico, sino también el mayor valor de superficie específica. Los autores relacionaron ambos resultados, concluyendo que la mayor superficie específica permitió una mejor distribución de las partículas metálicas, lo que favoreció el desempeño electroquímico.

A pesar de la existencia de los ya mencionados trabajos referidos al uso de la cáscara de arroz como soporte en la reacción de metanol, no se ha encontrado bibliografía sobre su empleo para las DEFCs. Por este motivo, resulta interesante considerar este tipo de materiales para desarrollar nuevos electrocatalizadores para la reacción de oxidación del etanol. Este enfoque resulta sumamente atractivo, ya que permitiría otorgar un valor agregado a un importante desecho del sector agroindustrial.

### 1.5.1.3. Polianilina carbonizada

Los carbones obtenidos a partir de la carbonización de compuestos poliméricos han surgido como una alternativa interesante para reemplazar a los carbones convencionales. En este sentido, los polímeros intrínsecamente conductores han recibido gran atención y han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades electrónicas, mecánicas y químicas, que los hacen atractivos para diversas aplicaciones industriales [148]. Entre estos compuestos, la polianilina se destaca como uno de los más estudiados en las últimas décadas, debido a su estructura química única y su versatilidad en diversas aplicaciones. Este interés se debe, principalmente, a sus propiedades eléctricas y químicas, que la hacen adecuada en una amplia gama de tecnologías, como dispositivos de almacenamiento de energía, sensores, materiales anticorrosión y electrodos flexibles [149].

Se han desarrollado diferentes vías de síntesis de la polianilina, las más importantes se describen a continuación [148,149].

- *Polimerización química.* Es el método más común para sintetizar polianilina, generalmente mediante oxidación química del monómero (anilina) en soluciones acuosas de ácido utilizando persulfato de amonio como agente oxidante. La ventaja principal de este método es su

simplicidad, aplicabilidad a gran escala y bajo costo, aunque uno de sus inconvenientes es la agregación de partículas y la formación de morfologías irregulares. Es posible optimizar este método mediante la variación del pH, la temperatura y el uso de diferentes dopantes para ajustar las propiedades electrónicas y mecánicas del producto final.

- *Polimerización electroquímica.* Implica un proceso de oxidación-reducción controlado en el cual los monómeros de anilina se oxidan en la superficie del electrodo para formar polianilina. Permite depositar capas delgadas del polímero sobre electrodos mediante la aplicación de una corriente o potencial constante. Aunque este método es más costoso, es preferido para aplicaciones donde se requieren películas delgadas y uniformes de polianilina.
- *Polimerización fotocatalítica.* Es un método emergente y atractivo que utiliza la luz como catalizador para iniciar la polimerización del monómero. Este proceso tiene ventajas importantes, especialmente en términos de control de la morfología y de la composición del polímero.
- *Polimerización en emulsión.* La polianilina se sintetiza dispersando anilina en una fase acuosa, estabilizada mediante surfactantes como dodecilsulfato de sodio. La polimerización se realiza en gotas de emulsión, donde se controla la morfología del polímero mediante la elección de surfactantes y co-surfactantes.

Por su parte, la síntesis de polianilina en combinación con nanotubos de carbón también puede realizarse mediante diversas vías de preparación, similares a las enunciadas anteriormente. Algunas de las ellas incluyen [150]:

- *Electrodeposición.* Los nanotubos de carbón se mezclan con el monómero de anilina y se deposita una película sobre un electrodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Una de las ventajas de esta vía de síntesis radica en un control preciso sobre el espesor y la uniformidad de la película.
- *Polimerización in situ.* Se disuelve la anilina en presencia de los nanotubos de carbón dispersos y luego se añade el agente oxidante para formar la

polianilina. Los nanotubos de carbón se dispersan previamente mediante ultrasonido para asegurar una integración homogénea en la matriz. Este método es adecuado para producir grandes cantidades de material. La polimerización in situ permite la deposición directa de la polianilina sobre la superficie de los nanotubos de carbón, creando interacciones fuertes entre la matriz y los nanotubos de carbón, lo que mejora las propiedades mecánicas y eléctricas del material.

- *Polimerización interfasial.* Este método requiere la presencia de una interfase entre dos sustancias inmiscibles: una fase orgánica (que contiene el monómero de anilina) y una fase acuosa (que contiene el oxidante). La polimerización ocurre en la interfase, lo que permite el crecimiento controlado de fibras de polianilina. Es un método ventajoso para la síntesis de polianilina de morfología definida, como nanofibras o nanotubos, con nanotubos de carbón distribuidos uniformemente en la matriz.
- *Mezcla en solución.* Es un proceso simple donde la polianilina y los nanotubos de carbón se disuelven o dispersan en un solvente adecuado. Para mejorar la dispersión de los nanotubos de carbón, se utilizan técnicas como ultrasonido de alta potencia, lo que ayuda a desintegrar los agregados de nanotubos de carbón. Después de la mezcla, la solución se seca para formar el compuesto. Este enfoque es muy eficaz para obtener una dispersión homogénea y se utiliza cuando se necesita integrar una alta concentración de nanotubos de carbón en la matriz.

Existen múltiples métodos de síntesis reportados para la obtención de polianilina, cada uno con características específicas que influyen en las propiedades finales del material. En este contexto, se llevó a cabo una revisión de la literatura enfocada en el uso de la polianilina como material relevante en el campo de las celdas de combustible, con el objetivo de identificar estrategias de síntesis y aplicaciones que potencien su desempeño electroquímico. En este sentido, Kim et al. [151] estudiaron electrocatalizadores bimetálicos de PtRu soportados sobre polianilina y negro de carbón para la reacción de electrooxidación de metanol en medio ácido. El soporte fue sintetizado mediante el método de polimerización química en una solución ácida acuosa mientras

que los catalizadores se prepararon por electrodeposición de los metales. Los catalizadores soportados sobre polianilina mostraron un mejor desempeño, el cual fue atribuido al relativamente alto valor de conductividad eléctrica alcanzado por el soporte y al aumento en el valor de EASS. Esto último, a su vez, puede relacionarse con los bajos valores de tamaño de partícula obtenidos y su bajo porcentaje de agregación. Nodehi et al. [152] desarrollaron catalizadores de Pd, Ag y PdAg para la electrooxidación de etanol en medio básico. Los autores prepararon, a través de electrodeposición de los metales, cinco catalizadores en total: Ag, Pd y PdAg soportados sobre polianilina y Ag y Pd directamente depositados sobre el electrodo de trabajo. Se variaron algunos parámetros de síntesis y se concluyó que los catalizadores de PdAg depositados sobre polianilina fueron los más prometedores para la oxidación del alcohol en el ánodo respecto a los otros catalizadores estudiados. Quilez-Bermejo et al. [153] estudiaron la síntesis de polianilina y polianilina desdopada (se elimina el efecto del contraión  $\text{Cl}^-$  tratando la polianilina con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), el efecto de diferentes tratamientos térmicos (en atmósfera de  $\text{N}_2$  y de  $\text{O}_2$  utilizando en cada caso 600 y 800 °C) de dichos soportes, y su desempeño en la reacción de reducción del oxígeno en medio ácido y alcalino. Los autores concluyeron que el tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{O}_2$  favorece la formación de grupos funcionales oxonitrogenados, los que poseen un efecto promotor en la reducción de oxígeno. Por otro lado, en un trabajo posterior de los mismos autores [154] se realizó un análisis puntual sobre la polianilina tratada en atmósfera de  $\text{N}_2$  en un rango acotado de temperatura (entre 600 y 1200 °C). Se concluyó que la temperatura es un factor crucial en la síntesis de este soporte, ya que, si se controla correctamente, se logran las propiedades adecuadas de porosidad, conductividad eléctrica y orden estructural. Se halló que la temperatura óptima para el tratamiento térmico con  $\text{N}_2$  es de 1100 °C habiéndose obtenido con este soporte desempeños electroquímicos, para la reducción de  $\text{O}_2$ , similares a los de un catalizador de Pt(20)/carbón Vulcan y mejores que para otros soportes nitrogenados. Además, autores como Wang et al. [155] desarrollaron catalizadores libres de Pt para la electrooxidación de etanol. Emplearon una estructura de “sándwich de nanotubos” compuesta por Pd y polianilina, sintetizada mediante electrodeposición empleando una plantilla. Se halló que esta disposición estructural genera una mejora notable en la actividad electrocatalítica en comparación con catalizadores como Pd en forma de nanotubos o Pd sobre un carbón comercial. Además, la estabilidad de estos catalizadores resultó superior. Por otra parte, Pandey et al. [156] investigaron la electrodeposición de nanofibras de Pd-polianilina para la reacción de oxidación de ácido fórmico, metanol y etanol. La síntesis consistió en un

método de un solo paso donde se realizó una polimerización in-situ y simultáneamente la formación de los films de Pd-polianilina. Se comprobó que el electrocatalizador mostró un excelente desempeño en la electrooxidación de metanol y etanol en medio básico. Los autores atribuyeron este comportamiento a múltiples factores: *i)* la estructura fibrilar y porosa, que maximiza los sitios activos disponibles; *ii)* una mejor resistencia al envenenamiento y *iii)* facilidad en el transporte de electrones, debido a la sinergia generada entre el Pd y la polianilina.

Por otra parte, De et al. [157] analizaron el desempeño electroquímico de catalizadores de Pt en un soporte híbrido de nanotubos de carbón funcionalizados (mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>) y polianilina (NTf-polianilina) para DEFCs. Observaron que la polianilina se polimerizó sobre las paredes externas de los NTf y determinaron que las partículas de Pt se encontraban más y mejor dispersas cuando el soporte era híbrido (NTf-polianilina). Concluyeron que la presencia del polímero mejoraba notablemente el desempeño del electrocatalizador en la reacción de oxidación del etanol debido a efectos electrónicos entre el soporte híbrido y las nanopartículas de Pt. Amani et al. [158] estudiaron el desempeño de catalizadores mono y bimetalicos de PtSn soportados en un híbrido de carbón Vulcan y polianilina (VC-polianilina) para la oxidación de metanol, comparándolos con un catalizador comercial (PtRu/C provisto por Electrochem Inc.). Los autores hallaron que los catalizadores bimetalicos soportados sobre VC-polianilina mostraron un mejor desempeño electroquímico para la reacción estudiada, una mayor resistencia al envenenamiento por CO y una considerable disminución en el *crossover* de metanol. Los autores atribuyeron dichos resultados a por la sinergia establecida entre los metales y la presencia de las nanofibras de polianilina dopada. Por otro lado, Anggraini et al. [159] estudiaron la estabilidad del soporte híbrido de carbón activado y polianilina para su uso en supercapacitores. En este caso, al igual que en el trabajo realizado por Amani et al. [158], la síntesis del híbrido se realizó en forma mecánica y no mediante una polimerización química modificada con el agregado del material carbonoso. Finalmente, se concluyó que este soporte presenta muy buena resistencia y estabilidad, lo que lo hace adecuado para utilizarse en supercapacitores. Wu et al. [160] investigaron la síntesis del soporte híbrido compuesto de nanotubos de carbón funcionalizados con una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> (NTf) y polianilina mediante el método de polimerización in-situ. Mediante técnicas de caracterización espectroscópicas, se encontró que los grupos carboxilos formados por la funcionalización ácida de los NT se localizaban en los

extremos y en los lados de sus estructuras, haciendo que la polianilina interaccione con los mismos y polimerice en la superficie de los nanotubos de carbón. Además, se concluyó que una pequeña adición de NTf a la polianilina resultaba en un aumento significativo de la conductividad. Por otra parte, Roy et al. [161] estudiaron la síntesis vía polimerización in-situ del soporte polianilina-NT, destinado a ser utilizado como material en los electrodos de supercapacitores y como catalizador en la reacción de obtención de hidrógeno en medio ácido. Se comprobó que el material presenta un excelente comportamiento pseudocapacitivo, con una conductividad eléctrica mayor que la correspondiente a cada uno de los soportes por separado y una excelente estabilidad. Además, presentó un muy buen desempeño en la obtención de hidrógeno comparado con los obtenidos para los soportes puros. Por otro lado, Zhang et al. [87] investigaron diferentes formulaciones para catalizadores de PtRu soportados sobre polianilina-NT para DMFCs. El soporte híbrido se sintetizó mediante electropolimerización in-situ y los catalizadores se prepararon utilizando el método de co-electrodeposición. Se observó que los catalizadores tenían una estructura de tres capas y que las partículas metálicas estaban uniformemente distribuidas en el soporte. Además, a través de los métodos electroquímicos, se determinó que la formulación másica Pt(9,8)Ru(1) presentó un mejor desempeño en comparación con los monometálicos y las demás formulaciones de catalizadores bimetálicos.

### 1.5.1.4. Funcionalización de los materiales carbonosos

La funcionalización de materiales carbonosos es un proceso extensamente estudiado que, según diversos autores, ofrece ventajas significativas al momento de mejorar sus propiedades. Entre los principales beneficios se encuentran: *i)* el aumento de la reactividad y/o afinidad química, al crear sitios que potencian la capacidad de los materiales para unirse a otras moléculas; *ii)* una mejora en la solubilidad y dispersión; *iii)* el ajuste de las propiedades eléctricas y electrónicas, ya que la modificación de la superficie puede cambiar el comportamiento eléctrico. En resumen, la funcionalización convierte a los materiales en herramientas muy versátiles, capaces de ofrecer rendimientos optimizados en una amplia variedad de aplicaciones.

Existen diferentes tipos de funcionalizaciones entre las que se encuentran:

- *Covalente*. Implica la formación de enlaces fuertes entre la superficie del

material y los grupos funcionales, lo que permite una modificación duradera de las propiedades superficiales y eléctricas al interrumpir la conjugación de los enlaces  $\pi$ . Dentro de las funcionalizaciones covalentes más comúnmente utilizadas se encuentran la oxidación química ( $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), reacciones de diazonio (sales de diazonio + ataque nucleofílico), aminación ( $\text{NH}_3$  o aminas primarias) y cicloadiciones (azometinas).

- *No covalente.* No se alteran las redes conjugadas del carbono, lo que permite que se conserven las propiedades electrónicas del material original. Entre las funcionalizaciones más utilizadas están las interacciones  $\pi$ - $\pi$  (compuestos aromáticos), interacciones electrostáticas (funcionalización covalente + moléculas cargadas) y adsorción de polímeros (polietilenglicol o polivinil alcohol).
- *Por plasma y tratamientos por radiación.* Son métodos limpios y efectivos a la hora de introducir grupos funcionales superficiales, ya que no emplean agentes químicos agresivos. Los más utilizados son el plasma de oxígeno y nitrógeno (introducen grupos oxigenados y de nitrógeno, respectivamente) y la irradiación con UV (introduce defectos y grupos funcionales oxigenados).
- *Mediante polímeros y biomoléculas.* Permite ajustar las propiedades superficiales de los materiales. Entre los comúnmente usados se encuentran los injertos poliméricos (polietilenglicol, polianilina, entre otros) e inmovilización de biomoléculas (funcionalización covalente + enzimas, proteínas, anticuerpos).

Existen numerosos trabajos en los que se modifican las superficies de los soportes mediante funcionalización. Un ejemplo de ello es el trabajo de Calvillo et al. [162], quienes investigaron la síntesis y modificación de carbón mesoporoso para su utilización como soporte en electrocatalizadores destinados a la reacción de oxidación de metanol. Para la síntesis del carbón mesoporoso emplearon sílice como plantilla y modificaron su superficie mediante un proceso de oxidación con ácido nítrico, evaluando dos alternativas: una solución concentrada de nítrico y otra diluida. Se comprobó que la funcionalización con ácido no modificó significativamente la estructura del carbón y, además, generó grupos oxigenados en la superficie. Los catalizadores sintetizados se

compararon con uno preparado sobre un soporte comercial (carbón Vulcan), resultando los primeros con un mejor desempeño electroquímico. Sin embargo, a pesar de las caracterizaciones realizadas, los autores no pudieron determinar con certeza las razones detrás del mejor desempeño de los catalizadores preparados. En un trabajo posterior de Calvillo et al. [163], evaluaron los catalizadores de Pt soportados sobre el mismo carbón mesoporoso funcionalizado con ácido nítrico en una PEMFC, donde el combustible utilizado fue hidrógeno. En este caso, el comportamiento de los catalizadores preparados sobre los soportes funcionalizados también superó al reportado para el catalizador comercial (Pt/E-TEK). Los autores pudieron concluir, en esta ocasión, que la química superficial del soporte desempeñó un rol fundamental en la mejora del comportamiento electrocatalítico de los catalizadores. En este sentido, hallaron que los grupos funcionales superficiales generados en el soporte como consecuencia de la funcionalización presentan interacciones electrónicas con los sitios de Pt favoreciendo la transferencia de electrones. Comignani et al. [164] estudiaron la influencia de las propiedades superficiales en los soportes utilizados en electrocatalizadores evaluados en la reacción de oxidación de alcoholes de cadena corta (metanol y etanol). En este caso se modificaron nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón Vulcan, realizando una funcionalización con ácido nítrico en condiciones moderadas. Hallaron que el soporte y su superficie tienen una influencia significativa en el tamaño de las partículas metálicas y en las interacciones electrónicas metal-soporte. Los resultados electrocatalíticos revelaron que el carbón Vulcan funcionalizado presentó el mejor desempeño para la oxidación de alcoholes y, además, un menor envenenamiento comparado con un catalizador comercial (Pt(20)Ru(10)/C provisto por Sigma Aldrich). Por su parte Chiang et al. [165] prepararon catalizadores de Pt soportado sobre láminas de grafeno funcionalizadas con ácido cítrico. Este catalizador presentó mejores características (dispersión de nanopartículas, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión) que un catalizador comercial (Pt/C Johnson Matthey). Además, presentó un valor de EASS mayor y una menor degradación en comparación con su contraparte comercial. Este comportamiento se atribuyó a las mejoras superficiales introducidas en las láminas de grafeno, ya que optimizan significativamente la interacción Pt-soporte. Jongsomjit et al. [166] evaluaron el impacto de soportes carbonosos funcionalizados en la actividad de catalizadores ternarios PdNiSn para la oxidación de etanol. Para ello funcionalizaron nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón Vulcan con una solución de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los autores concluyeron que el catalizador soportado sobre nanotubos de pared múltiple funcionalizado presentó el mejor

desempeño electroquímico, atribuyendo este comportamiento a las mejoras introducidas como consecuencia de la funcionalización del soporte (mejor dispersión y mayor número de sitios activos). Por su parte, Eris et al. [167] desarrollaron catalizadores de Pt soportados en negro de carbón funcionalizado con una solución de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la oxidación de metanol en medio ácido. Al comparar el catalizador preparado sobre el soporte funcionalizado con aquel soportado sobre el soporte sin funcionalizar y con un catalizador comercial (Pt/E-TEK), se observó que el primero presentó una mejor actividad electrocatalítica y una mayor estabilidad. Este comportamiento se atribuyó a las mejoras en la conductividad eléctrica, la transferencia de electrones y las interacciones metal-soporte, como resultado de la funcionalización con los ácidos. A su vez, Nouralishahi et al. [168] estudiaron catalizadores de Pt soportados en nanotubos de carbón funcionalizados con una mezcla de ácidos (MWCNT-A) y con urea (MWCNT-U) con el objetivo de evaluarlos en la reacción de electrooxidación de metanol. Para la funcionalización, se trató el soporte con una solución de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mientras que para la funcionalización con urea se partió del material oxidado (MWCNT-A) y, luego, se realizó la mezcla con urea, dimetilformamida y O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-hexafluorofosfato de tetrametiluronio. Los autores hallaron que el catalizador de Pt soportado sobre MWCNT-U fue el que presentó el mejor desempeño electroquímico y durabilidad, atribuyéndolo a una mejora en la tolerancia al envenenamiento por CO como consecuencia de la incorporación de la urea. Por su parte, Gomez de la Fuente et al. [169] estudiaron la influencia de la funcionalización de carbón Vulcan con peróxido de hidrógeno en electrocatalizadores de PtRu para la reacción de electrooxidación de metanol. El soporte fue funcionalizado mezclándolo con una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 %v/v durante 48 h. Los autores hallaron que el desempeño electrocatalítico del catalizador preparado sobre el soporte funcionalizado fue significativamente mejor que el hallado para el catalizador comercial (PtRu/C provisto por Johnson Matthey) o el preparado sobre carbón Vulcan. Estos resultados fueron atribuidos a la formación de grupos funcionales superficiales como consecuencia de la funcionalización con peróxido de hidrógeno. Los grupos generados permitieron una mayor disponibilidad de sitios electroquímicamente activos disponibles (mayor EASS).

Es importante señalar que los procesos de funcionalización son diversos; sin embargo, en esta Tesis se utiliza la funcionalización covalente debido a las siguientes

ventajas que presenta:

- *Estabilidad química y durabilidad.* Al generarse enlaces más fuertes entre la superficie del material y los grupos funcionales, permite que la funcionalización sea más estable y duradera resistiendo condiciones adversas (térmicas, químicas y mecánicas).
- *Control preciso de la superficie.* Esta funcionalización permite un mayor y mejor control de la cantidad y ubicación de los grupos funcionales, lo cual facilita modificaciones específicas de los materiales.
- *Versatilidad.* A través del uso de diferentes agentes pueden introducirse a la superficie del material diversos grupos funcionales, lo cual permite su aplicación en diversas áreas (sensores, catálisis, almacenamiento de energía, entre otros).
- *Posibilidad de una posterior modificación.* Una vez realizada la funcionalización puede ser modificada con el acople de otras moléculas como polímeros y biomoléculas, entre otros.

En el siguiente capítulo se presentará una descripción exhaustiva y detallada de las distintas funcionalizaciones realizadas en el marco de esta Tesis, destacando los procedimientos empleados y su relevancia en el contexto de los objetivos planteados.

### **1.5.2. Promotor utilizado, Renio**

Las formulaciones anódicas más mencionadas en la literatura para celdas DEFC son PtRu y PtSn, mientras que la alternativa PtRe ha sido menos investigada.

Es interesante explorar esta última opción de formulación, ya que el Re es conocido por su capacidad para romper enlaces C-C a bajas temperaturas, un paso vital para lograr una oxidación completa del etanol. Además, el Re tiene una alta capacidad de adsorción de especies OH y una oxifilicidad moderada, algo menor que la del Ru. Estas propiedades hacen que su presencia en catalizadores basados en Pt debilite los enlaces que se forman entre el Pt y los intermediarios de reacción (como el CO), reduciendo así el efecto de envenenamiento.

Existen antecedentes sobre formulaciones de PtRe en trabajos como el de Tayal et al. [170], Veizaga et al. [27], Choudhary et al. [25] o Drzymala et al. [24]. En dichos trabajos se evaluó el desempeño de formulaciones anódicas PtRe en celdas de combustibles de etanol directo en medio ácido.

En el caso de Tayal et al. [170], no solo investigaron formulaciones bimetálicas, sino también trimetálicas PtReSn soportadas sobre carbón Vulcan, preparadas mediante el método de impregnación convencional. Los autores hallaron que la formulación Pt(20)Re(5)Sn(15) mostró el mejor desempeño electroquímico. Por otro lado, en el trabajo de Veizaga et al. [27], se preparó la formulación bimetálica Pt(20)Re(5) utilizando negro de carbón como soporte. Los catalizadores se sintetizaron mediante reducción en fase líquida, empleando etilenglicol como agente reductor. A pesar del agregado del segundo metal, el valor de EASS para el catalizador bimetálico no varió significativamente en comparación con el obtenido para el catalizador monometálico. Sin embargo, se logró minimizar el envenenamiento del catalizador, lo que permitió una gran estabilidad a lo largo de los ciclos. Por otra parte, Choudhary et al. [25] prepararon catalizadores bi y trimetálicos de PtRu, PtRe y PtRuRe soportados sobre nanotubos de pared múltiple funcionalizados con una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, empleando el método de poliol modificado. La caracterización reveló que el Pt, Ru y Re forman una aleación, con tamaños de partícula en un rango estrecho de 2,7 a 3,5 nm, y con buena dispersión. Los resultados electroquímicos mostraron que el catalizador trimetálico PtRuRe con radio atómico igual a 1:1:0,5 fue el que presentó el mejor desempeño. En el caso de Drzymala et al. [24], desarrollaron catalizadores mono, bi y trimetálicos basados en Pt, Re y SnO<sub>2</sub> y soportados sobre carbón Vulcan, empleando el método de poliol modificado. Se confirmó la presencia de aleaciones, tanto en los catalizadores bi como trimetálicos. Por otro lado, la caracterización electroquímica mostró que la adición del Re favorecía el desempeño, ya que intensificó el efecto generado por el Sn al desplazar los potenciales de inicio de oxidación del CO hacia valores más negativos. Este comportamiento se atribuyó al efecto sinérgico entre los tres metales (Pt, Sn y Re) y al hecho que el Re ayuda a la ruptura del enlace C-C, previniendo el envenenamiento de los sitios de Pt. La evaluación de la actividad electrocatalítica llevó a la conclusión que, a pesar de tener un valor de EASS menor, el catalizador trimetálico presentó el mejor desempeño. Se encontró que es muy estable a lo largo del tiempo, ya que su EASS solo disminuyó en forma notable luego de 10000 ciclos.

A su vez, Priya y Muthukumaran [171] realizaron su trabajo de manera contemporánea a la realización de esta Tesis. Los autores prepararon catalizadores mono, bi y trimetálicos de Pt, PtRe, PtSn y PtSnRe soportados sobre carbón mesoporoso utilizando el método de co-impregnación-reducción. Los resultados de la caracterización electroquímica y en la celda prototipo de etanol directo sin membrana revelaron que la formulación trimetálica con menor contenido de Re, Pt(80)Sn(15)Re(5), fue la que presentó el mejor desempeño. Estos resultados llevaron a los autores a concluir que la adición del Re mejora el desempeño de los electrocatalizadores debido a *i)* la capacidad de este metal para romper los enlaces C-C y *ii)* las modificaciones electrónicas introducidas en los sitios de Pt.

### 1.6. Antecedentes

Previamente a este trabajo de Tesis, la autora realizó una práctica extracurricular en investigación (2017) en el grupo de trabajo, seguida de una Beca Estímulo a las Vocaciones Científicas –Beca CIN– (2017-2018). Durante ambos períodos, trabajó en el desarrollo de electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de alcohol directo, lo que le permitió participar en diferentes Jornadas y Encuentros. Entre las participaciones destacadas se encuentran:

- *Estudio del efecto promotor del Sn en electrocatalizadores de Pt/NT empleados en celdas de combustible de metanol directo.* Azcoaga Chort, M.F., Veizaga, N., Rodríguez, V. XX Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral, 3 y 4 de Octubre de 2017, Santa Fe, Argentina.
- *Evaluación de la Actividad Electrocatalítica de Catalizadores de PtSn/NT empleados en Celdas de Combustible de Metanol Directo.* Azcoaga Chort, M.F., Rodríguez, V., Veizaga, N., Stassi, J., de Miguel, S. XXV Jornadas de Jóvenes Investigadores, 18-20 de Octubre de 2017, Encarnación, Paraguay.
- *Evaluación de catalizadores anódicos de PtSn/NT empleados en celdas de combustible de metanol directo.* Rodríguez, V., Veizaga, N., Azcoaga Chort, M.F., de Miguel, Sergio, XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálise, 9-14 de Septiembre de 2018, Coimbra, Portugal.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

- *Efecto de la Funcionalización con Peróxido de Hidrogeno en soportes carbonosos empleados en Celdas de Combustible de Etanol Directo (DEFC).* Azcoaga Chort, M.F., Veizaga, N., Rodríguez, V. XXI Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral, 3 y 4 de Octubre de 2018, Santa Fe, Argentina.

Además, las investigaciones realizadas durante la práctica extracurricular, la Beca CIN y el desarrollo de esta Tesis dieron como resultado la publicación de tres artículos científicos:

- *Effect of Sn content on Pt/CNT electrocatalysts for direct ethanol fuel cell application.* Azcoaga Chort, M.F., Nagel, P.A., Veizaga, N.S., Rodríguez, V.I., de Miguel, S.R. The Canadian Journal of Chemical Engineering (2021) 1-10. DOI: 10.1002/cjce.24252
- *The role of Sn promoter on anodic Pt electrocatalyst prepared over H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-functionalized carbon supports for DEFC application.* Azcoaga Chort, M.F., Stassi, J.P., de Miguel, S.R., Veizaga, N.S., Rodríguez, V.I. ChemPlusChem (2023). DOI: 10.1002/cplu.202300089
- *Synthesis of PtRe electrocatalysts supported on mesoporous carbon for the ethanol oxidation reaction.* Azcoaga Chort, M.F., Rodríguez, V.I., de Miguel, S.R., Veizaga, N.S. Electrochimica Acta (2023) 142948. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142948

La experiencia y el conocimiento adquiridos durante la práctica extracurricular y la Beca CIN fueron fundamentales para iniciar este doctorado. Además, proporcionaron una base sólida sobre la temática, lo que permitió desarrollar un nuevo enfoque para la presente Tesis. En ella, no solo se pretende evaluar una novedosa dupla metálica, sino también sintetizar materiales innovadores que sirvan como soportes para los electrocatalizadores anódicos en una DEFC.

## 1.7. Objetivos

Durante este trabajo de Tesis se prepararon electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de etanol directo. Dentro de esta temática, se han abordado tres grandes objetivos:

- *Efecto del uso de diferentes soportes.* Se planificó la síntesis de diversos materiales conductores, como polímeros y carbones, sometidos a diferentes tratamientos previos como tratamientos térmicos, activaciones, funcionalizaciones/dopajes y, de ser necesario, purificaciones. El propósito principal fue identificar el/los soportes que maximicen el desempeño en la reacción de electrooxidación de etanol.
- *Utilización del Re como segundo metal/promotor.* Se investigaron catalizadores mono y bimetalicos basados en Pt, explorando diferentes proporciones de Re con el objetivo de determinar la formulación óptima que mejore el rendimiento electrocatalítico.
- *Evaluación en una celda prototipo.* Se empleó una celda prototipo con el fin de determinar el desempeño de los electrocatalizadores desarrollados y optimizar las variables de operación, contribuyendo al entendimiento de su comportamiento en condiciones reales.

Entre los materiales sintetizados se encuentran el carbón mesoporoso, el carbón activado obtenido a partir de cáscara de arroz, la polianilina carbonizada y la polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple y posteriormente carbonizada. Todos estos soportes deben contar con determinadas características texturales, estructurales, químicas y eléctricas, lo que exigió un enfoque meticuloso en sus respectivas síntesis y una caracterización exhaustiva para verificar que cumplieran con las especificaciones requeridas. Es importante señalar que los soportes propuestos han recibido poca atención en literatura relacionada con esta temática, lo cual refuerza la originalidad de este trabajo. Por otro lado, los tratamientos térmicos, las funcionalizaciones y los dopajes proporcionan un valor agregado a los soportes, ya de por sí novedosos.

Por otra parte, se desarrollaron formulaciones de catalizadores mono y

bimetálicos con el objetivo de mejorar la capacidad electrocatalítica. La incorporación de un segundo metal al Pt busca mitigar el efecto inhibitor de intermediarios de reacción, como el monóxido de carbono, que actúa como veneno del Pt. En este contexto, el Re se estudió como promotor, optimizando su carga entre un rango de 1 % y 10 % p/p para determinar la proporción que maximice la eficiencia en la reacción de electrooxidación de etanol.

Finalmente, las evaluaciones de los materiales sintetizados en un dispositivo prototipo no solo tienen un gran interés académico, sino también tecnológico. Estas pruebas permiten evaluar el desempeño de los catalizadores en situaciones reales, compararlos con materiales comerciales y, eventualmente, implementar los catalizadores más promisorios en dispositivos a escala piloto, contribuyendo al desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

### 1.8. Referencias

- [1] W.R. Grove, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 14 (1839) 127–130.
- [2] A.J. Appleby, Journal of Power Sources 29 (1990) 3–11.
- [3] F.T. Bacon, British Electrical and Allied Manufacturers Association (BEAMA) Journal 6 (1954) 2.
- [4] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, CHEMPHYSICHEM 1 (2000) 162–193.
- [5] A.M.F.R. Pinto, V.S. Oliveira, D.S.C. Falcão, Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications: Fundamentals, Engineering and Advances, 1st ed., Academic Press, (2018).
- [6] I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, 7th ed., Wiley, Chichester, (2004).
- [7] T. Maiyalagan, V.S. Saji, Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends, Wiley-VCH, Weinheim, (2017).
- [8] J.P. Pereira, D.S. Falcão, V.B. Oliveira, A.M.F.R. Pinto, Journal of Power Sources 256 (2014) 14–19.

- [9] F. Barbir, in: PEM Fuel Cells: Theory and Practice, 1st ed., (2005), pp. 17–32.
- [10] F. Barbir, in: PEM Fuel Cells: Theory and Practice, 1st ed., (2005), pp. 73–113.
- [11] S. Abdullah, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, Journal of Power Sources 262 (2014) 401–406.
- [12] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 981–989.
- [13] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, Springer, London, (2008).
- [14] K. Kordesch, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R.R. Aronson, Journal of Power Sources 86 (2000) 162–165.
- [15] J.S. Lai, M.W. Ellis, Proceedings of the IEEE 105 (2017) 2166–2189.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, (2003).
- [17] S. Prakash, W.E. Mustain, P.A. Kohl, in: Micro Fuel Cells: Principles and Applications, Elsevier Inc., Hong Kong, (2009), pp. 1–50.
- [18] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Journal of Electroanalytical Chemistry 499 (2001) 85–94.
- [19] [www.magyp.gob.ar](http://www.magyp.gob.ar), (2024).
- [20] R.G. Akay, A.B. Yurtcan, Direct Liquid Fuel Cells Fundamentals, Advances and Future, Academic Press, London, (2020).
- [21] T.S. Almeida, L.M. Palma, P.H. Leonello, C. Morais, K.B. Kokoh, A.R. De Andrade, Journal of Power Sources 215 (2012) 53–62.
- [22] S. Beyhan, C. Coutanceau, J.-M. Léger, T.W. Napporn, F. Kadirgan, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 6830–6841.
- [23] L.S. Parreira, J.C.M. Da Silva, M. D’Villa -Silva, F.C. Simões, S. Garcia, I. Gaubeur, M.A.L. Cordeiro, E.R. Leite, M.C. Dos Santos, Electrochimica Acta 96 (2013) 243–252.
- [24] E. Drzymała, G. Gruzeł, J. Depciuch, M. Pawlyta, M. Donten, M. Parlinska-

- Wojtan, *Nano Research* 13 (2020) 832–842.
- [25] A.K. Choudhary, H. Pramanik, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 13300–13321.
- [26] M.F. Azcoaga Chort, P.A. Nagel, N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, S.R. de Miguel, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 100 (2021) 1848–1857.
- [27] N.S. Veizaga, G. Mendow, A.F. Quintero-Jaime, Á. Berenguer-Murcia, S. de Miguel, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Materials Chemistry and Physics* 275 (2022) 125282.
- [28] W.J. Pech-Rodríguez, D. González-Quijano, G. Vargas-Gutiérrez, C. Morais, T.W. Napporn, F.J. Rodríguez-Varela, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 654–662.
- [29] S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12911–12917.
- [30] Z.-B. Wang, G.-P. Yin, Y.-G. Lin, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 242–250.
- [31] D. Soundararajan, J.H. Park, K.H. Kim, J.M. Ko, *Current Applied Physics* 12 (2012) 854–859.
- [32] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273–285.
- [33] Y. Hu, A. Zhu, Q. Zhang, Q. Liu, *International Journal OF Hydrogen Energy* 41 (2016) 11359–11368.
- [34] J. Goel, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 15956–15966.
- [35] M. Li, W.-P. Zhou, N.S. Marinkovic, K. Sasaki, R.R. Adzic, *Electrochimica Acta* 104 (2013) 454–461.
- [36] F.E. López-Suárez, C.T. Carvalho-Filho, A. Bueno-López, J. Arboleda, A. Echavarría, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 12674–12686.
- [37] L.C. Silva-Junior, G. Maia, R.R. Passos, E.A. De Souza, G.A. Camara, M.J. Giz, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 612–619.
- [38] Y. Zhao, Y. Maswadeh, S. Shan, H. Cronk, Z. Skeete, B. Prasai, J. Luo, V. Petkov,

- C.-J. Zhong, *Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 17077–17087.
- [39] B.-W. Zhang, T. Sheng, Y.-X. Wang, X.-M. Qu, J.-M. Zhang, Z.-C. Zhang, H. Liao, F. Zhu, S. Dou, Y. Jiang, S.-G. Sun, *ACS Catalysis* 7 (2017) 892–895.
- [40] J.E. Sulaiman, S. Zhu, Z. Xing, Q. Chang, M. Shao, *ACS Catalysis* 7 (2017) 5134–5141.
- [41] F. Zhu, K. Tu, L. Huang, X. Qu, J. Zhang, H. Liao, Z. Zhou, Y. Jiang, S. Sun, *Electrochimica Acta* 292 (2018) 208–216.
- [42] J. Bai, D. Liu, J. Yang, Y. Chen, *ChemSusChem* 12 (2019) 2117–2132.
- [43] C.V.S. Almeida, D.S. Ferreira, H. Huang, A.C. Gaiotti, G.A. Camara, A.E. Russell, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, *Applied Catalysis B: Environmental* 254 (2019) 113–127.
- [44] S. Zhang, H. Liu, N. Zhang, R. Xia, S. Kuang, G. Yin, X. Ma, *Chinese Journal of Catalysis* 40 (2019) 1904–1911.
- [45] Y. Zhu, L. Bu, Q. Shao, X. Huang, *ACS Catalysis* 10 (2020) 3455–3461.
- [46] G. Yang, Q. Zhang, H. Yu, F. Peng, *Particuology* 58 (2021) 169–186.
- [47] R. Gültekin Akay, A. Bayrakçeken Yurtcan, *Direct Liquid Fuel Cells*, Elsevier Inc., London, (2021).
- [48] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, T. Wilberforce, E.T. Sayed, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021) 110026.
- [49] E. Berretti, L. Osmieri, V. Baglio, H.A. Miller, J. Filippi, F. Vizza, M. Santamaria, S. Specchia, C. Santoro, A. Lavacchi, *Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems*, Springer Nature Singapore, (2023).
- [50] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 531–537.
- [51] J. Flórez-Montaño, G. García, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, G.A. Planes, E. Pastor, *Electrochimica Acta* 209 (2016) 121–131.
- [52] R.J. Rizo Párraga, *Catalizadores de Pt-Sn Para La Reacción de Oxidación de Etanol*, (2017).
- [53] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. Van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, *Catalysis Today* 154 (2010) 92–104.

- [54] C. Busó-Rogero, V. Grozovski, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 7068–7076.
- [55] M.E. Paulino, L.M.S. Nunes, E.R. Gonzalez, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochemistry Communications* 52 (2015) 85–88.
- [56] G.A. Camara, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 315–321.
- [57] Y.S. Li, T.S. Zhao, Z.X. Liang, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 223–229.
- [58] Y.S. Li, Y.L. He, W.W. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 13427–13433.
- [59] L. Yaqoob, T. Noor, N. Iqbal, *RSC Advances* 11 (2021) 16768–16804.
- [60] E. Antolini, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 1–12.
- [61] P. Waszczuk, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R.I. Masel, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3637–3652.
- [62] S.L. Gojković, T.R. Vidaković, D.R. Durović, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3607–3614.
- [63] Z. Liu, S. Kang, M. Shamsuzzoha, D.E. Nikles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 4266–4272.
- [64] S.-X. Xiao, C.-S. Huang, Y.-L. Li, in: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*, (2017), pp. 429–462.
- [65] H.O. Pierson, in: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, (1993), pp. 1–10.
- [66] M.S. Mauter, M. Elimelech, *American Chemical Society* 42 (2008) 5843–5859.
- [67] M. Inagaki, F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, (2016).
- [68] H. Nishihara, T. Kyotani, *Advanced Materials* 24 (2012) 4473–4498.
- [69] S. Indrawirawan, H. Sun, X. Duan, S. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 179 (2015) 352–362.
- [70] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, *Nanoscale Research Letters* 9

- (2014) 1–13.
- [71] X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 3584–3616.
- [72] K. Scholten, E. Meng, *International Journal of Pharmaceutics* 544 (2018) 319–334.
- [73] J. Tang, J. Liu, N.L. Torad, T. Kimura, Y. Yamauchi, *Nano Today* 9 (2014) 305–323.
- [74] H.O. Pierson, in: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, (1993), pp. 244–277.
- [75] M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 44 (2006) 2642–2651.
- [76] A.A. Balandin, *Nature Materials* 10 (2011) 569–581.
- [77] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angewandte Chemie - International Edition* 47 (2008) 3696–3717.
- [78] B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 2893–2902.
- [79] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *Journal of Materials Chemistry* (2004) 478–486.
- [80] V.M. Ortiz-Martínez, L. Gómez-Coma, A. Ortiz, I. Ortiz, *Reviews in Chemical Engineering* 36 (2020) 771–787.
- [81] N.S. Pagar, P.R. Karandikar, A.J. Chandwadkar, R.M. Deshpande, *Journal of Porous Materials* 28 (2021) 423–433.
- [82] W. Xin, Y. Song, *RSC Advances* 5 (2015) 83239–83285.
- [83] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykänen, M. Toivanen, G. Ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Advanced Materials* 18 (2006) 201–205.
- [84] C. Li, W. Yang, W. He, X. Zhang, J. Zhu, *Energy Storage Materials* 43 (2021) 1–19.
- [85] Y. Xie, D. Kocaefe, C. Chen, Y. Kocaefe, *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016).
- [86] V. Malgras, J. Tang, J. Wang, J. Kim, N.L. Torad, S. Dutta, K. Ariga, M.S.A. Hossain, Y. Yamauchi, K.C.W. Wu, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19 (2019) 3673–3685.

- [87] X. Zhang, J. Ma, R. Yan, W. Cheng, J. Zheng, B. Jin, *Journal of Alloys and Compounds* 867 (2021) 159017.
- [88] L. Chuenchom, R. Kraehnert, B.M. Smarsly, *Soft Matter* 8 (2012) 10801–10812.
- [89] E. Fuentes-Quezada, E. de la Llave, E. Halac, M. Jobbágy, F.A. Viva, M.M. Bruno, H.R. Corti, *Chemical Engineering Journal* 360 (2019) 631–644.
- [90] F.A. Viva, M.M. Bruno, M. Jobbágy, H.R. Corti, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 4097–4104.
- [91] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, T. Koch, S. Seidler, C. Barbero, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 358 (2010) 13–20.
- [92] M.M. Bruno, H.R. Corti, J. Balach, N.G. Cotella, C.A. Barbero, *Functional Materials Letters* 2 (2009) 135–138.
- [93] F.A. Viva, M.M. Bruno, E.A. Franceschini, Y.R.J. Thomas, G. Ramos Sanchez, O. Solorza-Feria, H.R. Corti, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8821–8826.
- [94] G. Montiel, E. Fuentes-Quezada, M.M. Bruno, H.R. Corti, F.A. Viva, *RSC Advances* 10 (2020) 30631–30639.
- [95] B. Kuppan, P. Selvam, *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (2012) 616–623.
- [96] G.S. Theres, G. Velayutham, C. Suresh, P.S. Krishnan, K. Shanthi, *Journal of Applied Electrochemistry* 50 (2020) 639–653.
- [97] J.J. Arroyo-Gómez, D. Barrera, R.M. Castagna, J.M. Sieben, A.E. Alvarez, M.M.E. Duarte, K. Sapag, *ChemCatChem* 11 (2019) 3451–3464.
- [98] X.H. and S.Z. Dingsheng Yuan, Xiaoli Yuan, Wujun Zou, Fulong Zeng, *Journal of Materials Chemistry View* 22 (2012) 17820–17826.
- [99] D.P. Chen, X.C. Liu, X.D. Liu, L. Yuan, M.L. Zhong, C.Y. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 30455–30466.
- [100] Y. Luo, D. Li, Y. Chen, X. Sun, Q. Cao, X. Liu, *Journal of Materials Science* 54 (2019) 5008–5021.
- [101] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, *Environmental Chemistry Letters* 18 (2020) 393–415.

- [102] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, *Electrochimica Acta* 229 (2017) 219–228.
- [103] V. Verheyen, R. Rathbone, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* 33 (1995) 763–772.
- [104] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 481–485.
- [105] İ. DEMİRAL, C.A. ŞAMDAN, *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering* 17 (2016) 125–138.
- [106] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, E. Sabolsky, *Bioresource Technology Reports* 8 (2019) 100307.
- [107] C. Li, S. Kumar, *Biomass Conversion and Biorefinery* 6 (2016) 407–419.
- [108] P. González-García, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 1393–1414.
- [109] A. Arami-Niya, W.M.A. Wan Daud, F. S. Mjalli, F. Abnisa, M.S. Shafeeyan, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 776–784.
- [110] C.H. Ooi, W.K. Cheah, Y.L. Sim, S.Y. Pung, F.Y. Yeoh, *Journal of Environmental Management* 197 (2017) 199–205.
- [111] K.S. Ukanwa, K. Patchigolla, R. Sakrabani, E. Anthony, S. Mandavgane, *Sustainability (Switzerland)* 11 (2019) 1–35.
- [112] E. Unur, *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 92–101.
- [113] A. Jain, C. Xu, S. Jayaraman, R. Balasubramanian, J.Y. Lee, M.P. Srinivasan, *Microporous and Mesoporous Materials* 218 (2015) 55–61.
- [114] S. Román, J.M. Valente Nabais, B. Ledesma, J.F. González, C. Laginhas, M.M. Titirici, *Microporous and Mesoporous Materials* 165 (2013) 127–133.
- [115] M.A. Islam, A. Benhouria, M. Asif, B.H. Hameed, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 52 (2015) 57–64.
- [116] C. Falco, J.P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, M.M. Titirici, D. Lozano-Castelló, *Carbon* 62 (2013) 346–355.
- [117] L. Yu, C. Falco, J. Weber, R.J. White, J.Y. Howe, M.M. Titirici, *Langmuir* 28 (2012) 12373–12383.

- [118] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *ChemPlusChem* 81 (2016) 1349–1359.
- [119] V.I. Rodríguez, G. Mendow, B.S. Sánchez, J.R. García, R.A. Pujro, S.R. de Miguel, N.S. Veizaga, *Processes* 11 (2023).
- [120] A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Ródenas, C. Salinas-Martínez De Lecea, A. Linares-Solano, *Carbon* 50 (2012) 3158–3169.
- [121] A. Jain, S. Jayaraman, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 520–528.
- [122] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, *Microporous and Mesoporous Materials* 203 (2015) 178–185.
- [123] M. Gayathiri, T. Pulingam, K.T. Lee, K. Sudesh, *Chemosphere* 294 (2022).
- [124] M. Fan, W. Marshall, D. Daugaard, R.C. Brown, *Bioresource Technology* 93 (2004) 103–107.
- [125] C. Falco, J.M. Sieben, N. Brun, M. Sevilla, T. Van Der Maelen, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 6 (2013) 374–382.
- [126] A.N.A. El-Hendawy, S.E. Samra, B.S. Girgis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (2001) 209–221.
- [127] L. Ding, B. Zou, Y. Li, H. Liu, Z. Wang, C. Zhao, Y. Su, Y. Guo, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 423 (2013) 104–111.
- [128] W.J. Liu, H. Jiang, H.Q. Yu, *Energy and Environmental Science* 12 (2019) 1751–1779.
- [129] Z. Liu, F.S. Zhang, J. Wu, *Fuel* 89 (2010) 510–514.
- [130] B.G. Prakash Kumar, K. Shivakamy, L.R. Miranda, M. Velan, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 922–929.
- [131] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 789–805.
- [132] M.A. Islam, I.A.W. Tan, A. Benhouria, M. Asif, B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 187–195.
- [133] I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, *Chemical Engineering Journal* 127 (2007)

111–119.

- [134] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, *Energy and Environmental Science* 4 (2011) 1400–1410.
- [135] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Energy and Environmental Science* 4 (2011) 1765–1771.
- [136] M. Radhika, K. Palanivelu, *Journal of Hazardous Materials* 138 (2006) 116–124.
- [137] L. Wang, Y. Guo, B. Zou, C. Rong, X. Ma, Y. Qu, Y. Li, Z. Wang, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1947–1950.
- [138] L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 356–361.
- [139] X. Zhu, Y. Liu, F. Qian, C. Zhou, S. Zhang, J. Chen, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 3 (2015) 833–840.
- [140] E. Unur, S. Brutti, S. Panero, B. Scrosati, *Microporous and Mesoporous Materials* 174 (2013) 25–33.
- [141] C. Huang, A.M. Puziy, T. Sun, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, D. Hulicova-Jurcakova, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 219–227.
- [142] N. V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk, A.M. Puziy, *Applied Surface Science* 261 (2012) 75–82.
- [143] M.J. Valero-Romero, F.J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Fuel Processing Technology* 157 (2017) 116–126.
- [144] G. y P. Secretaría de Agricultura, Ministerio de Economía, Argentina (2022) 1–16.
- [145] Y. Yi, B. Do Lee, S.K. Kim, D.H. Jung, E.M. Jung, S.M. Hwang, S.Y. Choi, D.H. Peck, *International Journal of Electrochemical Science* 11 (2016) 5909–5923.
- [146] Y. Jiao, Y. Hu, L. Han, M. Zhou, *Electroanalysis* 32 (2020) 2969–2975.
- [147] D.H. Jeon, T.J. Lim, S.J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31 (2015) 244–250.
- [148] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, *Progress in Polymer Science (Oxford)* 34 (2009) 783–810.
- [149] A.H. Majeed, L.A. Mohammed, O.G. Hammoodi, S. Sehgal, M.A. Alheety, K.K. Saxena, S.A. Dadoosh, I.K. Mohammed, M.M. Jasim, N.U. Salmaan, *International*

- Journal of Polymer Science 2022 (2022).
- [150] A. Kumar, V. Kumar, K. Awasthi, Polymer - Plastics Technology and Engineering 57 (2018) 70–97.
- [151] S. Kim, S.J. Park, Solid State Ionics 178 (2008) 1915–1921.
- [152] Z. Nodehi, A.A. Rafati, A. Ghaffarinejad, Applied Catalysis A: General 554 (2018) 24–34.
- [153] J. Quílez-Bermejo, C. González-Gaitán, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Carbon 119 (2017) 62–71.
- [154] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Chemical Communications 54 (2018) 4441–4444.
- [155] A. Wang, H. Xu, J. Feng, L. Ding, Y. Tong, G. Li, Journal of the American Chemical Society 135 (2013) 10703–10709.
- [156] R.K. Pandey, V. Lakshminarayanan, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 21596–21603.
- [157] A. De, R. Adhikary, J. Datta, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 25316–25325.
- [158] M. Amani, M. Kazemeini, M. Hamedanian, H. Pahlavanzadeh, H. Gharibi, Materials Research Bulletin 68 (2015) 166–178.
- [159] N. Anggraini, L. Rohmawati, W. Setyarsih, Journal of Physics: Conference Series 1171 (2019) 012046.
- [160] T.M. Wu, Y.W. Lin, C.S. Liao, Carbon 43 (2005) 734–740.
- [161] A. Roy, A. Ray, S. Saha, S. Das, International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 7128–7139.
- [162] L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. García-Bordejé, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, J.J. Quintana, Journal of Power Sources 169 (2007) 59–64.
- [163] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, M.J. Lázaro, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 9805–9814.
- [164] V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 24785–24796.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

- [165] Y.C. Chiang, C.C. Liang, C.P. Chung, *Materials* 8 (2015) 6484–6497.
- [166] S. Jongsomjit, K. Sombatmankhong, P. Prapainainar, *RSC Advances* 5 (2015) 61298–61308.
- [167] S. Eris, Z. Daşdelen, F. Sen, *Journal of Colloid and Interface Science* 513 (2018) 767–773.
- [168] A. Nouralishahi, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, M. Choolaei, L.T. Thompson, B.A. Horri, *Applied Surface Science* 467–468 (2019) 335–344.
- [169] J.L. Gómez De La Fuente, M. V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Carbon* 43 (2005) 3002–3005.
- [170] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597–4605.
- [171] M. Priya, B. Muthukumaran, *RSC Advances* 14 (2024) 9646–9655.



**CAPÍTULO 2.**  
***SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE  
SOPORTES.  
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.  
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.***



*Cardenal*



## 2.1. Introducción

Para el correcto funcionamiento de los electrodos de las celdas de combustible de etanol directo se debe contar con electrocatalizadores adecuados en cada compartimiento. En el caso del compartimiento anódico, donde ocurre la electrooxidación del combustible (etanol), se ha puesto especial atención en los materiales carbonosos para emplearlos como soportes de los catalizadores. Previamente al trabajo de esta Tesis, la Dra. Natalia Veizaga trabajó con soportes comerciales (nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón Vulcan) y carbón mesoporoso para la preparación de catalizadores mono y bimetalicos utilizados en el compartimiento anódico de una celda de combustible de metanol directo [1]. Durante el desarrollo de su Tesis de Doctorado, estudió las duplas metálicas PtGe, PtIn y PtSn para la reacción de electrooxidación de metanol. Este hecho estableció un precedente en la investigación de electrocatalizadores dentro del grupo de investigación. Posteriormente, en el marco de una Beca CIN (2017-2018), se analizó el efecto de la funcionalización de carbones comerciales con peróxido de hidrógeno para su empleo en catalizadores anódicos de PtSn en una DEFC. Contando con estos resultados previos es que se decidió enfocar el trabajo de esta Tesis en la síntesis de otros materiales carbonosos para utilizarlos como soportes en electrocatalizadores anódicos.

Por otra parte, la preparación de catalizadores resulta fundamental para lograr la/las formulación/es pertinente/s. Para ello es necesario contar con métodos adecuados que no sólo logren ser reproducibles sino también que se alcancen dispersión y tamaños de partículas acordes a lo requerido. Es por eso que los métodos de preparación deben seleccionarse y llevarse a cabo cuidadosamente prestando especial atención a todas las variables involucradas en dicho proceso [2–5].

Asimismo, la caracterización textural, fisicoquímica y electroquímica es indispensable para determinar tanto el desempeño de los catalizadores preparados como la estructura, composición y formulación que permitan un comportamiento electrocatalítico óptimo. Por esta razón, es necesario elegir cuidadosamente las técnicas apropiadas que otorguen la información requerida tanto de los soportes como de los electrocatalizadores a analizar. Resulta de gran importancia contar con las herramientas

adecuadas para llevar a cabo dichos análisis y, también, para realizar el procesamiento de los datos obtenidos. La caracterización de los soportes, en primera instancia, y posteriormente de los catalizadores, constituye una fuente imprescindible de información para generar una retroalimentación y, de esta forma, optimizar las vías de síntesis, condiciones y formulaciones de los materiales.

En el caso de los soportes, se caracterizaron mediante: *i)* determinaciones de conductividad eléctrica, *ii)* análisis de superficie específica, volumen de poros y tamaño de poros mediante isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, *iii)* estabilidad térmica a través de mediciones de termogravimetría (TGA), *iv)* presencia de grupos funcionales superficiales mediante ensayos de reducción y desorción a temperatura programada (RTP y DTP, respectivamente) y *v)* tamaños de cristalitas mediante difracción de rayos X (DRX).

Por otro lado, los catalizadores se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas con el fin de estudiar la fase activa. Teniendo en cuenta este objetivo, se utilizaron técnicas como: *i)* quimisorción de H<sub>2</sub> y reacción test de hidrogenación de benceno para obtener información relevante sobre los átomos metálicos expuestos, interacciones metal-soporte e intermetálicas, *ii)* DRX y microscopía de transmisión electrónica (TEM) para determinar tamaño de cristalitas, estructura de los metales y tamaño de partículas, y *iii)* RTP y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para establecer estados de oxidación. Por otra parte, se caracterizaron los catalizadores electroquímicamente siendo éste el punto central, ya que los mismos tienen como objetivo ser utilizados en el ánodo de una DEFC. Se llevaron a cabo mediciones en una semicelda de tres electrodos, que incluyeron: *i)* stripping de CO, para determinar la superficie específica electroquímicamente activa y el potencial de inicio de oxidación del CO, *ii)* voltametría cíclica y cronoamperometría para la reacción de electrooxidación de etanol, con el objetivo de evaluar el comportamiento de los catalizadores en presencia del combustible, tanto en términos de corriente como de estabilidad a lo largo del tiempo, y *iii)* pruebas en una celda prototipo DEFC, para analizar el desempeño de los catalizadores en condiciones reales.

A continuación, se describirá en detalle la síntesis de cada uno de los soportes utilizados, los métodos de preparación de los catalizadores y las técnicas de caracterización empleadas, tanto para los soportes como para los electrocatalizadores.

## 2.2. Síntesis de los soportes utilizados

En esta Tesis se sintetizaron cuatro soportes, los mismos son:

- Carbón mesoporoso (CM),
- Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal (CAH),
- Polianilina carbonizada (PANI),
- Polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple y posteriormente carbonizada (PANI-NT).

### 2.2.1. Carbón mesoporoso

Para la obtención de este material se utilizaron los siguientes reactivos: resorcinol (Biopack), acetato de sodio (Biopack), formaldehído (Merck, 37%) y cloruro de polidialildimetilamonio -PDADMAC- (Sigma Aldrich). En la Figura 2.1 se detalla el esquema de preparación del material junto con los pasos seguidos.

Para la síntesis del carbón mesoporoso se preparó una resina resorcinol-formaldehído. Para ello se emplearon 2,75 g de resorcinol (R), 5,6 mL de formaldehído (F), 2,5 mL de una solución 0,4 M de acetato de sodio (C) y 0,6 mL de PDADMAC (P) teniendo en cuenta las siguientes relaciones molares, R:F:C:P = 1:3:0,04:0,03. Primeramente, se mezclaron R, F y C manteniendo la agitación durante 10 min a una temperatura de 40 °C (paso 1). Luego, se agregó P aumentando, a su vez, la temperatura a 70 °C (el PDADMAC actúa como agente estructurante del material). La mezcla se mantuvo a dicha temperatura durante 24 h (paso 2). A continuación, la resina obtenida se secó en aire a temperatura ambiente durante 5 días (paso 3). Hasta este punto, se obtuvieron aproximadamente 5 g de resina. Finalmente, se molió en un mortero de ágata y se carbonizó de a 1 g de resina en un reactor vertical tubular bajo un flujo de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) a 850 °C por un lapso de 2 h empleando una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> (paso 4) [6]. Al final del proceso de carbonización, se obtuvieron 4 g de material (paso 5).

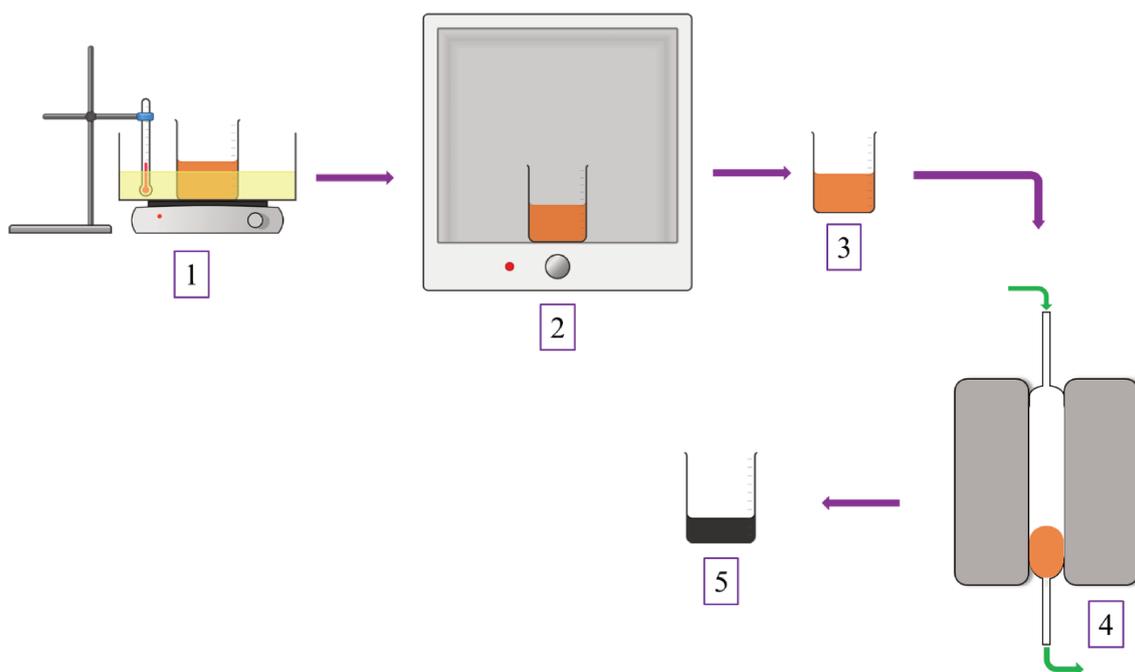


Figura 2.1. Esquema de síntesis del carbón mesoporoso.

### 2.2.2. Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal

Para la obtención de este material se emplearon cáscara de arroz (CAV) proveniente de un molino de la zona (se le realizó un lavado con agua destilada con el fin de quitar los posibles residuos o suciedad que tuviera), ácido fosfórico (Cicarelli, 85%) y agua destilada. El esquema de preparación para la obtención de carbón activado se presenta en la Figura 2.2.

La síntesis del carbón activado a partir de cáscara de arroz se realizó mediante el método hidrotermal. Para ello se colocaron 10 g de CAV en un autoclave de teflón con 43,5 g de una solución de  $H_3PO_4$  al 23 %p/p. Esta mezcla se mantuvo a 200 °C durante 24 h (paso 1). Luego, se secó en aire a temperatura ambiente durante 48 h (paso 2) y, seguidamente, se le realizó una carbonización en un reactor vertical tubular de acero inoxidable. Para ello se colocaron 2,5 g y se utilizó un flujo de  $N_2$  ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) a 750 °C durante 2 h, empleando una rampa de calentamiento igual a  $6,25 \text{ °C min}^{-1}$  (paso 3). A continuación, el material carbonoso obtenido se lavó 3 veces con 500 mL de agua destilada a 65 °C (pasos 4 y 5). Luego, se secó en estufa a 110 °C durante 24 h (paso 6) [7]. Finalmente, se obtuvieron 8,4 g de material (paso 7).

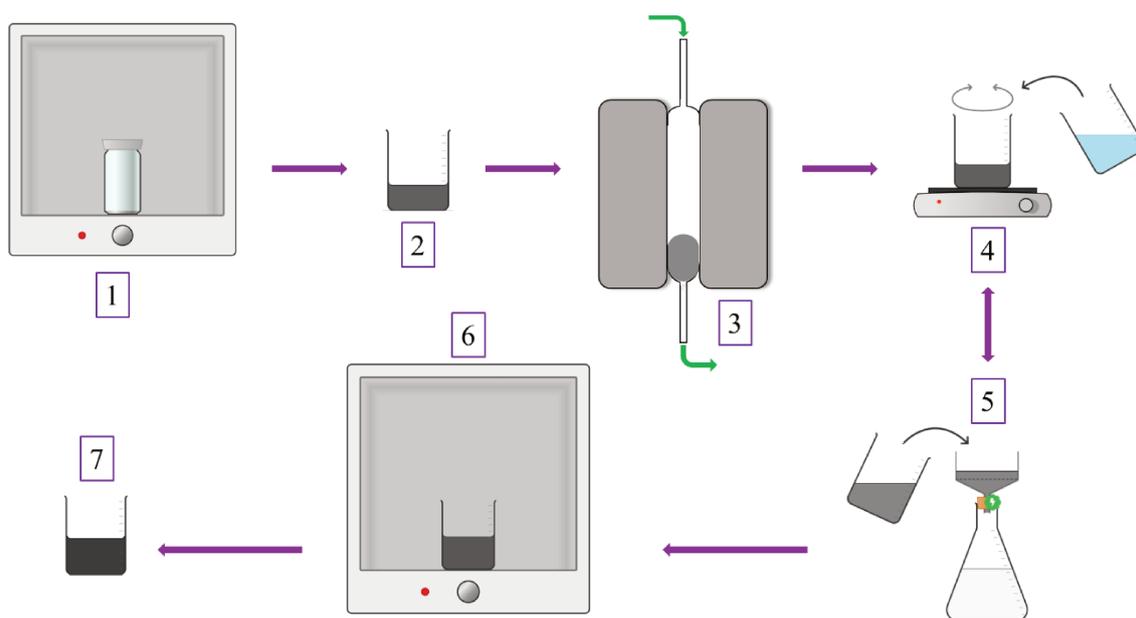


Figura 2.2. Esquema de síntesis del carbón activado a partir de cáscara de arroz.

### 2.2.3. Polianilina carbonizada

Los reactivos utilizados para la síntesis de PANI fueron los siguientes: anilina pura (Biopack), persulfato de amonio (Biopack), ácido clorhídrico (Cicarelli, 36,5-38%), hidróxido de amonio (Cicarelli, 28-30%) y agua destilada. En la Figura 2.3 se muestra el esquema de preparación, incluyendo los pasos seguidos para la obtención de este material.

Se empleó el método de polimerización química in-situ, para lo cual se preparó 1 L de una solución de HCl 1 M donde se incorporaron 6,1 mL de anilina y 15,5 g de persulfato de amonio. La mezcla se mantuvo bajo agitación en baño de hielo (0 - 5 °C) durante 2 h (paso 1). Luego, se filtró la mezcla y se lavó con 1 L de solución de HCl 1 M y aproximadamente 2 L de agua destilada (paso 2). Se secó en estufa a 80 °C durante 24 h (paso 3). Posteriormente, el sólido obtenido se trató con 1 L de una solución de NH<sub>4</sub>OH 1 M durante 24 h (paso 4). Este proceso se realizó con la finalidad de extraer los contraiones Cl<sup>-</sup> que el material poseía en su estructura. Luego, se filtró y lavó nuevamente con abundante agua destilada (paso 5). Finalmente, se secó en estufa a 80 °C durante 24 h, obteniéndose aproximadamente 4,5 g de material (paso 6) [8]. A continuación, se realizó una carbonización del mismo, se colocaron 250 mg en un reactor tubular vertical en flujo de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) a 800 °C durante 2 h utilizando una rampa de calentamiento

de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (paso 7) [9]. Al concluir el proceso de carbonización, se obtuvieron aproximadamente 1,8 g de material (paso 8).

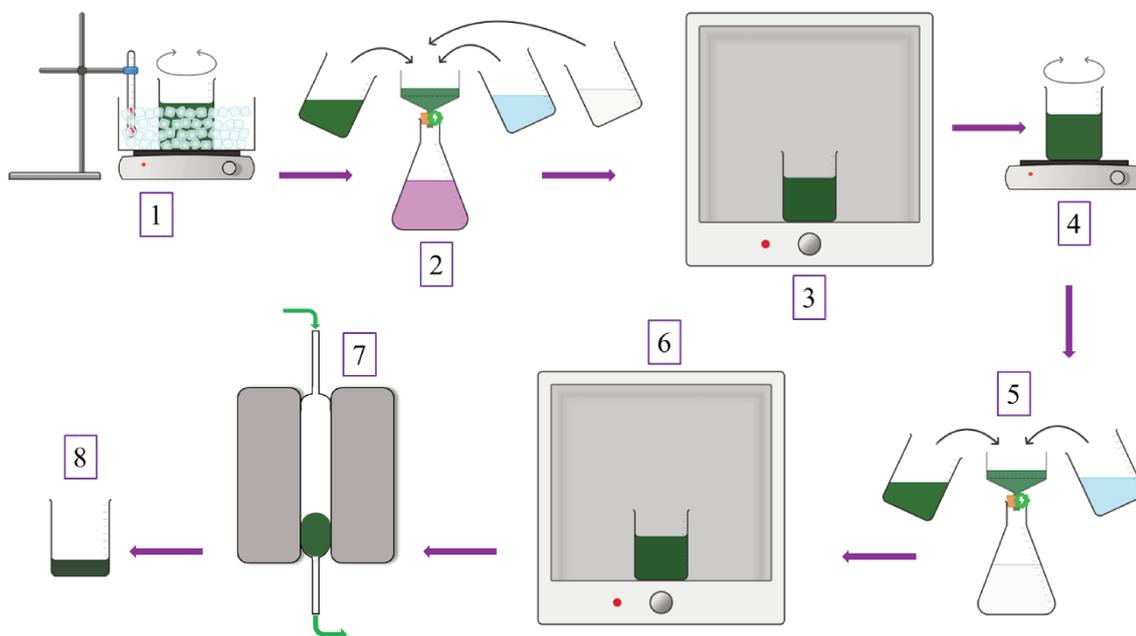


Figura 2.3. Esquema de síntesis de la polianilina carbonizada.

#### 2.2.4. Polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple y posteriormente carbonizada

Los reactivos necesarios para sintetizar este material son los mismos que se emplean en la síntesis de PANI, con la incorporación de dos nuevos reactivos: etanol absoluto (Biopack) y nanotubos de carbón de pared múltiple provistos por Sunnano (pureza  $> 90\%$ ,  $S_{\text{BET}} = 211\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , y  $V_{\text{poro}} = 0,46\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ). Estos últimos fueron sometidos a un proceso de purificación debido al contenido de impurezas inorgánicas. Para ello, se realizó un tratamiento sucesivo con soluciones al 10 %p/p de 3 ácidos fuertes (HCl,  $\text{HNO}_3$  y HF), sin agitación, a temperatura ambiente, y utilizando una relación volumen total/masa soporte igual a  $30\text{ mL g}^{-1}$ . El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera: en una primera instancia se trataron los NT con la solución de HCl durante 48 h, a continuación fueron filtrados y, seguidamente, tratados con la solución de  $\text{HNO}_3$ . Después de otras 48 h, los NT se filtraron y lavaron con agua destilada para luego ser tratados con HF (durante 48h adicionales). Posteriormente, se filtraron y lavaron con agua destilada hasta alcanzar el mismo pH que ésta. Finalmente, se secaron en estufa a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

durante 24 h [1].

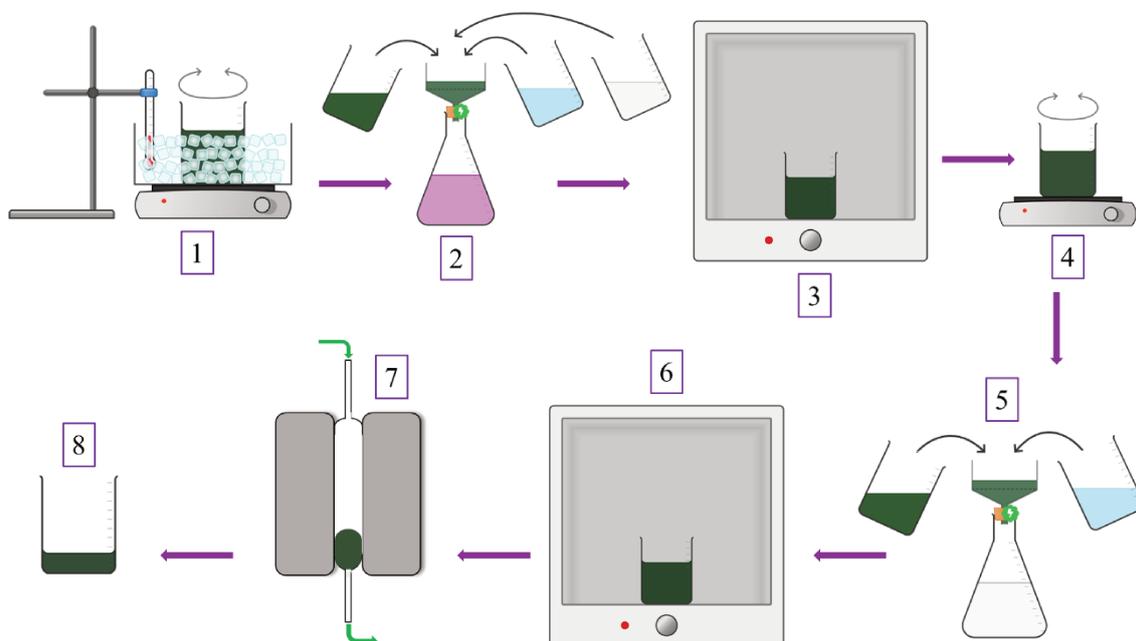
Para la síntesis de PANI-NT se utilizó, al igual que para PANI, el método de polimerización química in-situ en presencia de NT. Se seleccionaron dos relaciones másicas PANI:NT, 80:20 y 50:50. Para determinar la masa de NT a emplear, se consideró que al finalizar la polimerización química in-situ de la PANI se obtuvieron alrededor de 4,5 g de dicho material, utilizando las cantidades de reactivos especificadas en la sección anterior. Con esta información, se realizaron los cálculos correspondientes, dando como resultado 1,125 y 4,5 g de NT para las relaciones 80:20 y 50:50, respectivamente. En la Figura 2.4 se presenta el esquema de preparación junto con los pasos seguidos para la obtención del material.

Se preparó 1 L de una solución 1 M de HCl y la misma se fraccionó en diferentes partes:

- I) Una pequeña fracción se utilizó para humedecer los NT, que luego fueron sometidos a ultrasonido durante 1 h. Dicha fracción de solución dependió de la relación másica PANI:NT que se sintetizó. En el caso de PANI:NT = 80:20 se emplearon 20 mL y para PANI:NT = 50:50, 50 mL.
- II) En 500 mL se diluyeron 6,1 mL de anilina.
- III) En 200 mL se diluyeron 15,5 g de persulfato de amonio.

Las mezclas de los puntos I y II se integraron con el resto de la solución de HCl y la mezcla resultante se sometió a ultrasonido durante 5 min adicionales. Seguidamente, se colocó bajo agitación en un baño de hielo (0 - 5 °C). Por otra parte, lo obtenido en el punto III se incorporó gota a gota a la mezcla anterior durante un período de 30 min. Una vez que todos los reactivos se homogeneizaron, se llevó a cabo la polimerización durante 2 h en el baño de hielo, manteniendo la temperatura entre 0 y 5 °C (paso 1). Luego, se filtró la mezcla y se lavó con 1 L de solución de etanol 1 M y abundante agua destilada hasta pH igual a 5 (paso 2). Se secó en estufa a 80 °C durante 24 h (paso 3) y posteriormente se trató con una solución 1 M de NH<sub>4</sub>OH durante 24 h (paso 4). Luego, se filtró y lavó nuevamente con abundante agua destilada (paso 5). Posteriormente, se secó en estufa a 80 °C durante 24 h (paso 6), obteniéndose alrededor de 5,7 y 8,8 g para las relaciones 80:20 y 50:50, respectivamente [10,11]. A continuación, se realizó una carbonización de material. Se colocaron 250 mg del material en un reactor tubular vertical en flujo de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) a 800 °C durante 2 h utilizando una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>

(paso 7) [9]. Finalmente, se obtuvieron aproximadamente 2,9 y 6,1 g de material para las relaciones PANI:NT de 80:20 y 50:50, respectivamente (paso 8).



**Figura 2.4.** Esquema de síntesis de polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple y posteriormente carbonizada.

### 2.2.5. Funcionalización química de los soportes

La adición de diferentes grupos en la superficie de los soportes es un tema recurrente en la bibliografía, ya que su presencia origina “defectos” superficiales (bordes, esquinas, escalones y defectos puntuales), los cuales no solo generan un mejor anclaje [12–14], y por tanto dispersión, de las partículas metálicas, sino que también provocan una sinergia metal-soporte.

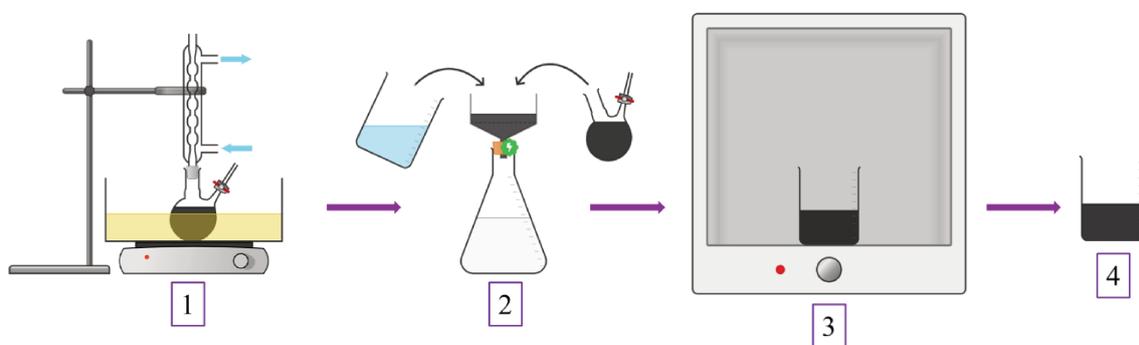
A continuación, se detalla cada una de las vías para tal fin. Los esquemas de las funcionalizaciones con sus pasos correspondientes se presentan en las Figuras 2.5, 2.6 y 2.7.

- *Ácido nítrico*

El ácido nítrico es el agente ácido más fuerte utilizado en esta Tesis para la funcionalización de los materiales mencionados. En bibliografía existen numerosos trabajos que emplean  $\text{HNO}_3$ , cuya elevada fuerza ácida genera una cantidad significativa

de grupos ácidos superficiales tras la funcionalización [15–17]. Para el procedimiento se utilizaron ácido nítrico (Merck, 65%) y agua destilada.

Se prepararon 200 mL de una solución 5 M de  $\text{HNO}_3$ , que se añadieron a un balón junto con 1 g del soporte. La mezcla se colocó en un baño de polietilenglicol a 70 °C, instalándose un refrigerante con la finalidad de retener cualquier vapor que se pudiera generar. Se mantuvo dicha mezcla bajo estas condiciones y con constante agitación durante 3 h (paso 1) [18]. Luego, se filtró, lavó con aproximadamente 1 L de agua destilada (paso 2) y secó en estufa a 110 °C durante 12 h (paso 3). Finalmente, se obtuvo el material carbonoso funcionalizado listo para utilizarse (paso 4).

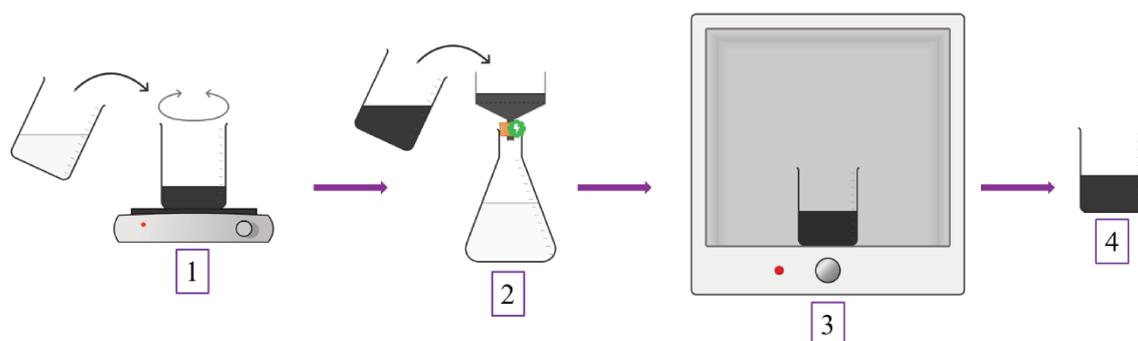


**Figura 2.5.** Esquema de funcionalización de los soportes con ácido nítrico.

- *Peróxido de hidrógeno*

El agente utilizado posee una acidez más débil, no obstante, se sabe que luego de la funcionalización se obtienen grupos ácidos superficiales en el soporte [16,19,20]. En este caso, los reactivos utilizados fueron peróxido de hidrógeno (Cicarelli, 30 vol.) y agua destilada.

El proceso consistió en colocar 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con 1 g del soporte a funcionalizar en un vaso de precipitado. La mezcla se mantuvo bajo vigorosa agitación durante 48 h (paso 1) y luego fue filtrada y lavada con aproximadamente 1,5 L de agua destilada (paso 2). Finalmente, se secó en estufa a 110 °C durante 12 h (paso 3) [21]. El material carbonoso funcionalizado final se obtuvo una vez concluido el proceso de secado (paso 4).

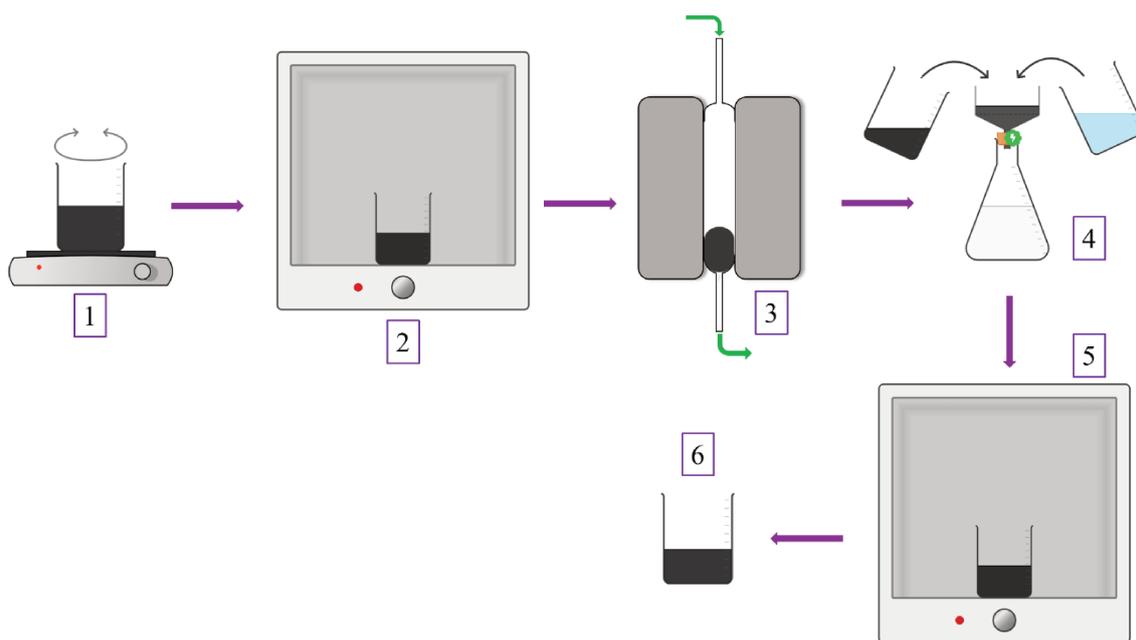


**Figura 2.6.** Esquema de funcionalización de los soportes con peróxido de hidrógeno.

- *Urea*

En este caso, la urea introduce grupos nitrogenados a la estructura del soporte. La existencia de numerosas bibliografías referidas a los beneficios del agregado de nitrógeno en una estructura carbonosa creó un interés en su inclusión en los soportes sintetizados en la Tesis [22–24]. En el caso de PANI o PANI-NT, el nitrógeno se incluye en la estructura desde la síntesis de dichos soportes, en cambio durante la funcionalización se reemplazan otros grupos funcionales con grupos nitrogenados. Es por ello que esta funcionalización se llevó a cabo en dos pasos, primero se oxidó el soporte utilizando un agente ácido fuerte ( $\text{HNO}_3$ ) y luego se reemplazaron los grupos oxigenados por grupos nitrogenados utilizando la urea. Para esta funcionalización se utilizaron los siguientes reactivos: ácido nítrico (Merck, 65%), etanol absoluto (Biopack), urea (Merck) y agua destilada.

En una primera instancia se oxidó el soporte con  $\text{HNO}_3$ , seguidamente, se colocó 1 g del soporte oxidado con 0,667 g de urea y 5 mL de etanol absoluto en un vaso de precipitado. Esta mezcla se mantuvo a temperatura ambiente y bajo agitación vigorosa durante 5 h (paso 1). Posteriormente, se llevó a estufa a 110 °C durante 12 h con la finalidad de secar el material (paso 2). A continuación, se realizó la carbonización de 1 g del material en un reactor vertical tubular de cuarzo bajo flujo de  $\text{N}_2$  ( $150 \text{ mL min}^{-1}$ ) a 850 °C durante 1 h empleando una rampa de calentamiento igual a  $10 \text{ °C min}^{-1}$  (paso 3). Luego, se lavó el material carbonizado con aproximadamente 2 L de agua destilada a 70 °C, se filtró (paso 4) y finalmente se secó en estufa a 110 °C durante 12 h (paso 5) [25]. Una vez concluido el proceso de secado, se obtuvo el material carbonoso funcionalizado (paso 6).



**Figura 2.7.** Esquema de funcionalización de los soportes con urea.

La Tabla 2.1 detalla la nomenclatura que se utilizará para los soportes de aquí en adelante.

**Tabla 2.1.** Nomenclatura de los soportes utilizados en la preparación de catalizadores.

Nomenclatura	Soporte
CM	Carbón mesoporoso
CM-HNO <sub>3</sub>	Carbón mesoporoso funcionalizado con HNO <sub>3</sub> 5M
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Carbón mesoporoso funcionalizado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 vol
CM-urea	Carbón mesoporoso funcionalizado con urea
CAH	Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal
CAH-HNO <sub>3</sub>	Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal funcionalizado con HNO <sub>3</sub> 5M
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal funcionalizado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 vol

**Tabla 2.1.** Nomenclatura de los soportes utilizados en la preparación de catalizadores (continuación).

Nomenclatura	Soporte
CAH-urea	Carbón activado a partir de cáscara de arroz obtenido mediante el método hidrotermal funcionalizado con urea
PANI	Polianilina carbonizada
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	Polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple empleando relación másica PANI:NT = 80:20 y posteriormente carbonizada
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	Polianilina sintetizada en presencia de nanotubos de carbón de pared múltiple empleando relación másica PANI:NT = 50:50 y posteriormente carbonizada

### 2.3. Métodos de preparación de catalizadores

Se utilizaron los siguientes métodos para preparar los catalizadores:

- Método de reducción en fase líquida utilizando etilenglicol como agente reductor o método de poliol (EG).
- Método de impregnación convencional con posterior reducción en flujo de hidrógeno (IC).

Los reactivos empleados fueron etilenglicol (Cicarelli) y agua destilada. Además, los precursores metálicos fueron ácido cloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ ) -Tetrahedron, A.C.S. Reagent- y ácido perrénico ( $HReO_4$ ) -Alfa Products-. La carga nominal de Pt fue 20 %p/p para todos los catalizadores preparados. Por otra parte, las cargas nominales de Re fueron 1, 3, 5 y 10 %p/p.

A continuación, se detallan los métodos mencionados anteriormente.

#### 2.3.1. Método de reducción en fase líquida utilizando etilenglicol como agente reductor o método de poliol

El empleo de etilenglicol como agente reductor proporciona un control adecuado

en el tamaño de partícula y a su vez garantiza una buena dispersión y reducibilidad del metal sobre la superficie del soporte [26].

Se dispersó la masa del soporte (500 mg) en una solución de etilenglicol y agua (75:25 %v/v) dentro de un balón y se sometió a ultrasonido durante 30 min. A continuación, se agregaron las cantidades necesarias de precursores metálicos y la mezcla se mantuvo en condiciones de reflujo utilizando un baño de polietilenglicol a 120 °C durante 2 h. Luego, se dejó enfriar el balón para seguidamente filtrar y lavar su contenido con aproximadamente 2 L de agua destilada. Finalmente, el catalizador obtenido se secó en estufa a 110 °C durante 12 h [27].

Para los catalizadores preparados mediante este método se empleó la siguiente nomenclatura: Pt/X y PtRe(Z)/X, donde Z representa el porcentaje de Re (1, 3, 5 y 10 %p/p) y X simboliza el soporte utilizado, el cual puede variar entre los listados en la Tabla 2.1.

### **2.3.2. Método de impregnación convencional con posterior reducción en flujo de hidrógeno**

Este método es clásico y su ejecución es sencilla, consiste en impregnar el soporte seleccionado con una solución del metal y luego realizar una reducción bajo un flujo de hidrógeno a una determinada temperatura [28–30]. Los catalizadores preparados mediante el método de impregnación convencional se utilizaron como referencia para estudios de caracterización, como la reducción a temperatura programada. Cabe destacar que los catalizadores bimetálicos se prepararon mediante una co-impregnación. En la bibliografía, en ocasiones, se toma como variable al orden de impregnación de los metales [31–33], en este trabajo todos los compuestos metálicos se impregnaron simultáneamente.

Teniendo en cuenta una relación volumen total/masa soporte igual a 30 mL g<sup>-1</sup>, se colocó en un vaso de precipitado la cantidad de agua destilada correspondiente para la masa de catalizador que se desea preparar, y se adicionó la cantidad necesaria de metal/es. Se agitó unos segundos y luego se dispersó la cantidad adecuada del soporte carbonoso. La mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación durante 6 h. Seguidamente, se aumentó la temperatura hasta 100 °C durante el tiempo necesario para que la mezcla adquiriera una consistencia pastosa, manteniendo siempre la agitación de la misma. Cabe mencionar que la agitación es fundamental en la preparación mediante este método, ya que de esta forma

se asegura una impregnación completa y homogénea de la fase metálica. Finalmente, se llevó a estufa a 110 °C durante 12 h con el fin de evaporar totalmente el líquido remanente [34].

La nomenclatura a utilizar para los catalizadores preparados mediante este método se presenta en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Nomenclatura de los catalizadores preparados mediante el método de impregnación convencional (IC).

<b>Nomenclatura</b>	<b>Catalizador</b>
Pt/X IC	Catalizador de Pt al 20 %p/p
Re(5)/X IC	Catalizador de Re al 5 %p/p
PtRe(3)/X IC	Catalizador de Pt al 20 %p/p y Re al 3 %p/p

donde X simboliza el soporte utilizado, que podrá variar entre todos aquellos nombrados en la Tabla 2.1.

## **2.4. Técnicas de caracterización utilizadas para el soporte**

Esta tesis se centra en la síntesis de materiales destinados a ser utilizados como soportes en electrocatalizadores. Por ello es importante una caracterización exhaustiva de las propiedades texturales y superficiales de los mismos. De esta manera, se obtendrá una comprensión más clara no sólo de la interacción metales-soporte sino también la influencia de las propiedades y grupos superficiales del material en el desempeño electrocatalítico.

### **2.4.1. Análisis para la determinación de la composición de los soportes**

Algunos de los soportes fueron preparados a partir de reactivos químicos mientras que otros se obtuvieron a partir de descartes de biomasa. Para este último grupo, resulta conveniente realizar el análisis de su composición. Se realizó la determinación de humedad, elementos volátiles y cenizas así como también análisis por fluorescencia de

rayos X y composición elemental a través de la determinación de C, H, O y N.

#### 2.4.1.1. Análisis proximal: determinación de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo

Las determinaciones del contenido de humedad, materiales volátiles y contenido de cenizas se realizaron teniendo en cuenta las normas ASTM D3173, ASTM D3175 y ASTM D3174, respectivamente [35–37].

En el caso de la humedad, la misma se determina mediante la medición de la pérdida de peso cuando la muestra es sometida durante 1 h a una temperatura de entre 104 y 110 °C. Se pesa un crisol vacío libre de humedad. Luego, se pesa una cantidad de muestra inicial y se la coloca en la estufa para ser sometida al calentamiento. Pasado el tiempo, se vuelve a pesar la muestra y se calcula el porcentaje de humedad teniendo en cuenta la ecuación 2.1.

$$\% \text{ de humedad} = E = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad 2.1.$$

donde  $A$  y  $B$  son la masa (g) de muestra antes y después del calentamiento, respectivamente.

Por otro lado, el material volátil se determina a partir de la pérdida de masa (ecuación 2.2.) tras calentar la muestra a 950 °C en un crisol de platino cerrado con una tapa lo suficientemente ajustada para que el carbono no se quemé. El procedimiento es similar al mencionado para la determinación de humedad.

$$\% \text{ de pérdida de masa} = D = \frac{B-C}{B-A} \times 100 \quad 2.2.$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son la masa (g) del crisol (con tapa) vacío, de la muestra antes y después del calentamiento, respectivamente.

La ecuación utilizada para el cálculo del porcentaje de volátiles es la siguiente:

$$\% \text{ de materiales volátiles} = D - E \quad 2.3.$$

Finalmente, las cenizas se determinan pesando el residuo inorgánico que queda

tras quemar la muestra a 750 °C en una cápsula o crisol de porcelana. El procedimiento es similar a los casos anteriores y la ecuación utilizada para el cálculo del porcentaje de cenizas es:

$$\% \text{ de cenizas} = \frac{F-G}{H} \times 100 \quad 2.4.$$

donde  $F$ ,  $G$  y  $H$  son la masa (g) del crisol (con tapa) con el residuo de cenizas, del crisol (con tapa) vacío y de la muestra antes del calentamiento, respectivamente.

El carbón fijo, por su parte, representa la fracción no volátil de la biomasa que permanece después de someterla a un proceso de calentamiento en ausencia de oxígeno (excluyendo las cenizas). Además, es un indicador de la cantidad de carbono estructuralmente ligado en la biomasa analizada. El cálculo para el porcentaje de carbón fijo se realiza mediante la diferencia entre el 100% en base seca y los porcentajes de cenizas y volátiles.

#### 2.4.1.2. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X se utilizó para la determinación de la composición de las cenizas obtenidas.

El fundamento se basa en la emisión de rayos fluorescentes, o rayos X secundarios, que son característicos de un material que ha sido excitado mediante el bombardeo con rayos X de alta energía [38]. Cuando un material es expuesto a rayos X de alta energía, y la energía incidente es superior al potencial de ionización del material receptor, sus átomos pueden ionizarse. Este proceso implica la eyección de uno o más electrones desde el átomo del material, dejando de esta forma una estructura inestable. Dicha inestabilidad provoca la caída de electrones que se encuentran en niveles superiores hacia niveles de energía inferiores para ocupar los huecos creados. Durante esta transición, se genera energía a través de la emisión de un fotón cuyo valor es la diferencia entre las energías de los dos orbitales involucrados. De esta forma, los materiales emitirán energía discreta característica, ya que los átomos que componen el material poseen orbitales electrónicos con energías características.

Las determinaciones de composición inorgánica de las muestras de residuos de biomasa utilizados como precursores en esta Tesis fueron realizadas en un espectrómetro

de fluorescencia de rayos X Shimadzu EDX-720.

### 2.4.1.3. Análisis elemental: determinación del contenido de C, H, O y N

Esta técnica se utiliza para cuantificar elementos como el carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno (en algunos casos también azufre) en muestras tanto orgánicas como inorgánicas.

El análisis se basa en una combustión termocatalítica, donde la muestra se coloca en una cápsula o crisol y se somete a un proceso de combustión controlada. Los gases que se obtienen como resultado ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , entre otros) son separados y purificados. La detección de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se realiza a través de espectroscopía infrarroja mientras que la de  $\text{N}_2$ , mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Los resultados se expresan como porcentajes de cada uno de los elementos y se calculan en función de las mediciones reportada [39].

Las determinaciones de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno se realizaron en el analizador CHN628 con Sulfur Add-On Module y TruSpec Micro Oxygen Add-On Module Elemental Determinators marca LECO®.

### 2.4.2. Conductividad eléctrica

Debido a la necesidad de contar con un soporte que sea semiconductor para su apropiado desempeño en la celda de combustible, se requiere medir la conductividad eléctrica de los materiales sintetizados. Para ello, se utilizó el método de las cuatro puntas, que es uno de los más empleados, teniendo en cuenta las hipótesis de Van der Pauw [40].

El método de las cuatro puntas consiste en cuatro electrodos muy finos (agujas) ubicados en un arreglo lineal donde se suministra una corriente constante al material a través de dos de los mencionados electrodos y la diferencia de potencial obtenida es medida entre el otro par [41]. Si el material que se está evaluando presenta resistencia eléctrica, habrá una variación en el potencial medido cuando la corriente esté circulando a través del mismo [42]. La conductividad eléctrica ( $\sigma'$ ) se calcula teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$\sigma' = \frac{e I}{A V} \quad 2.5.$$

donde  $V$  es el voltaje medido,  $I$  es la intensidad de corriente aplicada,  $e$  es el espesor de la muestra y  $A$  el área transversal de la misma.

Sin embargo, este enfoque no toma en cuenta posibles efectos de contacto y resistencias en los cables, lo que puede ser problemático para materiales como los carbones, donde estos efectos pueden ser significativos.

Por ello, se recurre a las hipótesis del método de Van der Pauw con la finalidad de combinarlas con el método de las cuatro puntas. En general, se utilizan dichas hipótesis para medir la conductividad o resistividad en muestras delgadas de geometría arbitraria. Las mismas se enuncian a continuación [43,44]:

- La muestra debe ser lo suficientemente delgada en comparación con su área lateral.
- La muestra debe ser continua.
- Los contactos de medición deben ser pequeños y situados en el borde de la muestra.

Entonces, para la aplicación de dicho método se miden varias combinaciones de corriente y voltaje entre contactos colocados en las esquinas del perímetro de la muestra. Seguidamente, se aplica la ecuación 2.6, que es específica para geometrías bidimensionales (discos o películas finas), y donde el espesor  $e$  es mucho menor que las otras dimensiones.

$$\sigma = \frac{I \ln(2)}{\pi e V} \quad 2.6.$$

Los materiales en polvo fueron prensados en pellets de sección circular en una matriz de ácido poliláctico, como se observa en la Figura 2.8a, alcanzando una presión de 17,2 bar en la muestra. Las mediciones de conductividad se realizaron con los pellets ubicados en la misma matriz y las cuatro puntas de alambre de cobre de 0,25 mm ubicadas en los extremos del pistón (Figura 2.8b). Se utilizó una fuente marca Keithley 220 y un electrómetro marca Keithley 6517B.



**Figura 2.8.** Partes constitutivas del dispositivo utilizado para las mediciones de conductividad eléctrica (a) y dispositivo ensamblado (b).

Debido a la baja densidad de los pellets fabricados, se aplicó una corrección por densificación:

$$\sigma_{corr} = \frac{\sigma}{\left(\frac{\rho_{pellet}}{\rho_{teo}}\right)^n} \quad 2.7.$$

donde  $\rho_{pellet}$  es la densidad del pellet medido y  $\rho_{teo}$  es la densidad teórica del material carbonoso (se adoptó un valor de  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ). El factor  $n$  varía entre 1 y 2 según el material, adoptándose para este trabajo el valor de 1,5.

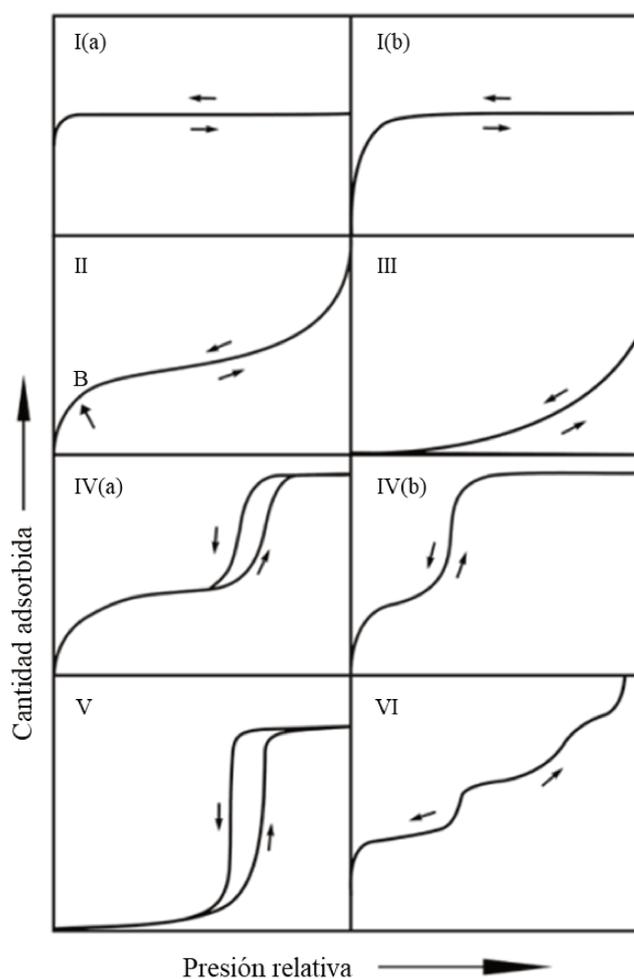
### 2.4.3. Determinación de propiedades texturales

La técnica de fisisorción, también llamada adsorción física, es ampliamente utilizada para determinaciones de parámetros texturales tales como superficie específica, volúmenes de poros y distribución de tamaño de poros.

La adsorción física ocurre cuando un gas (adsorbato) entra en contacto con un sólido desgasificado (adsorbente). La fisisorción de un gas en la superficie de un sólido generalmente libera calor (exotérmica) y puede abarcar más de una monocapa. Cuando un gas entra en contacto con la superficie de un sólido, puede ocurrir un equilibrio entre las moléculas que se adsorben y las moléculas que permanecen en la fase gaseosa. Este equilibrio depende de la presión del gas y la temperatura. A una temperatura constante, la relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión se puede representar mediante una isoterma de adsorción. El análisis de la forma de las mismas, así como la cantidad de moléculas adsorbidas a una presión específica, proporciona información sobre la superficie específica del sólido, el tamaño y la distribución de los poros, los

calores de adsorción, entre otros factores.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada -IUPAC- ha establecido una clasificación exhaustiva de acuerdo a la forma que adquieren las isothermas y, también, para los bucles de histéresis (si la isoterma tuviera). En la actualidad se reconocen seis tipos de isothermas de adsorción, como se observa en la Figura 2.9, y cinco posibles bucles de histéresis (Figura 2.10). Las isothermas, los bucles de histéresis y sus formas pueden ser asociados a un determinado tamaño de poro. IUPAC ha clasificado los diferentes tipos de poros en función de su tamaño, los mismos se dividen en microporos (diámetro de hasta 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm), y macroporos (superior a los 50 nm) [45].



**Figura 2.9.** Clasificación de las isothermas de adsorción según IUPAC.

Las isothermas reversibles de tipo I se observan en sólidos microporosos con

superficies externas relativamente pequeñas, como por ejemplo ciertos carbones activados, zeolitas de tamiz molecular y algunos óxidos porosos. En la adsorción de nitrógeno a  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las isothermas de tipo I(a) corresponden a materiales microporosos con una preponderancia de microporos estrechos (menores a 1 nm). Por otro lado, las isothermas de tipo I(b) se presentan en materiales con una distribución más amplia de tamaños de poros, que incluye tanto microporos más anchos como posibles mesoporos estrechos (menores a 2,5 nm).

Las isothermas reversibles de tipo II vienen dadas por la fisisorción de la mayoría de los gases sobre adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma característica y distintiva de estas isothermas se produce debido a una adsorción continua desde una monocapa hasta multicapas a valores elevados de  $P/P^0$ . Cuando la curvatura es pronunciada, el punto B (que marca el inicio de la sección media casi lineal) suele coincidir con la finalización de la cobertura de la monocapa. Una curvatura más gradual, es decir un punto B menos distintivo, indica un solapamiento significativo entre la cobertura de la monocapa y el comienzo de la adsorción de multicapas.

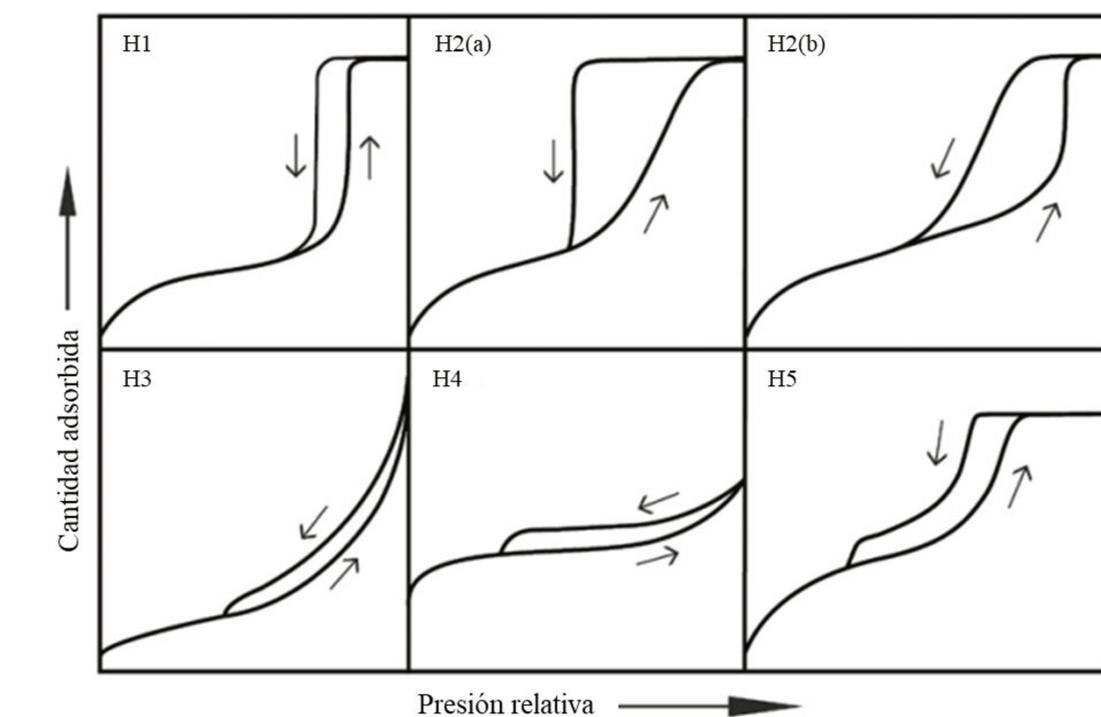
En el caso de una isoterma de tipo III, no hay punto B y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable. En este caso, las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son relativamente débiles lo que hace que las moléculas adsorbidas se agrupen alrededor de los sitios más favorables en la superficie del sólido que es macro o no poroso.

Las isothermas de tipo IV se observan en adsorbentes mesoporosos como muchos geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares. El proceso de adsorción en los mesoporos está influenciado tanto por las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato como por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. Inicialmente, se produce una adsorción de tipo monocapa-multicapa en las paredes del mesoporo, similar a la parte correspondiente de una isoterma de tipo II, seguida por la condensación capilar en los poros. Este último fenómeno tiene lugar cuando un gas se condensa en una fase líquida dentro de un poro a una presión  $P$  menor que la presión de saturación  $P^0$  del líquido. Una característica distintiva de las isothermas de tipo IV es la presencia de una meseta de saturación final, cuya longitud puede variar y, en ocasiones, reducirse a un simple punto de inflexión. En una isoterma de tipo IV(a), la condensación capilar está acompañada por un fenómeno de histéresis. Esto sucede cuando el ancho del poro supera un umbral crítico (ancho crítico), que varía según el sistema de adsorción y

la temperatura. Por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno a  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  en poros cilíndricos, la histéresis comienza a manifestarse en poros con una anchura superior a aproximadamente 4 nm. Por otro lado, en adsorbentes con mesoporos más estrechos, se observan isothermas de tipo IV(b) completamente reversibles. Estas también pueden ocurrir en mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

En el intervalo de  $P/P^0$  bajo, la forma de la isoterma de tipo V se asemeja mucho a la del tipo III, lo cual puede atribuirse a interacciones relativamente débiles entre el adsorbente y el adsorbato. A valores más altos de  $P/P^0$ , la agrupación de moléculas es seguida por el llenado de poros.

La isoterma escalonada reversible de tipo VI es característica de la adsorción en capas sucesivas sobre una superficie no porosa y altamente uniforme. La altura de cada escalón corresponde a la capacidad de cada capa adsorbida, y la nitidez de los escalones varía según el sistema y la temperatura.



**Figura 2.10.** Clasificación de los bucles de histéresis según IUPAC.

El bucle de histéresis de tipo H1 se observa en materiales que tienen un rango estrecho de mesoporos uniformes como, por ejemplo, algunas sílices (MCM-41, MCM-

48, SBA-15) o carbones mesoporosos ordenados. En estos casos, los efectos de red son mínimos y el bucle empinado y estrecho indica claramente una condensación retardada en la rama de adsorción.

Los bucles de histéresis de tipo H2 vienen dados por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes. La rama de desorción muy pronunciada, que es un rasgo característico de los bucles H2(a), puede atribuirse al bloqueo de los poros en un rango estrecho de “cuellos de poro” o a la evaporación inducida por cavitación. El bucle de tipo H2(b) está asociado al bloqueo de poros, pero la distribución de tamaños del ancho de los cuellos es mucho mayor.

Hay dos características distintivas del bucle de tipo H3: la rama de adsorción se parece a una isoterma de tipo II y el límite inferior de la rama de desorción se sitúa normalmente en el  $P/P^0$  inducido por cavitación. Los bucles de este tipo se dan en agregados no rígidos de partículas en forma de placa (ciertas arcillas) pero también si la red de poros está formada por macroporos que no están completamente llenos de condensado.

El bucle H4 es similar pero la rama de adsorción es ahora una combinación de los tipos I y II, siendo ésta más pronunciada a bajo  $P/P^0$  (llenado de microporos). Los bucles H4 se encuentran a menudo con cristales agregados de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbones micro-mesoporosos.

Aunque el bucle de tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen tanto mesoporos abiertos como parcialmente bloqueados.

Antes de llevar a cabo el proceso de adsorción, es fundamental realizar la desgasificación del material, con la finalidad de limpiar la superficie de las muestras eliminando cualquier gas que pudiera estar adsorbido en ella. Este proceso se logra mediante una combinación de vacío y aumento de la temperatura del sólido que se va a desgasificar. Por ejemplo, para llevar a cabo la determinación de la superficie específica y la distribución de tamaños de poros de manera precisa es necesario alcanzar un vacío mínimo de  $1,33 \times 10^{-7}$  bar. La velocidad de desorción está estrechamente ligada a la temperatura, ya que a temperaturas más altas, la muestra se desgasificará más rápidamente. Sin embargo, es importante tener en cuenta que no se produzcan cambios

estructurales en el sólido debido al aumento de temperatura. Por esta razón, el rango de temperaturas de desgasificación varía considerablemente y puede oscilar entre los 100 °C y los 400 °C.

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> se obtienen a -196,15 °C y el proceso para determinarlas comienza, como se ha mencionado previamente, con la desgasificación de la muestra. Luego, se introduce una cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula como la diferencia entre el volumen de gas inicialmente introducido y el volumen necesario para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. Para determinar la rama completa de adsorción, se realizan mediciones punto por punto mediante sucesivas cargas de gas a diferentes presiones, permitiendo que cada punto alcance el equilibrio correspondiente. Normalmente, para determinar el volumen muerto se emplea helio como referencia.

Para la determinación de la superficie específica se usa el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), el mismo es ampliamente utilizado para materiales carbonosos y otros sólidos porosos. Éste se basa parcialmente en la teoría de Langmuir [46] teniendo en cuenta las siguientes modificaciones:

- La superficie es intrínsecamente homogénea, ambas teorías mantienen esta hipótesis.
- Según la teoría de Langmuir, existen centros o sitios activos que adsorben moléculas y cada una de ellas ocupa una posición dada. No se produce la adsorción de nuevas moléculas una vez que todos los sitios han sido ocupados (adsorción de monocapa). En cambio, el método BET tiene en cuenta la formación de multicapas.
- Otra hipótesis de Langmuir es que la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas, sino que considera que todos los centros son equivalentes. El método BET, sin embargo, considera que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las subsiguientes capas. Además, contempla que el valor de dicho calor es igual para las multicapas y su valor es el correspondiente al calor latente de evaporación.

La ecuación linealizada de BET tiene la siguiente expresión (considerando la suma de todas las cantidades adsorbidas en todas las capas):

$$\frac{P}{V(P^0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P^0} \quad 2.8.$$

donde:

$V$  es el volumen adsorbido en el equilibrio a la presión  $P$ .

$V_m$  es el volumen de la monocapa.

$P^0$  corresponde a la presión de saturación del gas.

$c$  es una constante. La misma tiene la siguiente expresión:

$$c = \frac{e^{(H_1 - H_2)}}{RT} \quad 2.9.$$

donde  $H_1$  es el calor de adsorción de la monocapa y  $H_2$  es el calor latente de vaporización del adsorbato.

De la ecuación 2.8 se desprende que existe una relación lineal entre los factores  $\frac{P}{V(P^0-P)}$  y  $\frac{P}{P^0}$ . Generalmente, la isoterma de BET muestra un intervalo de linealidad en el rango de valores entre 0,05 y 0,30 de  $\frac{P}{P^0}$ . Si se conoce el área de cada molécula de adsorbato ( $a_m$ ) previamente, es posible calcular la superficie específica ( $S_{BET}$ ) utilizando la siguiente expresión:

$$S_{BET} = n_m N_A a_m \quad 2.10.$$

donde:

$N_A$  es el número de Avogadro.

$a_m$  es el área de cada molécula de adsorbato. Se utiliza el valor de 0,162 nm<sup>2</sup> para el nitrógeno.

$n_m$  se calcula teniendo en cuenta la siguiente expresión:

$$n_m = \frac{V_m}{V_w} \quad 2.11.$$

donde  $w$  es la masa de la muestra utilizada en la medición.

El volumen total de poros ( $V_{TP}$ ) se calculó utilizando el método o teoría del funcional de la densidad (DFT) y teniendo en cuenta  $\frac{P}{P^0} \approx 1$  [47]. La distribución de

tamaño de poros se llevó a cabo empleando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y se graficó diferencial de volumen ( $dV/dD$ ) vs diámetro de poro [47]. Además, el volumen de microporos ( $V_{\text{microP}}$ ) fue calculado utilizando el método t-plot estimando el espesor estadístico de la capa adsorbida de nitrógeno con la ecuación de Harkins y Jura [48]. El radio medio de poro ( $\bar{r}$ ), por su parte, se calculó teniendo en cuenta el modelo de Wheeler [49]:

$$\bar{r} = \frac{2 v_g}{S_{BET}} \quad 2.12.$$

donde  $v_g$  es el volumen adsorbido a  $\frac{P}{P_0} = 1$ . En esta Tesis se reportará el diámetro de poro ( $\bar{d}$ ) calculado como  $\bar{d} = 2 \bar{r}$ .

Para determinar la superficie específica y el volumen de poros se utilizó el equipo ASAP 2020 Plus Version 2.0 (Micromeritics). El proceso de desgasado de la muestra se realizó a una temperatura de 300 °C y una presión final de  $6,67 \times 10^{-5}$  bar durante 2 h. La determinación del volumen muerto se realizó a una temperatura de 25,8 °C.

#### 2.4.4. Termogravimetría y análisis térmico diferencial

La técnica consiste en monitorear la masa de la muestra analizada mientras la misma es sometida a un calentamiento. Las mediciones termogravimétricas pueden ser dinámicas, isotérmicas o variables. En las primeras, la muestra es sometida a una rampa de temperatura constante mientras que, en las segundas, se la calienta y mantiene a una temperatura constante. A su vez, la atmósfera utilizada cumple un rol fundamental ya que puede ser reactiva, oxidante o inerte [50,51].

Las curvas obtenidas a través de esta técnica son de masa o porcentaje de masa vs temperatura o tiempo. También son útiles las gráficas de la derivada primera de la masa respecto a la temperatura o el tiempo, es decir, la derivada primera de la curva de TGA (DTG). Ambas proporcionan información útil a la hora de entender el comportamiento del material en una determinada atmósfera con respecto a la temperatura, en general la información de ambas curvas se complementa. Tanto en las curvas de TGA o DTG se evidencian los diferentes procesos que ocurren en el material. Se pueden presentar pérdidas de masa, así como también ganancias, los cambios dependerán de como

reaccione la muestra con la atmósfera que la contiene. Algunos de estos cambios pueden deberse a evaporaciones de compuestos volátiles, secado de la muestra, adsorción o desorción de gases, oxidación, descomposición térmica, entre otras. Estas variaciones generan escalones en la curva de TGA y picos en la de DTG [50].

Se utilizó un equipo TG-50 Shimadzu, donde se colocaron alrededor de 10 mg de muestra en un crisol de alúmina sinterizada. Se empleó una rampa de calentamiento desde 25 a 900 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> y las mediciones se llevaron a cabo bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 30 mL min<sup>-1</sup>.

#### 2.4.5. Difracción de rayos X

Los rayos X son generados como consecuencia del impacto de un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo hecho de metal duro. En la actualidad, los tubos de rayos X cuentan con un vacío permanente ( $1,33 \times 10^{-9}$  bar) y los electrones son proporcionados por un filamento de W incandescente, que actúa como cátodo. Estos electrones son acelerados hacia el ánodo de Cu mediante una diferencia de potencial que oscila entre 20 y 100 kV entre el cátodo y el ánodo [52].

Se comprobó que los rayos difractados por los cristales pueden ser considerados como reflexiones de planos atómicos dentro de la estructura cristalina. Este hecho depende de la distancia interplanar y del ángulo de difracción para una longitud de onda específica. La condición para que una familia de planos paralelos, uniformemente espaciados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente se describe mediante la ecuación de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad 2.13.$$

donde:

$n$  tiene el valor de un número entero positivo.

$d$  corresponde al espacio interplanar.

$\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

$\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación utilizada.

El difractor de polvo es el instrumento más utilizado experimentalmente para llevar a cabo el método de polvo cristalino. Este instrumento posee un contador electrónico que puede formar ángulos variables con el haz de rayos X incidente, es decir que  $\theta$  puede adoptar un valor entre 0 y 180°. La muestra, normalmente plana, es iluminada por un haz divergente de rayos X, lo cual permite que más cantidad del material lo refleje. Esto produce haces reflejados que poseen una mayor intensidad y, por tanto, son más sencillos de detectar. Para que el equipo detecte correctamente el haz reflejado, el mismo debe ser focalizado hacia la ventana del contador. Para ello es necesario que el portamuestra biseque el ángulo formado entre el haz incidente y el eje del contador. Si la muestra gira un ángulo  $\theta$ , el aparato funciona de forma tal que el contador gira un ángulo de  $2\theta$ .

La técnica de difracción de rayos X es sumamente utilizada y puede brindar información básica, a saber: espacio interplanar, índices de Miller e intensidad de las reflexiones, dimensiones de una celda unitaria, tipo de red, identificación cualitativa de componentes químicos, análisis cuantitativo de mezclas cristalinas, determinación del tamaño de cristalita a partir del ancho medio de pico, entre otros.

Si se considera que el cristal no presenta imperfecciones en su red cristalina, puede suponerse que la amplitud de las líneas de difracción se debe únicamente al tamaño del propio cristal y también a la amplitud debida al instrumento utilizado. El diámetro o tamaño de cristalita ( $d_{DRX}$ ) se determina mediante la ecuación de Scherrer [53]:

$$d_{DRX} = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad 2.14.$$

donde:

$\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación utilizada.

$k$  es la constante de Scherrer, cuyo valor se encuentra entre 0,84 y 0,89 dependiendo de la forma que posea el cristal.

$B$  corresponde a la amplitud angular de la línea en radianes (tomada a la altura media del pico) definida como:  $B^2 = \beta^2 + b^2$ , donde:

$\beta$  es la amplitud experimental.

$b$  es la amplitud debida al instrumento determinada a través de la calibración.

Por su parte, el cálculo del parámetro de red ( $P_{red}$ ) se realiza considerando una estructura cristalina cubica, teniendo en cuenta la ecuación de Bragg (ecuación 2.13) y la siguiente ecuación [54]:

$$P_{red} = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 2.15.$$

donde:

$d$  corresponde al espacio interplanar obtenida a través de la ecuación de Bragg.

$h$ ,  $k$  y  $l$  corresponde a los valores de los planos de Miller.

Se empleó un difractómetro de rayos X Empyrean PANalytical con radiación proveniente de un tubo de CuK. Se utilizó una velocidad de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  y el rango medido fue entre  $10$  y  $80^\circ$ . Los difractogramas obtenidos fueron analizados comparativamente con los patrones PDF (Powder Diffraction File) [55] para identificar de forma adecuada los compuestos hallados. Los tamaños de cristalita se calcularon empleando la ecuación de Scherrer.

#### 2.4.6. Mediciones a temperatura programada

A través de la aplicación de variaciones controladas de temperatura, estas técnicas analíticas permiten evaluar tanto la intensidad como la cantidad de sitios oxidados en el rango correspondiente a las condiciones de reacción. Entre los métodos más usuales se destaca la reducción a temperatura programada y la desorción a temperatura programada. Requieren el seguimiento de reacciones en soportes o catalizadores sólidos utilizando diferentes gases bajo diversas condiciones de programación de temperatura. En el caso de RTP se emplea  $\text{H}_2$ , mientras que para DTP se utiliza un gas inerte ( $\text{He}$  o  $\text{N}_2$ ).

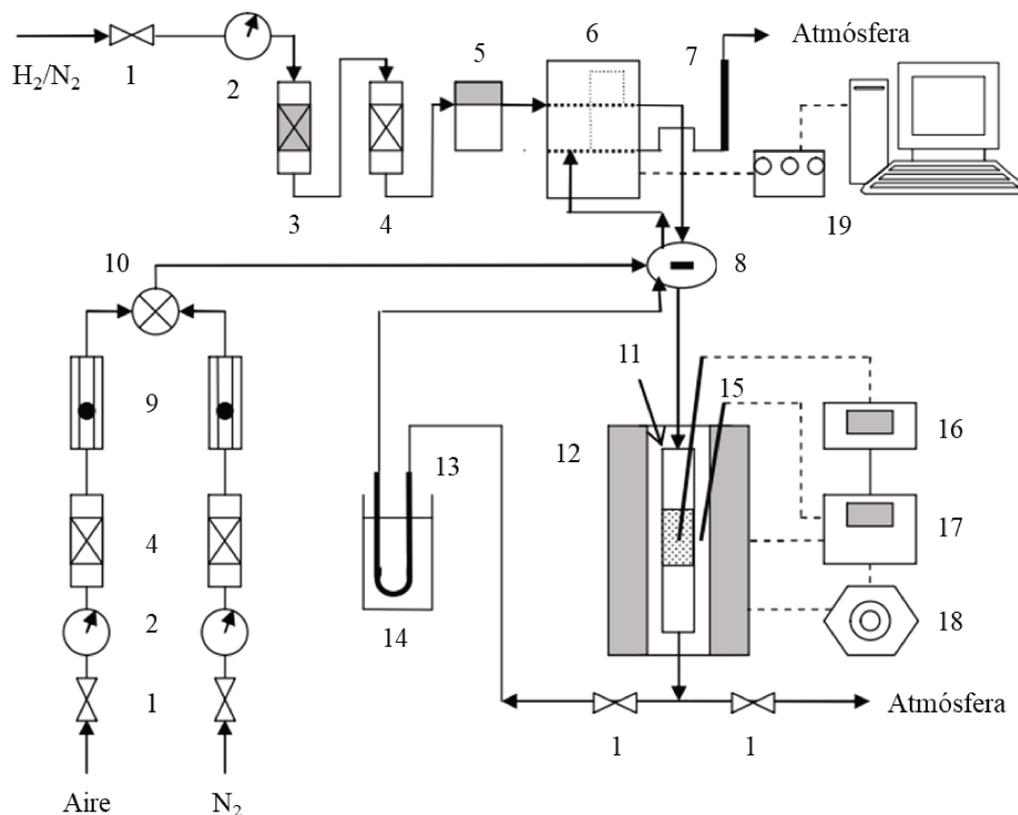
##### 2.4.6.1. Reducción a temperatura programada

Esta técnica permite realizar el seguimiento del perfil de consumo de  $\text{H}_2$  del material analizado, el cual es reducido mediante la utilización de una mezcla de  $\text{H}_2$  e inerte (generalmente  $\text{N}_2$ ) mientras es sometido a una rampa progresiva de temperatura. El perfil obtenido a través de RTP se caracteriza por la presencia de picos a diferentes temperaturas, asociándose cada uno de ellos a la temperatura de reducción de una

determinada especie [56]. A su vez, la integración del área bajo dichos picos suministra las proporciones relativas de las especies presentes en la muestra analizada. Es una técnica altamente sensible, ya que permite la detección de niveles de consumo de H<sub>2</sub> de aproximadamente 1 μmol.

Las mediciones de reducción a temperatura programada se realizaron en un equipo que consta de un detector de conductividad térmica acoplado a una estación de adquisición de datos. El detector tiene dos ramas, una de referencia y la otra de medición, por las cuales circula una mezcla de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La muestra a analizar se coloca en un reactor vertical de cuarzo, que se introduce en un horno eléctrico operado por un programador-controlador de temperatura, el cual ejecuta una rampa de calentamiento programada. A medida que la mezcla reductora circula y se calienta, el cambio en la conductividad térmica es detectado mediante el TCD y se registra como una señal eléctrica. Si la muestra consume o produce hidrógeno se generarán cambios en la concentración de la mezcla reductora alimentada, y en consecuencia habrá diferencia entre las conductividades térmicas de las corrientes gaseosas que circulan por ambas ramas de la celda. Estas diferencias se traducen en señales que se registran en función de la temperatura, dando lugar a la curva llamada perfil de la reducción. Durante la reducción de las muestras se genera agua, por ello se cuenta con una trampa fría a la salida de los gases e inmediatamente antes de la entrada al detector. De esta forma, el gas que sale del reactor pasa por dicha trampa, lo que permite que el agua quede retenida allí. En la Figura 2.11 se muestra un esquema del equipo utilizado.

Para esta determinación se utilizaron entre 50 y 100 mg de muestra, la cual se calentó desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una velocidad de calentamiento de 6 °C min<sup>-1</sup>, mientras que una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub> (5 %v/v)/N<sub>2</sub> fluía a través del reactor (60 mL min<sup>-1</sup>).



### Referencias

- |                                   |                                |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1: Válvula de cierre              | 11: Reactor                    |
| 2: Manómetro                      | 12: Horno eléctrico            |
| 3: Removedor de O <sub>2</sub>    | 13: Trampa fría                |
| 4: Desecador                      | 14: Mezcla frigorífica         |
| 5: Controlador de flujo másico    | 15: Termocupla                 |
| 6: Celda de conductividad térmica | 16: Termómetro                 |
| 7: Caudalímetro de burbuja        | 17: Controlador de temperatura |
| 8: Válvula cromatográfica         | 18: Varivolt                   |
| 9: Rotámetro                      | 19: Interfase y computadora    |
| 10: Válvula de tres vías          |                                |

**Figura 2.11.** Esquema del sistema utilizado para las mediciones de reducción a temperatura programada [57].

#### 2.4.6.2. Desorción a temperatura programada

A través de esta técnica se logra identificar la liberación de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas, lo cual se vincula con la descomposición térmica de grupos ácidos fuertes, como carboxílicos y sus derivados (lactonas y anhídridos). Además, en el proceso de DTP se puede observar también la desorción de CO a temperaturas elevadas, atribuible a la

descomposición de grupos ácidos más débiles como quinonas, hidroquinonas y fenoles [58].

El equipamiento utilizado es el mismo descrito en la sección 2.4.6.1. Al someter a la muestra a una rampa de temperatura controlada, aumenta la energía térmica y la misma logra vencer a las energías de adsorción de las especies superficiales que se encuentran adsorbidas. De esta forma ocurre la desorción de diferentes grupos conforme la temperatura va aumentando. A medida que las moléculas se desorben, son arrastradas por un gas carrier (puede ser He o N<sub>2</sub>) hasta el TCD, donde dicho detector otorga información sobre la cantidad de especies desorbidas, pero sin discriminarlas por su naturaleza.

El tratamiento de las muestras para realizar la medición de DTP es similar al de RTP. Se utilizaron entre 50 y 100 mg de muestra, la cual se calentó desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una velocidad de calentamiento de 6 °C min<sup>-1</sup> pero, esta vez, utilizando un flujo de He o N<sub>2</sub> (60 mL min<sup>-1</sup>).

## **2.5. Técnicas de caracterización para los catalizadores**

Se emplearon diversas técnicas de caracterización en los catalizadores sintetizados. Por ejemplo, RTP y DRX fueron utilizadas para caracterizar tanto los soportes como los catalizadores, y las mismas ya fueron descritas en el inciso anterior, por lo cual solo se mencionan en esta sección. Además, se describirán otras técnicas que permitieron conocer el estado de oxidación de los metales, la relación metal-metal o metal-soporte, y también se emplearon técnicas electroquímicas con el fin de evaluar los catalizadores en la reacción en estudio.

### **2.5.1. Quimisorción de hidrógeno**

El fenómeno de quimisorción de moléculas en la superficie de un sólido es bien conocido y utilizado en la caracterización de catalizadores. Esta técnica se ha usado extensamente para medir el número de átomos metálicos superficiales y el tamaño promedio de las partículas metálicas [59]. En este punto es importante diferenciar los

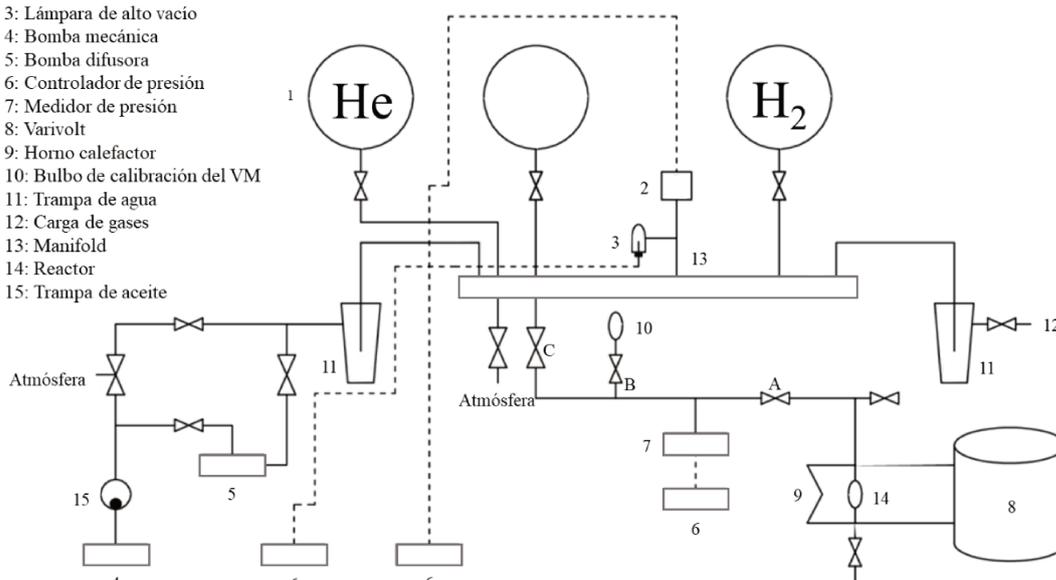
fenómenos de fisisorción (sección 2.4.3) y quimisorción, ya que involucran valores de parámetros y mecanismos diferentes. En el caso de la fisisorción, las fuerzas involucradas en la adsorción de las moléculas son débiles. Además, se produce frecuentemente en una diversa cantidad de sólidos a temperatura ambiente, no es selectiva (ya que las moléculas se fisisorben en cualquier parte de la superficie), e incluso se forman multicapas. Por otro lado, la adsorción química o quimisorción involucra fuerzas de atracción elevadas (similares a las de un enlace químico), ocurre a temperaturas más elevadas, es selectiva (ya que el adsorbato no se adsorberá en cualquier sitio), e involucra la formación de una monocapa.

Las mediciones de capacidad quimisortiva se llevaron a cabo en un equipo a temperatura ambiente, siguiendo los pasos numerados a continuación:

1. Se colocaron entre 75 y 100 mg de la muestra a analizar en un reactor de vidrio y se realizó el desgasado en vacío ( $1,33 \times 10^{-8}$  bar) durante 30 min a 100 °C.
2. Se enfrió en vacío hasta llegar a temperatura ambiente.
3. Se comenzó con las mediciones dosificando hidrógeno a temperatura ambiente en forma secuencial colocando 0,033; 0,066; 0,099 y 0,133 bar del gas. Estos puntos proporcionan información sobre el *hidrógeno total quimisorbido* por la muestra.
4. Una vez finalizadas las mediciones anteriores, se desgasificó a temperatura ambiente durante 30 min con la finalidad de eliminar el *hidrógeno fisisorbido o reversible*.
5. Se realizó una nueva dosificación de hidrógeno teniendo en cuenta las cantidades del punto 3. Estos nuevos puntos informan sobre el *hidrógeno reversible*.
6. Se desgasificó nuevamente a temperatura ambiente e inmediatamente se dosificó He, este proceso se repitió una vez más. La información obtenida de estas dos mediciones permite determinar el volumen muerto del equipo (ABC en el esquema de la Figura 2.12).

**Referencias**

- 1: Balones de gases
- 2: Medidor de vacío
- 3: Lámpara de alto vacío
- 4: Bomba mecánica
- 5: Bomba difusora
- 6: Controlador de presión
- 7: Medidor de presión
- 8: Varivolt
- 9: Homo calefactor
- 10: Bulbo de calibración del VM
- 11: Trampa de agua
- 12: Carga de gases
- 13: Manifold
- 14: Reactor
- 15: Trampa de aceite



**Figura 2.12.** Esquema del equipo de quimisorción de H<sub>2</sub> [60].

La linealidad de las isotermas de adsorción en el rango de presiones utilizadas permite realizar el cálculo, por extrapolación de la misma a presión cero, de la monocapa de hidrógeno total quimisorbido.

### 2.5.2. Reacción test de hidrogenación de benceno

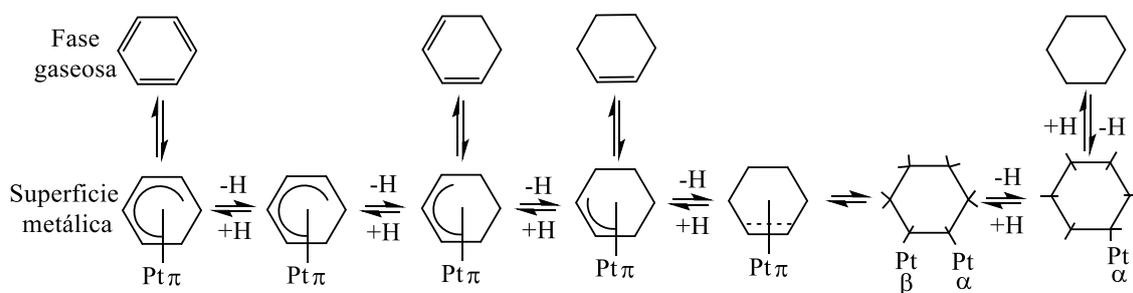
Con la finalidad de analizar el efecto del tamaño de las partículas metálicas es necesario definir una propiedad catalítica medible. Entonces, surge como variable medible la actividad catalítica específica que se corresponde con la velocidad de reacción por átomo de metal expuesto. Sin embargo debe tenerse en cuenta, también, la siguiente clasificación para las reacciones químicas [61]:

- *Reacciones sensibles a la estructura.* También llamadas reacciones demandantes, donde la velocidad de reacción depende del tamaño de la partícula metálica. Además, la velocidad por área metálica superficial (TON) varía en forma considerable con el diámetro de partícula. Comúnmente estas reacciones son las que involucran la creación o ruptura de enlaces C-C, N-N u O-O, por ejemplo, la hidrogenólisis de alquenos o la síntesis de amoníaco sobre

Fe.

- *Reacciones insensibles a la estructura.* Llamadas no demandantes, en las mismas la velocidad de reacción no se ve afectada por la estructura o forma de la superficie metálica. Esto, a su vez, implica que el TON se vea poco afectado por la variación del diámetro de partícula. Dentro de este grupo de reacciones se encuentran aquellas que involucran la creación o ruptura de enlaces H-H, C-H u O-H, como por ejemplo la hidrogenación de alquenos o deshidrogenación de hidrocarburos nafténicos sobre metales de transición.

Considerando lo definido anteriormente y teniendo como objetivo el estudio del carácter geométrico y electrónico de las partículas metálicas, se ha seleccionado como reacción test o sonda a la hidrogenación de benceno (HBz), la cual es una reacción no dependiente o insensible a la estructura. La misma puede llevarse a cabo a bajas temperaturas, lo cual la hace propicia para materiales sensibles a esta variable. En el caso de las mediciones realizadas en este trabajo, no se superaron los 120 °C, por lo que los catalizadores no sufrieron modificaciones en su fase metálica activa (sinterización, por ejemplo). El mecanismo planteado para la reacción de hidrogenación de benceno se presenta en la Figura 2.13 y el esquema del equipo utilizado en la Figura 2.14.



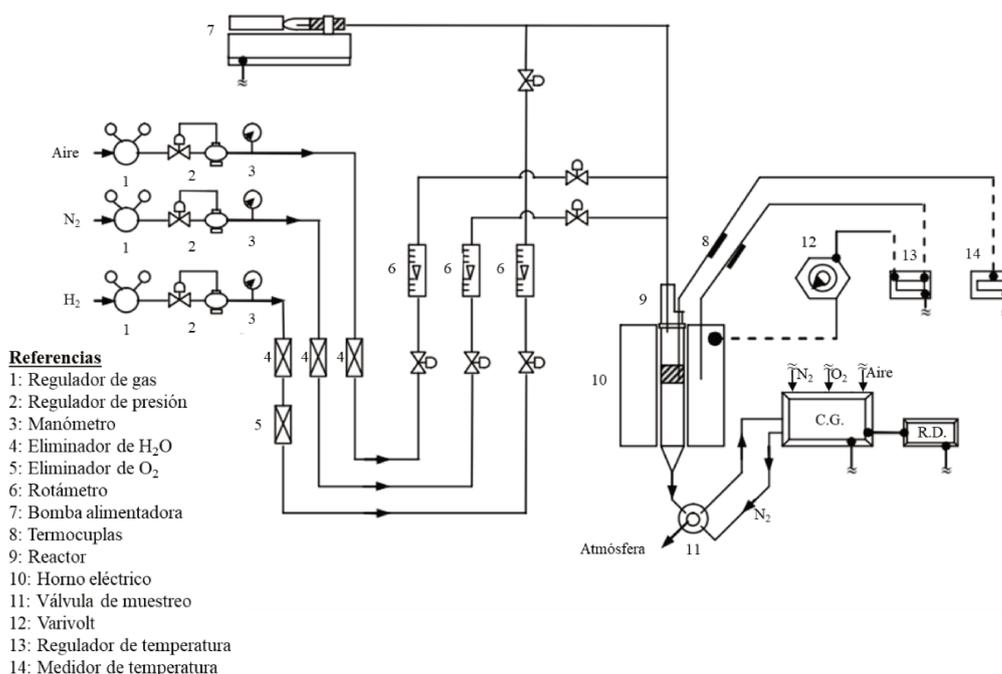
**Figura 2.13.** Mecanismo de hidrogenación de benceno.

Para realizar las mediciones se tuvieron en cuenta los siguientes pasos:

1. Se colocaron 10 mg del catalizador en un reactor de cuarzo. Esta cantidad garantiza una conversión menor al 10%, con lo cual el reactor puede analizarse como diferencial.
2. Se calentó de 25 °C a 105 °C en 30 min, bajo un flujo de H<sub>2</sub> de 200 mL min<sup>-1</sup>.

- La reacción se llevó a cabo a tres temperaturas diferentes (105, 95 y 85 °C) empleando un flujo volumétrico de 600 mL min<sup>-1</sup> de una mezcla H<sub>2</sub>/Bz (relación molar H<sub>2</sub>:Bz = 26). Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa a una temperatura de trabajo de 50 °C. Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu y una columna Chromosorb.

Con los datos obtenidos a las tres temperaturas de reacción, se calcularon los valores de la velocidad de reacción inicial ( $R_{Bz}^0$ ) a 110 °C. A continuación, se realizó una regresión lineal utilizando un gráfico de Arrhenius ( $\ln R_{Bz}^0$  vs  $\frac{1}{T}$ ) y, de esa forma, se calcularon los valores de energía de activación ( $E_{aBz}$ ).



**Figura 2.14.** Esquema del equipo utilizado para reacción test de hidrogenación de benceno [57].

### 2.5.3. Difracción de rayos X

Como se indicó previamente, la técnica descrita en la sección 2.4.5 es la misma que se utiliza en esta sección.

#### 2.5.4. Reducción a temperatura programada

Los perfiles obtenidos a través de RTP proporcionan información acerca del grado de reducibilidad de las especies presentes. Si se analizan catalizadores bimetalicos, por ejemplo, se pueden inferir efectos como la co-reducción de los metales presentes. Esto significa que probablemente uno de los metales ejerza un efecto catalítico en la reducción del otro metal. Otro efecto que puede observarse en los perfiles de RTP es la presencia de aleaciones, nuevas especies intermetálicas y/o especies de los metales por separado [62,63].

Como se mencionó anteriormente, la técnica descrita en la sección 2.4.6.1 es la misma que se emplea en esta sección.

#### 2.5.5. Microscopía electrónica de transmisión

Durante las mediciones, el microscopio irradia la muestra con un haz de electrones previamente concentrado mediante el uso de lentes condensadores. Los electrones son captados por una lente que forma una primera imagen que es aumentada por lentes. De esta forma, se hace visible en la pantalla fluorescente y es, finalmente, fotografiada.

La caracterización mediante TEM requiere preparar las muestras de manera que puedan transmitir electrones a través de ellas. En lo que respecta a este punto, la muestra se dispersa en un solvente inerte (etanol, isopropanol, acetona o agua) y se somete a ultrasonido por un período de tiempo. Luego, se colocan unas gotas de dicha suspensión sobre la rejilla portamuestra, que generalmente es de cobre, y se deja secar para finalmente observarla en el microscopio.

Para la determinación del tamaño de partículas, se midieron alrededor de 200 partículas en las micrografías obtenidas mediante TEM para cada una de las muestras. Teniendo en cuenta los datos obtenidos se calculó la media aritmética ( $d_{TEM}$ ) contemplando la siguiente ecuación:

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad 2.16.$$

donde:

$d_i$  es el tamaño de cada partícula.

$n_i$  es el número de partículas con cada tamaño  $d_i$ .

A continuación, se graficaron los histogramas con los valores obtenidos, mostrando las frecuencias de los distintos tamaños de partículas.

El equipo utilizado fue un microscopio JEOL 2100 Plus operado con un voltaje de aceleración de 100 KV y un rango de magnificación de entre 80000x y 100000x.

### 2.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial basada en el efecto fotoeléctrico. La incidencia de fotones sobre la muestra a analizar da lugar al siguiente proceso, donde el electrón es expulsado desde la muestra con una energía cinética igual a  $E_K$ :



A su vez, según la energía que posee el fotón incidente ( $h\nu$ ), los fotoelectrones emitidos pueden provenir de la banda de valencia o de niveles electrónicos cercanos al núcleo. Para poder detectar compuestos mediante esta técnica se deben tener en cuenta las siguientes dos condiciones:

- Cualquier electrón, proveniente de cualquier nivel electrónico, en cualquier átomo presente en la muestra analizada, contribuye al flujo de fotoelectrones expulsados siempre que la energía del fotón incidente sea suficiente.
- Que el átomo a detectar posea electrones internos, quedando así fuera de detección el H y el He.

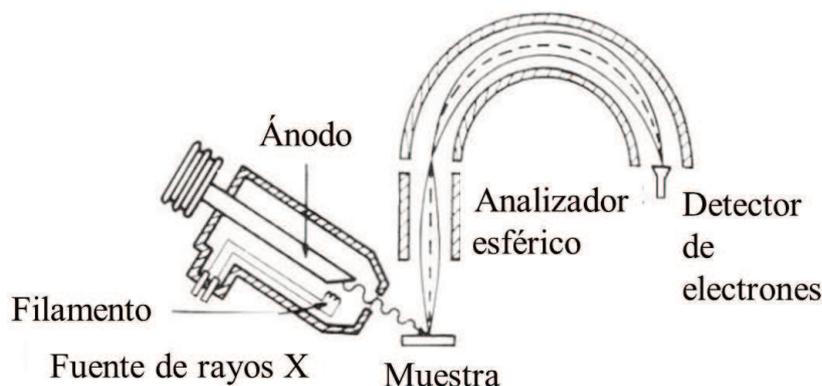
La  $E_K$  del fotoelectrón expulsado se puede relacionar con la energía de enlace del nivel interno al que pertenece. Al tratarse de una radiación monocromática con una energía conocida, y midiendo la distribución energética de los electrones que escapan del sólido (gracias a los detectores), puede obtenerse un espectro fotoelectrónico [64–66].

El número de átomos presentes en la muestra es proporcional a la intensidad de la señal observada. Además, la composición atómica puede establecerse con precisión ya que, a nivel del núcleo, las secciones transversales de fotoionización están bien determinadas. De esta forma, se puede concluir que esta técnica es muy exacta para análisis atómicos superficiales tanto cuanti como cualitativos. En efecto, su sensibilidad

absoluta es de entre 0,5 y 5% de una monocapa, según el material analizado y los parámetros experimentales adoptados.

El análisis mediante XPS ofrece información importante acerca de los estados de oxidación de los elementos que constituyen al catalizador, así como también acerca de la transferencia de carga de dichos elementos. Asimismo, brinda datos sobre otros fenómenos como, por ejemplo, el enriquecimiento superficial en aleaciones metálicas.

Como puede observarse en la Figura 2.15, los elementos básicos e indispensables para poder realizar una medición de XPS son: una fuente de radiación monocromática, un analizador de energía del electrón, un sistema de detección y control, y un sistema de vacío que contenga los elementos anteriores.



**Figura 2.15.** Esquema del equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Las fuentes de fotones más comunes son aquellas que utilizan radiación MgK o AlK con  $h\nu$  iguales a 1253,6 eV y 1486,6 eV, respectivamente. A su vez, actualmente se tiende a usar radiación de sincrotrones de alto flujo de fotones. Las potenciales fuentes deben cumplir con ciertos requerimientos, como poseer alta intensidad, una banda de energía estrecha y una señal visible para utilizarla como línea de base.

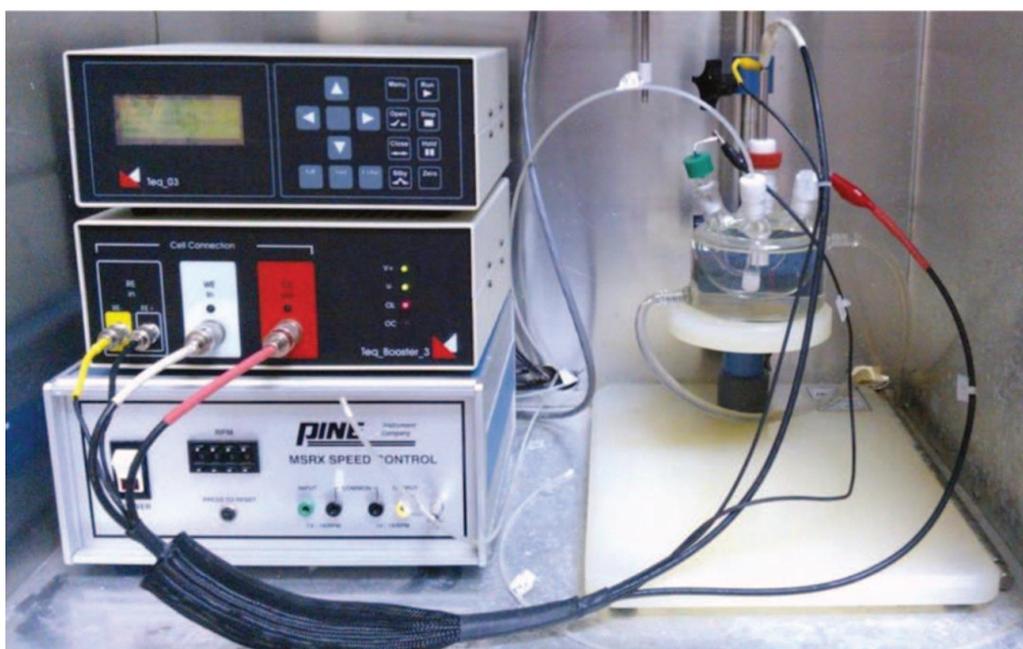
Por su parte, al realizar el análisis, los electrones que abandonan el átomo (y pasan a estar en el vacío) son recolectados por el analizador de electrones para luego determinar su energía de enlace. Dicha energía es la que tenía el electrón antes de abandonar el átomo. Los electrones se cuentan en función de esta energía de enlace para obtener el espectro de la muestra analizada.

El análisis fue realizado en un equipo Specs Multitécnica equipado con una fuente dual de rayos X monocromática Ag/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en modo transmisión analizador fijo. La energía de paso utilizada fue de 30 eV con una radiación de Al K $\alpha$  a 300 W y una presión menor a  $2 \times 10^{-12}$  bar.

Previamente a la realización de las mediciones, se realizó una evacuación en vacío a 100 °C durante 30 min en la cámara de pretratamiento. Seguidamente se realizaron otros 30 min de ultra alto vacío y luego se procedió a la medición.

### 2.5.7. Mediciones electroquímicas

Se realizaron empleando un potenciostato/galvanostato (TEQ-02, Argentina) acoplado a una semicelda de tres electrodos (Figura 2.16). Esta última posee cinco aberturas, tres destinadas a los electrodos, una al burbujeador de gases (entrada) y otra a la salida de los mismos.

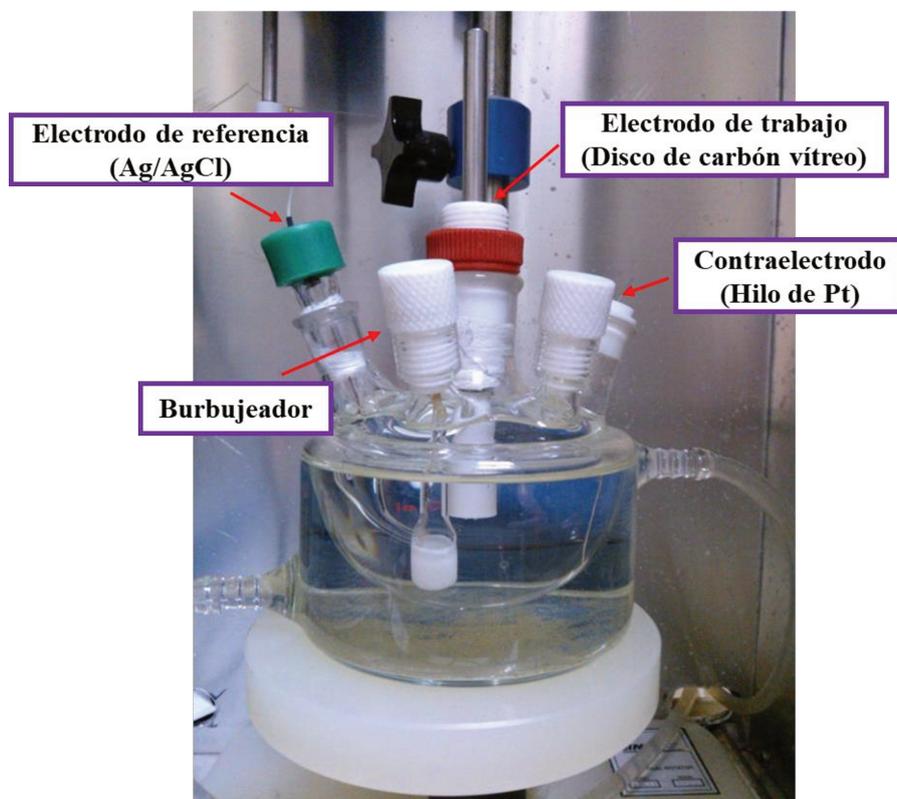


**Figura 2.16.** Potenciostato/galvanostato y semicelda de tres electrodos.

El electrolito empleado fue una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M y las mediciones se realizaron a 25 °C. Como contraelectrodo se utilizó un hilo de Pt y como electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo con un área de 0,196 cm<sup>2</sup> sobre el cual se colocó una suspensión del catalizador a estudiar.

Esta suspensión o tinta se preparó pesando 20 mg del catalizador, al que se le agregaron 500  $\mu\text{L}$  de acetona y 40  $\mu\text{L}$  de Nafion®, y luego se sometió a ultrasonido durante 15 min. Posteriormente, se depositó una gota de tinta (8  $\mu\text{L}$ ) sobre el carbón vítreo y se secó durante 10 min a temperatura ambiente. Previamente, el electrodo de trabajo se pulió con una pasta de alúmina, se sometió a ultrasonido en agua durante 5 min y finalmente se limpió con alcohol etílico. En la Figura 2.17 se muestra la semicelda de tres electrodos con sus partes detalladas.

Se realizaron tres determinaciones electroquímicas a los catalizadores sintetizados en esta Tesis: voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. A continuación, se detallan las mediciones y procedimientos de cada una de ellas.



**Figura 2.17.** Semicelda de tres electrodos.

### **2.5.7.1. Voltametría cíclica**

Esta técnica es una herramienta ampliamente conocida que se emplea para estudiar procesos de óxido-reducción de especies moleculares [67]. La posición y forma de los picos obtenidos son como una “huella digital” de los procesos que ocurren en la

superficie del electrodo [68].

Consiste en hacer circular el potencial entre un valor mínimo y otro máximo, ambos preestablecidos, y tomar registro de la corriente, obteniéndose un voltograma cíclico. Este ciclado o barrido de potencial se realiza en forma lineal a una velocidad controlada, siendo el rango de velocidades comúnmente utilizado entre 1 y 1000  $\text{mV s}^{-1}$ . A su vez es necesario proporcionar una atmósfera adecuada para que la reacción electroquímica a estudiar se desarrolle sin problemas, por lo que debe facilitarse un flujo de gas inerte antes y durante toda la medición. Además, los voltogramas pueden realizarse en presencia o no de un combustible, si fuera el caso, y observar los procesos que ocurren con el mismo durante todo el ciclado de potenciales (óxido-reducción sobre la fase activa del electrocatalizador).

En el caso de esta Tesis, la voltametría cíclica se realizó de dos formas: *i*) en presencia del combustible y *ii*) en ausencia del combustible, luego del proceso de adsorción de CO. El punto (*ii*) se describe en la siguiente sección. En lo que respecta al punto (*i*), las mediciones de las voltametrías se realizaron en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1 M, bajo un leve burbujeo de nitrógeno, con una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV s}^{-1}$  y un rango de potenciales establecido entre -200 mV y 1200 mV vs Ag/AgCl. En la Figura 2.18 se ejemplifica un voltograma cíclico obtenido para un catalizador monometálico de Pt soportado sobre nanotubos de carbón de pared múltiple (Pt/NT) sintetizado mediante el método de poliol. El barrido positivo o anódico se observa con trazo negro mientras que el barrido catódico se muestra con trazo rojo.

La información obtenida a través de los voltogramas cíclicos de los catalizadores fue: el potencial de inicio de oxidación del etanol ( $E_{\text{EtOH,ONSET}}$ ), la intensidad de corriente máxima durante la oxidación y el potencial al que esto ocurre. Todos estos parámetros se obtienen a partir de la curva de trazo negro, es decir con el barrido anódico, como se señala en la Figura 2.18.

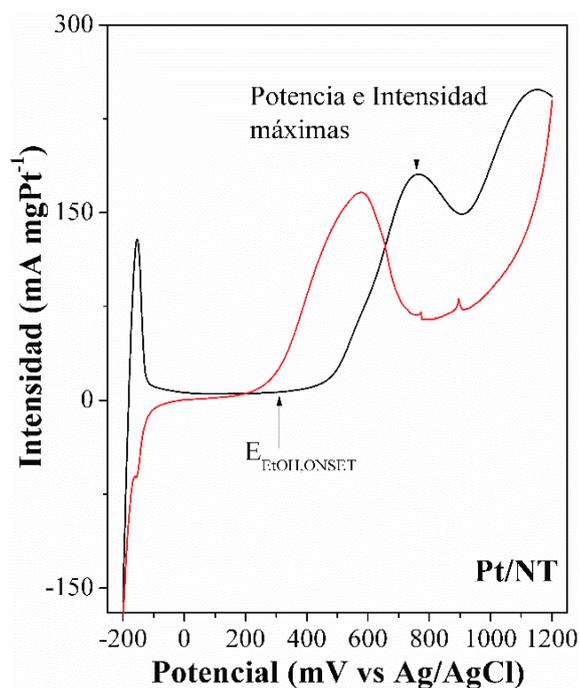


Figura 2.18. Voltograma cíclico del catalizador Pt/NT.

### 2.5.7.2. Stripping de CO

El comportamiento del Pt como metal noble en la oxidación de alcoholes de cadena corta es bien conocido, sin embargo también se sabe que este metal es fácilmente envenenado por especies intermediarias.

El CO, que se forma como intermediario de reacción en la electrooxidación del etanol, es precisamente la causa de este envenenamiento. Por esta razón, se busca complementar el Pt con otro metal (promotor) para reducir o anular dicho envenenamiento.

El stripping de CO se utiliza para la determinación de dos parámetros muy importantes: la superficie específica electroquímicamente activa y el potencial de inicio de oxidación de CO ( $E_{CO,ONSET}$ ). El primero de ellos brinda una idea de los sitios metálicos electroquímicamente disponibles para que se produzca la oxidación del combustible. Por otra parte, el potencial de inicio de oxidación del CO indica el potencial a partir del cual comienza la oxidación de CO en ese catalizador. La importancia de esta variable radica en que se busca obtener valores bajos para minimizar el envenenamiento de los sitios activos de Pt por CO.

Para la realización de las mediciones se hizo burbujear CO puro en la solución

electrolítica ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) durante 30 min aplicando un potencial constante de 200 mV vs Ag/AgCl. El catalizador a evaluar, que se encontraba depositado en el electrodo de trabajo, adsorbió el CO rápidamente sobre los sitios activos de Pt formando una monocapa de dicho compuesto. Con el fin de purgar la solución electrolítica de CO, se burbujeó  $\text{N}_2$  para asegurar que solo permanezca el CO adsorbido en la superficie del Pt. A continuación, y manteniendo el flujo de gas inerte, se realizó un barrido de potencial de forma tal de inducir la oxidación de CO.

Al principio de este barrido, las nanopartículas de Pt estaban bloqueadas por la presencia del CO adsorbido, por lo que no pudieron adsorber hidrógeno. Este hecho se vio reflejado en el voltograma, ya que en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno no aparecieron los picos característicos. Cuando el CO adsorbido en los sitios de Pt fue removido mediante su oxidación a mayores potenciales, dichos sitios volvieron a estar disponibles y, por tanto, pudieron adsorber y desorber hidrógeno. De esta forma, los picos característicos de la adsorción y desorción de hidrógeno aparecieron en el voltograma con el correr de los ciclos. Con el objetivo de monitorear este proceso de ocupación-liberación de sitios activos metálicos, se configuró una voltametría cíclica de forma tal que el barrido comience en el potencial de circuito abierto en atmósfera de nitrógeno. El rango establecido fue entre -200 y 1200 mV vs Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 25  $\text{mV s}^{-1}$ . Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, durante el primer ciclo de barrido no se observaron picos característicos en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, pero sí un pico a potenciales elevados correspondiente a la oxidación de CO a  $\text{CO}_2$ . En los siguientes ciclos, con los sitios metálicos liberados, los picos característicos de adsorción y desorción de hidrógeno aparecieron y el voltograma pasó a tener la forma de uno convencional de sitios de Pt en presencia de hidrógeno.

En la Figura 2.19 se muestra la gráfica de stripping de CO perteneciente a un catalizador monometálico de Pt soportado sobre nanotubos de carbón de pared múltiple (Pt/NT) preparado mediante el método de poliol. El primer ciclo de barrido se presenta con trazo negro y el cuarto ciclo, con trazo rojo.

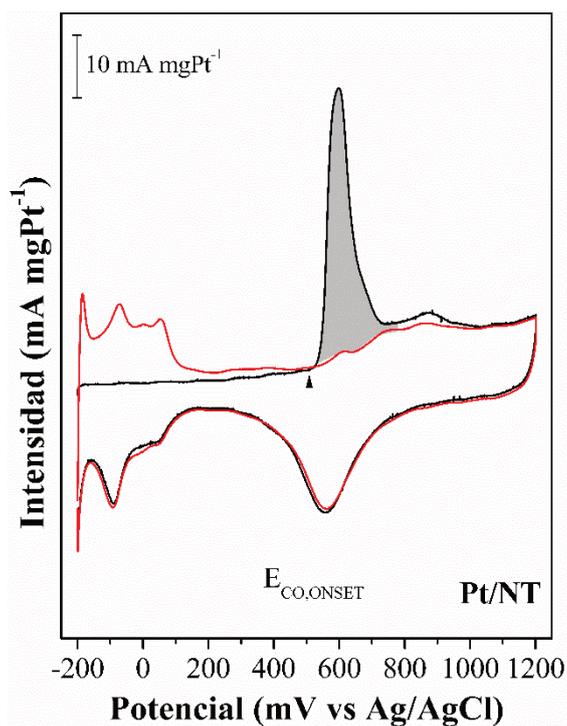


Figura 2.19. Stripping de CO del catalizador Pt/NT.

Entre los parámetros a determinar a partir del stripping de CO se encuentra la superficie específica electroquímicamente activa. Como se mencionó anteriormente, el mismo es muy importante para determinar los sitios metálicos activos disponibles y, de esta forma, comparar la actividad entre los diferentes catalizadores. El valor de EASS se obtuvo teniendo en cuenta el pico de oxidación de CO (sombreado en la Figura 2.19) y la siguiente ecuación:

$$EASS = \frac{Q_{CO}}{m_{Pt}} \quad 2.17.$$

donde:

$m_{Pt}$  es la masa de platino.

$Q_{CO}$  es la carga requerida para la oxidación de CO.

$q_{CO}^S$  es un valor de referencia igual a  $0,42 \text{ mC cm}^{-2}$  que resulta de considerar que en cada átomo de Pt se adsorbe una molécula de CO, teniendo en cuenta que en la oxidación de CO a  $\text{CO}_2$  intervienen dos electrones y suponiendo una densidad superficial del Pt policristalino de  $1,3 \times 10^{15} \text{ átomos cm}^{-2}$  [69].

Para la determinación del potencial de inicio de oxidación de CO se empleó el

voltagrama cíclico obtenido, tomándose como  $E_{CO, ONSET}$  al potencial donde las curvas del ciclo 1 y 4 se intersecan en el barrido anódico (señalado en la Figura 2.19).

### 2.5.7.3. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica amperométrica que se emplea para evaluar el comportamiento de la corriente de un determinado sistema en función del tiempo [70]. En general, hay dos formas de llevar a cabo una cronoamperometría: con un escalón de potencial simple o doble. En el primer caso, como su nombre lo indica, se aplica un potencial a tiempo cero y se registra la intensidad de corriente en función del tiempo. Por otro lado, en el segundo caso también se registra la intensidad de corriente *vs* tiempo, pero la forma de utilizar el potencial es diferente, se aplica a tiempo cero un potencial durante un lapso de tiempo y, pasado dicho tiempo, se vuelve al potencial de inicio [71].

Se realizaron los ensayos teniendo en cuenta la cronoamperometría de escalón simple. Para efectuar las mediciones se utilizó una solución de  $H_2SO_4$  0,5 M +  $C_2H_5OH$  1 M, bajo un burbujeo de nitrógeno, con un potencial igual a 350 mV *vs* Ag/AgCl y se registró la corriente durante 45 min.

### 2.5.8. Mediciones en celda prototipo de etanol directo

Las mediciones realizadas en la celda prototipo de etanol directo poseen una gran relevancia en esta Tesis. Evaluar los catalizadores preparados en una situación similar a la real permite no sólo cuantificar la potencia y corriente que se obtendrían, sino también analizar la estabilidad y reproducibilidad que poseen. Estas mediciones fueron realizadas en el área de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de La Laguna, España. Para ello, se contó con una estación de prueba marca The Six, una celda prototipo de  $2,4 \times 2,4$  cm ( $5,76$  cm<sup>2</sup>), un potencióstato, un multímetro y todos los reactivos y elementos necesarios para llevar a cabo las determinaciones.

Para evaluar los catalizadores en la celda son necesarios algunos pasos previos pero no por eso menos importantes. Los mismos se detallan a continuación.

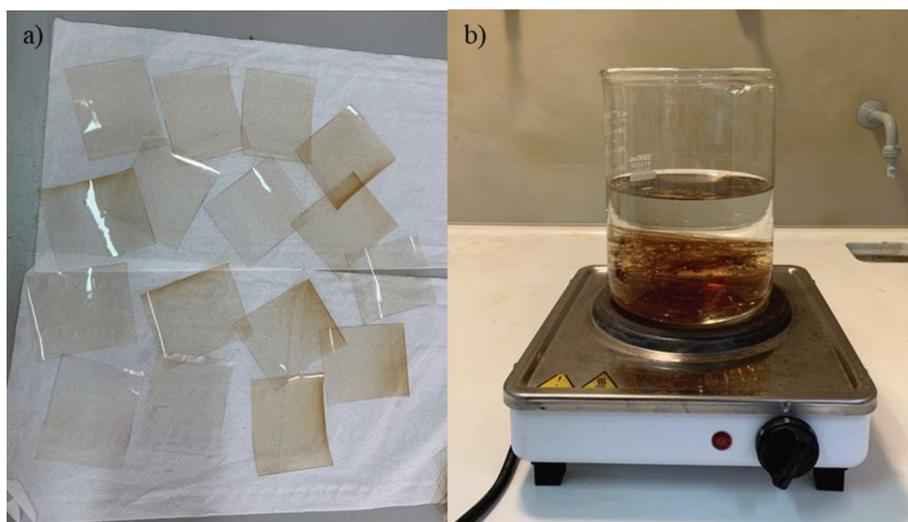
### 2.5.8.1. Hidratación de membranas de Nafion® 117

El proceso de hidratación de las membranas de Nafion® es sumamente importante, ya que de no realizarse o realizarse en forma incorrecta, la movilidad de los iones  $H^+$  sería deficiente o inexistente. Se seleccionó la membrana de Nafion® 117, ya que el espesor de la misma contribuye a que el crossover de etanol disminuya [72]. Pereira et al. [73] compararon los desempeños de dos membranas de Nafion®, una 117 y otra 115. Los espesores de las anteriormente mencionadas son de 0,18 y 0,127 mm, respectivamente. Un menor espesor reduce la resistencia óhmica, lo que mejora el desempeño de la celda. A pesar de presentar una menor resistencia óhmica, la membrana de Nafion® 115 mostró resultados menos favorables debido a un incremento en el *crossover* de etanol y agua. Los autores concluyeron que la membrana de Nafion® 117 es la mejor opción, a pesar de presentar una resistencia óhmica algo mayor, ya que disminuye el crossover de agua y etanol.

Para el procedimiento se lavó la membrana en forma secuencial con: *i*) una solución de peróxido de hidrógeno 3 %v/v en ebullición durante 1 h, *ii*) una solución de ácido sulfúrico 0,5 M en ebullición durante 2 h, y *iii*) agua Milli-Q en ebullición durante 2 h con cambios totales del agua utilizada cada 30 min [74].

Finalmente, las membranas hidratadas se conservaron en un recipiente tapado cubiertas completamente con agua Milli-Q.

En la Figura 2.20a se presentan las membranas antes de comenzar el proceso de hidratación, mientras que en la Figura 2.20b se muestra el primer paso de dicho proceso.



**Figura 2.20.** Membranas antes de la hidratación (a) y tratamiento con solución de peróxido de hidrógeno (b).

### 2.5.8.2. Realización de capas difusora y catalítica

La obtención de una capa difusora gaseosa (GDL) y una capa catalítica (CL) homogéneas y con las proporciones adecuadas de cada uno de los componentes que las constituyen, es imprescindible para el correcto comportamiento electrocatalítico de la celda.

La GDL debe contar con algunas propiedades como por ejemplo porosidad, volumen de poro, grosor, difusividad, permeabilidad, compresibilidad y conductividad tanto eléctrica como térmica. De realizar, por ejemplo, una GDL deficiente, alguna de las propiedades mencionadas podría no ser la adecuada y generar pérdidas [75]. Por otro lado, la CL también debe contar con propiedades como difusividad y compresibilidad, además de poseer un catalizador activo para la reacción de estudio [76].

En una primera instancia se preparó la GDL, para ello se utilizó una tela de carbón de  $2,4 \times 2,4$  cm, carbón Vulcan, isopropanol (Merck), agua Milli-Q y una solución de Teflón al 58 %p/p (Dyneon). Para lograr la cantidad de carbón y la impermeabilidad adecuadas, se empleó una proporción de  $2,5 \text{ mg de carbón cm}^{-2}$  y un 60 %p/p de Teflón. Se pesaron  $0,01872 \text{ g}$  de carbón Vulcan, que se sometió a ultrasonido durante 30 min con  $600 \text{ }\mu\text{L}$  de una solución de isopropanol:agua (relación volumétrica igual a 3:1). Seguidamente, se colocaron  $0,01937 \text{ g}$  de la solución de Teflón y se sometió a ultrasonido durante otros 30 min. Finalmente, la “pasta” obtenida se depositó sobre la tela de carbón

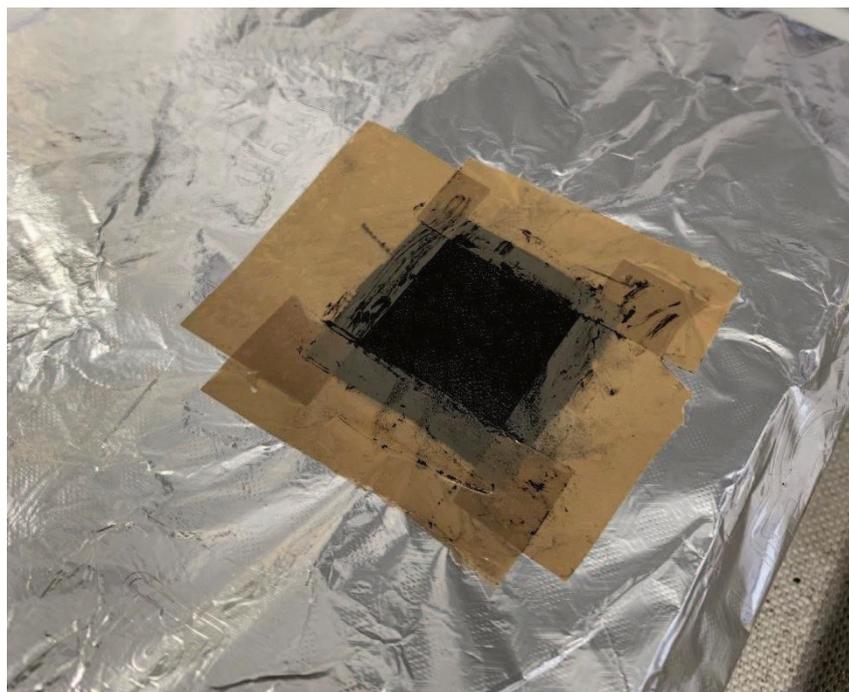
con ayuda de una espátula utilizando la técnica *Doctor Blade* y se dejó secar en condiciones ambiente.

La técnica *Doctor Blade* es una de las más usadas para la realización de films o capas finas en grandes áreas debido a su capacidad para lograr capas homogéneas. Consiste en dispersar el material a esparcir con aditivos (aglutinantes, dispersantes o plastificantes según corresponda) a fin de obtener un “gel”. Luego se comienza a extender dicho gel sobre el sustrato con ayuda de algún elemento como una espátula, manteniendo un movimiento constante de manera de obtener una fina lámina [77].

Una vez seca la GDL, se procedió a depositar sobre ella la CL teniendo en cuenta que todos los catalizadores anódicos preparados en esta Tesis contienen 20 %p/p de Pt y la solución de Nafion® utilizada es al 5 %p/p (Sigma Aldrich). La proporción utilizada en este caso fue de 1 mg de Pt cm<sup>-2</sup> para 0,49 g de Nafion®. Se pesaron 0,03744 g de catalizador, el cual se sometió a ultrasonido durante 15 min con 300 µL de la solución de isopropanol:agua antes mencionada. Seguidamente, se colocaron 0,3668 g de la solución de Nafion® y se sometió a ultrasonido otros 15 min. Finalmente, la “pasta” obtenida se depositó sobre la GDL con ayuda de una espátula utilizando la técnica *Doctor Blade* y se dejó secar a temperatura ambiente.

En el caso del compartimiento catódico, se utilizó un catalizador comercial de Pt E-TEK con una carga del 40 %p/p. El procedimiento para la realización de la CL fue el mismo, con la salvedad de las cantidades utilizadas. Se empleó la misma relación de 1 mg de Pt cm<sup>-2</sup> para 0,49 g de Nafion®, pero en el caso del cátodo, se pesaron únicamente 0,0187 g de catalizador, ya que se tiene el doble de carga de Pt que en los catalizadores anódicos. Además, se utilizaron 200 µL de la solución isopropanol:agua igual a 3:1 y la suspensión se sometió a ultrasonido durante 15 min. La cantidad de solución de Nafion® al 5 %p/p fue de 0,1835 g y nuevamente se sometió a ultrasonido durante 15 min. Al igual que para el caso de la CL anódica, la “pasta” obtenida se depositó sobre la GDL utilizando la técnica *Doctor Blade* y se secó a temperatura ambiente.

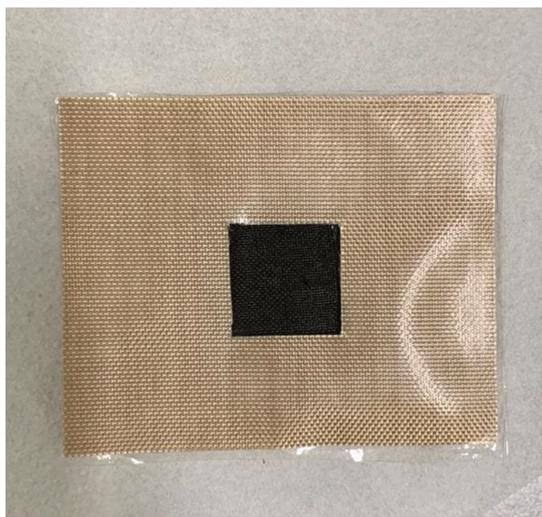
En la Figura 2.21 se muestra la tela de carbón con ambas capas, GDL y CL, depositadas.



**Figura 2.21.** Tela de carbón con GDL y CL depositadas.

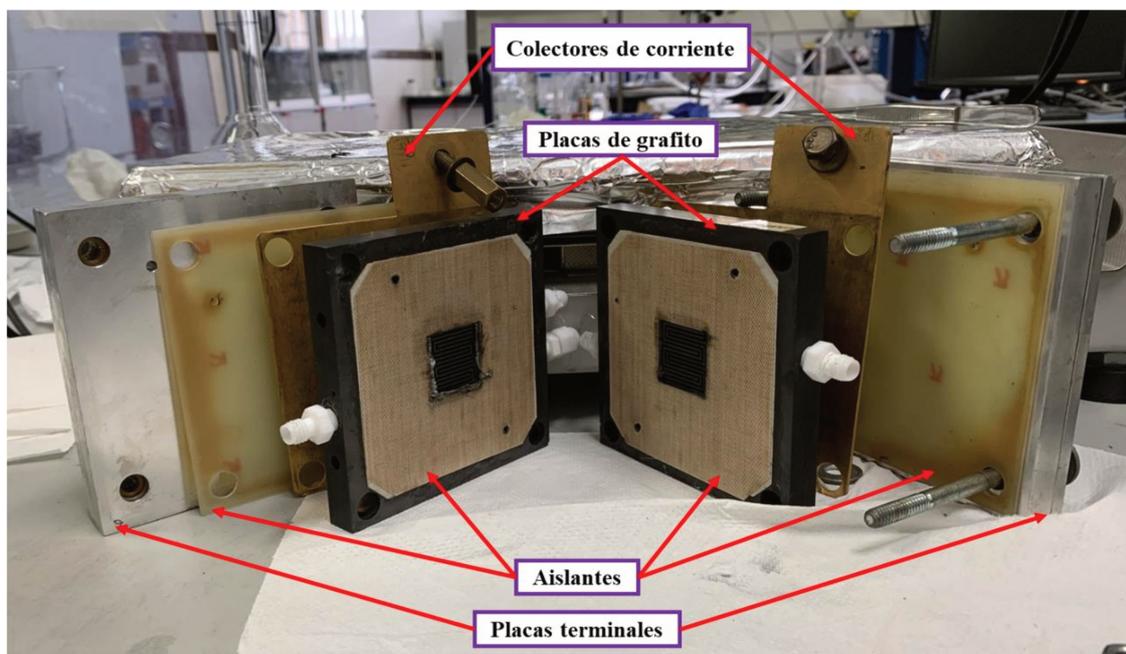
### 2.5.8.3. Ensamblaje membrana-electrodo y armado de la celda prototipo

Una vez listas las telas de carbón correspondientes al ánodo y al cátodo, se procedió al ensamblaje membrana-electrodo. En este punto cabe recordar que las dimensiones de la celda son de 2,4 cm × 2,4 cm. Sobre un trozo de papel aluminio se colocaron en forma de “sándwich”: una plancha de aislante eléctrico con un hueco de 2,4 cm × 2,4 cm en su centro, la tela correspondiente al ánodo con la CL anódica hacia arriba, la membrana de Nafion® N117, la tela correspondiente al cátodo con la CL catódica hacia abajo y otra plancha de aislante eléctrico con un hueco de 2,4 cm × 2,4 cm en su centro. Este “sándwich” se cubrió con otro trozo de papel aluminio y se plegaron con mucho cuidado los bordes de modo tal que se formara un sobre cerrado. Seguidamente, se colocó este sobre en una prensa calefaccionada a 135 °C y se realizó el prensado ejerciendo una presión de 50 Kg $\text{f cm}^{-2}$  durante 90 s. El resultado final es la MEA ensamblada y prensada para ser ubicada dentro de la celda (Figura 2.22).

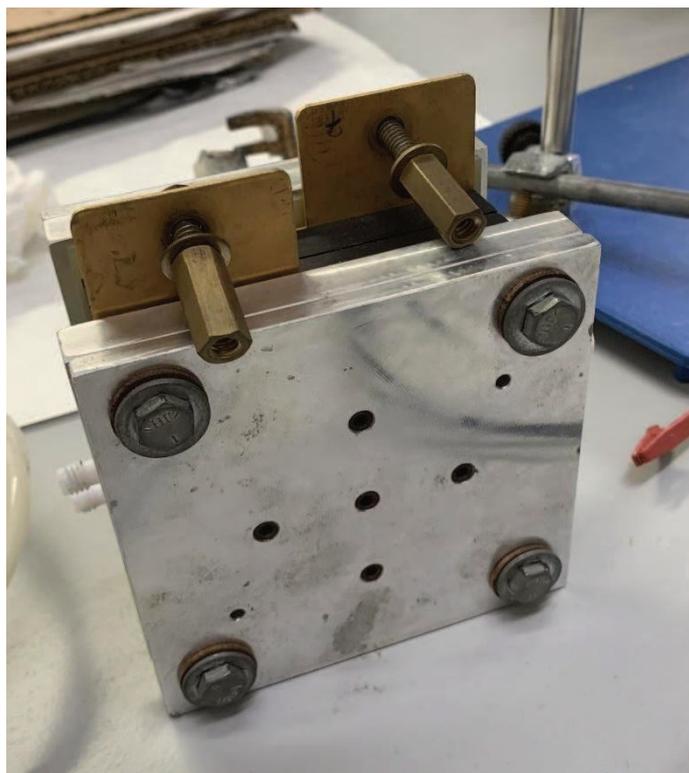


**Figura 2.22.** MEA prensada.

En la Figura 2.23 se exhiben las partes constitutivas de la DEFC prototipo. Para el ensamble de la misma se utilizaron dos guías de metal para evitar el movimiento de la MEA. Una vez colocadas todas las partes correspondientes se cerró la celda utilizando un torque de 5 N m, realizando el ajuste de cada tuerca en forma de X. La celda completamente ensamblada puede apreciarse en la Figura 2.24.



**Figura 2.23.** Partes constituyentes de la celda de combustible prototipo de etanol directo.



**Figura 2.24.** DEFC prototipo ensamblada.

#### **2.5.8.4. Realización de las mediciones en la DEFC prototipo**

Las mediciones se realizaron en una estación de prueba marca The Six efectuando previamente un paso de activación para la MEA. Con esta finalidad, se fijó la temperatura de la celda en 60 °C y el voltaje en 650 mV. Se utilizó un flujo de 2 mL min<sup>-1</sup> de una solución de etanol 2 M en el compartimiento anódico y de 500 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> puro con una presión de 1 bar en el compartimiento catódico. Estas condiciones se mantuvieron durante 1 h.

Una vez finalizada la activación de la MEA, se procedió a realizar las mediciones a dos temperaturas diferentes, 40 y 60 °C. Para ello se utilizaron los mismos flujos empleados para la activación, es decir, 2 mL min<sup>-1</sup> de una solución de etanol 2 M y 500 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> puro a 1 bar en los compartimientos anódico y catódico, respectivamente. Las conexiones de entrada y salida de cada uno de los compartimientos generaron un flujo de los reactivos en cocorriente. En la Figura 2.25 se puede observar la celda ensamblada, conectada y operando.



**Figura 2.25.** DEFC prototipo ensamblada, conectada y en operación en la estación de prueba.

Las mediciones se realizaron mediante la utilización del software perteneciente a la estación The Six. A través del mismo se pudieron controlar los caudales de combustible y comburente, las temperaturas de cada compartimiento, la temperatura en el humidificador, los valores de potencial a circuito abierto (Open Circuit Voltage, OCV) de partida y, también, cuantificar los datos obtenidos a lo largo de los experimentos. Los datos obtenidos de potencial vs corriente permitieron graficar las curvas de polarización y no solo obtener los valores de OCV sino también definir los tipos de pérdidas presentes para cada catalizador (por activación, óhmicas o por concentración). Se obtuvieron las curvas de densidad de potencia a partir de los valores de potencia vs corriente.

## 2.6. Referencias

- [1] N.S. Veizaga, Tesis de Doctorado: DESARROLLO DE

- ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DMFC, Universidad Nacional del Litoral, (2014).
- [2] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catalysis Today* 77 (2003) 299–314.
- [3] G.J. Hutchings, J.C. Védrine, *Heterogeneous Catalyst Preparation*, (2004).
- [4] F. Zaera, *Catalysis Letters* 142 (2012) 501–516.
- [5] V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F1524–F1533.
- [6] F.A. Viva, M.M. Bruno, M. Jobbágy, H.R. Corti, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 4097–4104.
- [7] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *ChemPlusChem* 81 (2016) 1349–1359.
- [8] D. Salinas-Torres, J.M. Sieben, D. Lozano-Castello, E. Morallón, M. Burghammer, C. Riekkel, D. Cazorla-Amorós, *Carbon* 50 (2012) 1051–1056.
- [9] J.Q. Bermejo, Tesis de Doctorado: Design of N-Doped Carbon Materials for ORR Electrocatalysts through a Combination between Computational Modelling and Chemical Synthesis, Universidad de Alicante, (2020).
- [10] T.M. Wu, Y.W. Lin, C.S. Liao, *Carbon* 43 (2005) 734–740.
- [11] A. Roy, A. Ray, P. Sadhukhan, K. Naskar, G. Lal, R. Bhar, C. Sinha, S. Das, *Synthetic Metals* 245 (2018) 182–189.
- [12] O. Guillén-Villafuerte, G. García, A.G. Orive, B. Anula, A.H. Creus, E. Pastor, *Electrocatalysis* 2 (2011) 231–241.
- [13] E.R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso-Vante, *Surface Science* 603 (2009) 1892–1899.
- [14] C.R. Henry, *Surface Science Reports* 31 (1998) 231–233.
- [15] Y. Fan, B. Yang, C. Rong, *Functionalized Carbon Nanomaterials for Advanced Anode Catalysts of Fuel Cells*, Elsevier Inc., (2019).
- [16] A. Sánchez-Sánchez, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Carbon* 62 (2013) 193–203.
- [17] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angewandte Chemie - International Edition* 47 (2008) 3696–3717.

- [18] V. Comignani, Tesis de Doctorado: Síntesis y Caracterización de Catalizadores Nanoestructurados Con Bajo Contenido de Platino Para La Electrooxidación de Metanol y Etanol En Pilas de Combustible, Universidad Nacional del Sur, (2018).
- [19] R. Marega, G. Accorsi, M. Meneghetti, A. Parisini, M. Prato, D. Bonifazi, *Carbon* 47 (2009) 675–682.
- [20] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon* 47 (2009) 2970–2975.
- [21] M.F. Azcoaga Chort, J.P. Stassi, S.R. de Miguel, N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, *ChemPlusChem* 88 (2023) e202300089.
- [22] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir* 16 (2000) 1980–1986.
- [23] G. Wu, R. Swaidan, D. Li, N. Li, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7622–7629.
- [24] A. Nouralishahi, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, M. Choolaei, L.T. Thompson, B.A. Horri, *Applied Surface Science* 467–468 (2019) 335–344.
- [25] N.M. Nor, L.L. Chung, A.R. Mohamed, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 17129–17148.
- [26] W. Lee, D. Lim, H. Chun, H. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 12629–12638.
- [27] E. V. Spinacé, R.R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi, A.O. Neto, *Ionics* 16 (2010) 91–95.
- [28] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 144–150.
- [29] N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F22–F31.
- [30] N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, M. Bruno, S.R. de Miguel, *Electrocatalysis* 10 (2018) 125–133.
- [31] S.R. De Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis* 45 (1988) 61–69.
- [32] A.E. Aksoylu, A.I. Işli, Z.I. Önsan, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 357–364.

- [33] D.H. Kim, S.I. Woo, J.M. Lee, O.B. Yang, *Catalysis Letters* 70 (2000) 35–41.
- [34] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, S. De Miguel, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 17910–17920.
- [35] ASTM D3173, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, (2017).
- [36] ASTM D3174, Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, (2012).
- [37] ASTM D3175, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, (2017).
- [38] J.W. Robinson, E.S. Frame, G.M. Frame II, *Undergraduate Instrumental Analysis*, 7th ed., CRC Press, (2014).
- [39] Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Biomass, (2016).
- [40] J.C.R. Morales, J.C. Vazquez, D.M. Lopez, J.P. Martinez, D.P. Coll, P. Nuñez, E. Al., in: *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*, 1er ed, Centro de la Cultura Popular Canaria, Tenerife, (2008), pp. 216–217.
- [41] A.P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, W.J. Geerts, *American Journal of Physics* 72 (2004) 149–153.
- [42] R.S. Waremra, P. Betaubun, *E3S Web of Conferences* 73 (2018) 1–4.
- [43] L.J. van der PAUW, *Philips Research Reports* 13 (1958) 1–9.
- [44] I.N. Tyurin, V. V. Getmantseva, E.G. Andreeva, *Fibre Chemistry* 51 (2019) 139–146.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- [46] H. Swenson, N.P. Stadie, *Langmuir* 35 (2019) 5409–5426.
- [47] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 97 (2019) 2781–2791.
- [48] P. Hudec, A. Smiešková, Z. Idek, P. Schneider, O. Šolcová, *Studies In Surface Science And Catalysis* 142 (2002) 1587–1594.
- [49] F.A.L. Dullien, V.K. Batra, *Industrial and Engineering Chemistry* 62 (1970) 25–

53.

- [50] Bottom Rod, in: Principles and Applications of Thermal Analysis, (2008), pp. 87–118.
- [51] M.M. Nur, T.A. Saleh, Upstream Oil and Gas Technology 8 (2022) 100065.
- [52] M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, 2da ed., CSIC, Madrid, (2002).
- [53] A.L. Patterson, Physical Review Journals 56 (1939) 978.
- [54] Powder Diffraction File, Search Manual: Fink Method, JCPDS, USA, (1978).
- [55] www.icdd.com, (2024).
- [56] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, in: HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, (2008), pp. 721–1258.
- [57] S.C. Palmira Maina, CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE REFORMADO SECO DE METANO, (2016).
- [58] V. Rakić, L. Damjanović, in: Springer Series in Materials Science, Springer Berlin Heidelberg, Berlín, (2013), pp. 131–174.
- [59] J.E. Benson, M. Boudart, Journal of Catalysis 4 (1965) 704–710.
- [60] J.P. Stassi, Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados Para Hidrogenaciones Selectivas En Química Fina, (2014).
- [61] B.C. Gates, Chemical Reviews 95 (1995) 511–522.
- [62] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Catalysis Reviews 25 (1983) 141–227.
- [63] D.C. Vermaire, P.C. van Berge, Journal of Catalysis 116 (1989) 309–317.
- [64] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, (1993).
- [65] J.L.G. Fierro, in: Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis, (1990), pp. A1–A78.
- [66] J. Alvarez, M.C. Asensio, in: Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis, (1990), pp. A79–A159.

- [67] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* 95 (2018) 197–206.
- [68] G. Denuault, M. Sosna, Kirsty-Jo Williams, in: *Handbook of Electrochemistry*, (2007), pp. 431–469.
- [69] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimminga, *Faraday Discussions* 125 (2004) 357–377.
- [70] R.K. Franklin, S.M. Martin, T.D. Strong, R.B. Brown, *Chemical and Biological Systems: Chemical Sensing Systems for Liquids*, Elsevier Ltd., (2016).
- [71] B. Rezaei, N. Irannejad, *Electrochemical Detection Techniques in Biosensor Applications*, Elsevier Inc., (2019).
- [72] L.C. Battirola, J.F. Schneider, Í.C.L. Torriani, G. Tremiliosi-Filho, U.P. Rodrigues-Filho, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12060–12068.
- [73] J.P. Pereira, D.S. Falcão, V.B. Oliveira, A.M.F.R. Pinto, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 14–19.
- [74] J. Goel, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 15956–15966.
- [75] R. Omrani, in: *PEM Fuel Cells: Fundamentals, Advanced Technologies, and Practical Application*, INC, (2022), pp. 91–122.
- [76] S. Holdcroft, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 381–393.
- [77] A. Berni, M. Mennig, H. Schmidt, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* (2004) 89–92.

**CAPÍTULO 3.**  
***CARBÓN MESOPOROSO.***



*Zorzal*



### 3.1. Introducción

En el capítulo 1 se describieron de manera general las dos vías más conocidas para la síntesis de carbón mesoporoso, *hard* y *soft template*. Para esta Tesis se optó por preparar el carbón mesoporoso utilizando el método del *soft template*, debido a las siguientes ventajas que ofrece:

- Permite un mejor y más sencillo control de la forma y del tamaño de poros a través de la manipulación de algunas variables (tiempo de contacto, temperatura, agitación, entre otros).
- Los precursores de carbono y las plantillas son más variados.
- Se evita la necesidad de preparar y quitar la plantilla, este hecho simplifica la ejecución del método. En el caso del *hard template*, la plantilla sólo puede retirarse mediante un tratamiento químico fuerte, mientras que en el *soft template* se elimina de forma sencilla (en general de forma completa durante la etapa de carbonización).
- Es de fácil escalado debido a su simplicidad y los costos son menores.

En el capítulo 2 se describió exhaustivamente el proceso de síntesis de este material empleando una resina resorcinol-formaldehído y PDADMAC como agente estructurante.

A continuación, se presentan y analizan los resultados obtenidos para los distintos soportes, caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas. Posteriormente, se examinarán los resultados de los catalizadores preparados, con un enfoque en su desempeño y las propiedades específicas que influyen en su actividad.

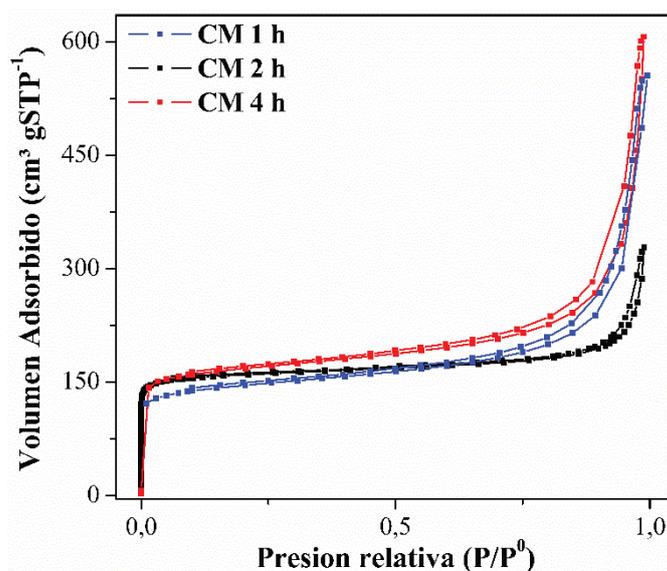
### 3.2. Caracterización del soporte

Una vez sintetizado el carbón mesoporoso, se utilizaron tres agentes químicos para su funcionalización:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y urea. Mediante estudios como la determinación de conductividad eléctrica, fisisorción de  $\text{N}_2$ , termogravimetría y análisis térmico

diferencial, difracción de rayos X, desorción y reducción a temperatura programada, los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente.

Cabe destacar que las condiciones bajo las cuales se sintetizó el carbón mesoporoso fueron determinadas a partir de diferentes ensayos en los que se modificó la variable “tiempo de carbonización”. Se realizaron carbonizaciones utilizando tres tiempos: 1, 2 y 4 horas. Los resultados de superficie específica obtenidos del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura 3.1) arrojaron valores iguales a 554, 628 y 644 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el CM carbonizado a 1, 2 y 4 horas, respectivamente.

Considerando los resultados de superficie específica para los soportes y la bibliografía hallada [1], se determinó que el tiempo óptimo para obtener buenos resultados texturales, de manera práctica y sencilla, es de 2 horas.



**Figura 3.1.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del CM a diferentes tiempos de carbonización.

### 3.2.1. Conductividad eléctrica

Los valores de la conductividad eléctrica medida ( $\sigma$ ) para los soportes analizados en este capítulo -es decir CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea-, junto con el parámetro de corrección por densificación de los materiales ( $\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ ) y la conductividad eléctrica corregida ( $\sigma_{corr}$ ) se presentan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Valores de conductividad eléctrica medida ( $\sigma$ ), parámetro para la corrección por densificación ( $\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ ) y conductividad eléctrica corregida ( $\sigma_{corr}$ ) de los soportes CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Soporte	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ (-)	$\sigma_{corr}$ (S cm <sup>-1</sup> )
CM	$8,6 \times 10^{-3}$	0,514	$2,3 \times 10^{-2}$
CM-HNO <sub>3</sub>	$4,7 \times 10^{-3}$	0,711	$8,3 \times 10^{-3}$
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3,6 \times 10^{-3}$	0,684	$7,1 \times 10^{-3}$
CM-urea	$1,2 \times 10^{-2}$	0,781	$1,7 \times 10^{-2}$

Puede apreciarse que los valores de  $\sigma_{corr}$  de los soportes funcionalizados son menores, en todos los casos, que el correspondiente al CM. Estos resultados son concordantes con lo reportado en la bibliografía, por ejemplo, Pérez-Rodríguez et al. [2] trabajaron con carbón Vulcan, nanofibras de carbón y nanoresortes de carbón. Dichos soportes fueron sometidos a un proceso de oxidación con HNO<sub>3</sub>. Al realizar las mediciones de conductividad eléctrica observaron que los valores para los soportes funcionalizados fueron notablemente inferiores a los obtenidos para los correspondientes soportes sin funcionalizar. Los autores atribuyeron estos resultados a la presencia de átomos de oxígeno en la estructura de los soportes oxidados. Estos átomos forman grupos funcionales superficiales (fenoles, epoxis, ácidos carbonílicos o carboxílicos) que modifican la estructura sp<sup>2</sup> formada por el carbono. A su vez, concluyeron que la presencia de los átomos de oxígeno interrumpen el flujo de electrones y provocan una deslocalización de la nube electrónica formada por los orbitales  $\pi$  pertenecientes al carbón. Todos estos factores repercuten en la disminución de la conductividad eléctrica de los materiales funcionalizados.

Calvillo et al. [3] estudiaron el desempeño electroquímico de catalizadores de Pt preparados sobre diferentes soportes carbonosos con muy buena conductividad eléctrica. Para ello sintetizaron nanofibras de carbón, nanocables de carbón y carbón mesoporoso ordenado, y eligieron al carbón Vulcan para realizar una comparación. Las conductividades eléctricas reportadas para los soportes mencionados fueron 16, 9, 17 y 59 S cm<sup>-1</sup>, respectivamente. El catalizador que presentó el mejor desempeño para la

electrooxidación de metanol y etanol fue el soportado sobre carbón mesoporoso ordenado. Los autores atribuyeron este comportamiento a la alta conductividad eléctrica y estructura ordenada del soporte, que facilitan el transporte de electrones, reactivos y productos.

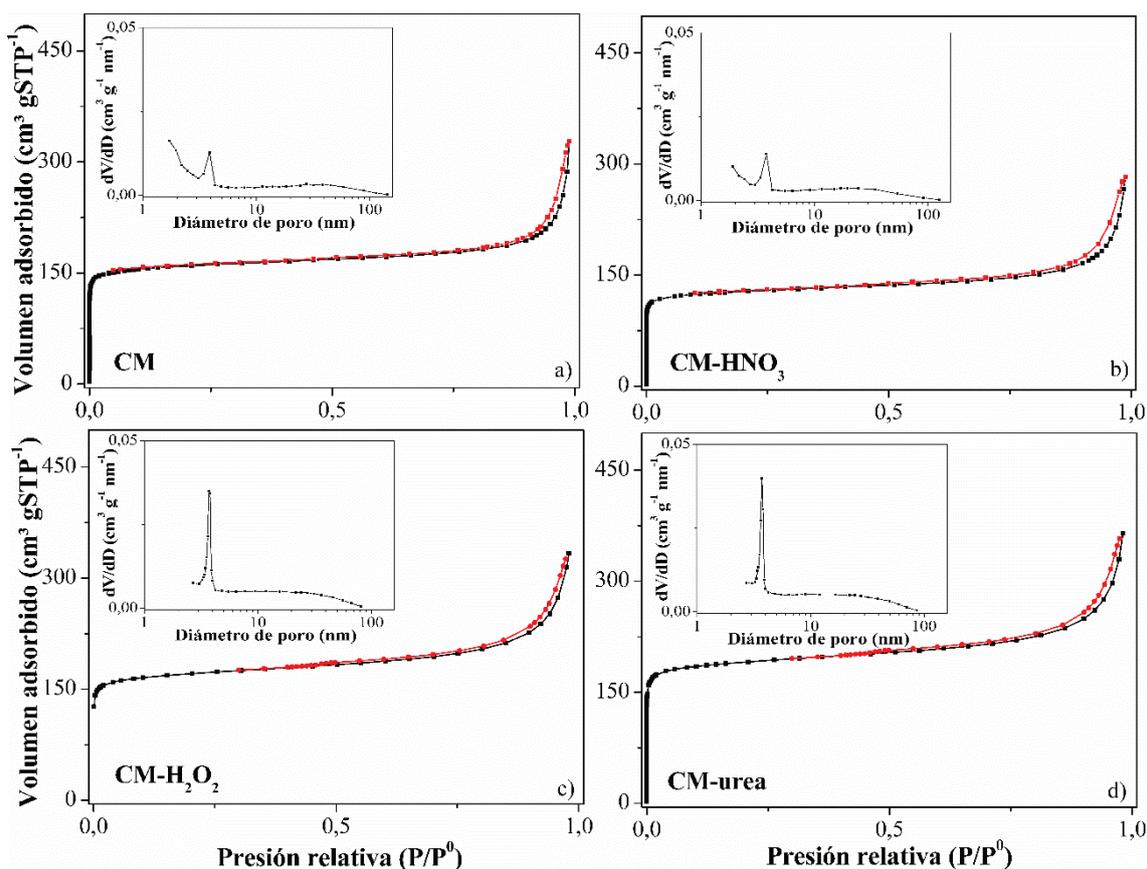
Por otro lado, Comignani et al. [4] evaluaron la influencia de soportes comerciales, como los nanotubos de carbono de pared múltiple (NT) y el carbón Vulcan, en electrocatalizadores trimetálicos de PtRuCu para la electrooxidación de alcohol. Ambos materiales fueron funcionalizados químicamente con ácido nítrico. Los autores midieron las conductividades eléctricas, obteniendo los siguientes valores: 1,39, 0,03, 0,38 y 0,01 S cm<sup>-1</sup> para carbón Vulcan, NT, carbón Vulcan funcionalizado, NT funcionalizado, respectivamente. El mejor desempeño electroquímico correspondió a los catalizadores de PtRuCu soportados sobre carbón Vulcan (con y sin funcionalización), atribuyendo estos resultados a las interacciones entre el metal y el soporte.

Es importante destacar que la variabilidad de los valores obtenidos para la conductividad de los soportes depende en gran medida de las condiciones y el método empleado en las mediciones.

En este punto, es necesario mencionar que existen estudios que reportan el uso de soportes poco o no conductores en electrolizadores. Polonský et al. [5] estudiaron soportes cerámicos como posibles soportes para electrocatalizadores anódicos en una celda PEMFC, obteniendo resultados promisorios con el carburo de tantalio. Los autores concluyeron que, si se emplea un soporte no conductor, se debe contar con una carga suficiente de electrocatalizador que forme una fase continua conductora. A su vez, otros autores como Mazúr et al. [6], Nikiforov et al. [7] y Stoyanova et al. [8], que trabajaron con electrolizadores de agua o vapor, basados en membranas de intercambio de protones, reportaron buenos resultados utilizando soportes poco o no conductores, como óxido de titanio, carburo de silicio-silicio y Ebonex (Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>).

#### **3.2.2. Determinación de propiedades texturales**

En las Figuras 3.2(a-d) se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de todos los soportes analizados en este capítulo. Además, en las mismas Figuras se muestran las distribuciones de tamaño de poros correspondientes.



**Figura 3.2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y distribuciones de tamaño de poros (insertada) de los soportes: a) CM, b) CM- $\text{HNO}_3$ , c) CM- $\text{H}_2\text{O}_2$  y d) CM-urea.

Las curvas de adsorción (línea negra) corresponden a isothermas de tipo I en rangos de presiones relativas ( $P/P^0$ ) bajas, mientras que se asemejan al tipo II para presiones relativas moderadas [9]. Observando la desorción (línea roja), se aprecia la presencia de ciclos de histéresis que corresponden al tipo H4. Las isothermas de tipo I son características de materiales que presentan micro y mesoporosidad, mientras que las de tipo II se observan en materiales no porosos o macroporosos. Sin embargo, al tratarse de un material carbonoso y de coexistir este tipo de isothermas con un bucle de histéresis de tipo H4, se asocia a la presencia de micro y mesoporosidad [9].

Por otro lado, se calcularon la superficie específica, el volumen total de poros, el volumen de microporos y el diámetro medio de poro de todos los soportes (Tabla 3.2). Observando los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{TP}}$  puede notarse que el tratamiento de funcionalización con  $\text{HNO}_3$  provoca una disminución de dichos parámetros respecto a los valores del soporte sin funcionalizar (aproximadamente 20 y 10%, respectivamente). Este

resultado podría deberse a un bloqueo parcial de los microporos debido a la formación de sustancias húmicas (subproductos formados durante la funcionalización) y/o de grupos funcionales oxigenados en las entradas de los poros [10,11] o por un colapso de la estructura ocasionado por la erosión de las paredes [4].

**Tabla 3.2.** Valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen total de poros ( $V_{TP}$ ), volumen de microporos ( $V_{microP}$ ) y diámetro medio de poro ( $\bar{d}$ ) para CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Soporte	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{microP}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$\bar{d}$ (nm)
CM	628	0,470	0,205	3,2
CM-HNO <sub>3</sub>	505	0,425	0,161	3,4
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	668	0,511	0,212	3,0
CM-urea	754	0,556	0,241	3,0

Analizando los valores de  $S_{BET}$  y  $V_{TP}$  de los soportes funcionalizados con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y urea se observa que ambos tratamientos provocaron un aumento en estos parámetros. En el caso del CM-urea, el valor de  $S_{BET}$  obtenido es superior (aproximadamente 20%) al valor de esta variable para el CM. Diferentes autores atribuyen este crecimiento en la superficie específica a la creación de “nanoventanas” como producto de la funcionalización. Las mismas permiten acceder a los nanoporos internos del soporte carbonoso, dando como resultado un aumento en la superficie específica [12–14]. Para CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el aumento en el valor de  $S_{BET}$  es de, aproximadamente, un 6% respecto del valor hallado para CM. Autores como Takaoka et al. [15] trabajaron con carbón activado funcionalizado con peróxido de hidrógeno modificando la variable “tiempo de funcionalización”. En su estudio hallaron que, empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 24 h, la variación en el valor de  $S_{BET}$  respecto al soporte sin funcionalizar fue del 1%. Los autores atribuyeron este resultado a un equilibrio entre la formación y la destrucción de poros durante el proceso de funcionalización. En esta Tesis, la diferencia entre los valores de superficie específica es aproximadamente 6%, lo que sugiere que el equilibrio entre

formación-destrucción de poros se encuentra levemente desplazado hacia la formación de los mismos.

Del análisis de las distribuciones de tamaño de poro (presentadas en las Figuras 3.2(a-d)), se puede concluir que los soportes presentan una combinación de micro, meso y macroporosidad. En la Tabla 3.2 se detallan los valores de volumen de microporos de los diferentes soportes, donde se aprecian pequeñas variaciones que se coinciden con los resultados obtenidos para  $S_{BET}$  y  $V_{TP}$ . Autores como Boyano et al. [11], Adib et al. [16] y Takaoka et al. [15] reportaron comportamientos similares a los registrados para el CM- $HNO_3$  en comparación con los valores obtenidos para el CM. Por su parte, Pagona et al. [14] y Takaoka et al. [15] también hallaron resultados de  $V_{microP}$  para sus soportes que concuerdan con los comportamientos observados para CM- $H_2O_2$  y CM-urea.

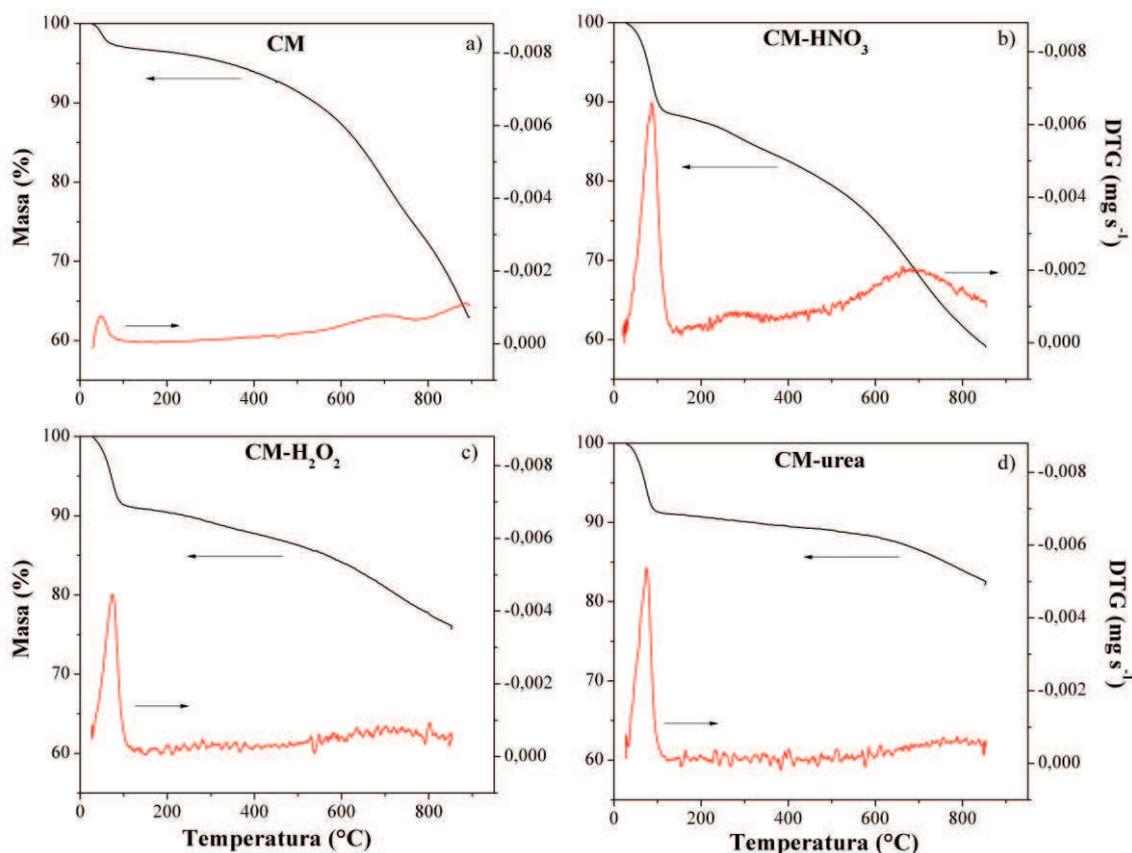
En cuanto a los valores de los diámetros medios de poro, se destaca que prácticamente no existen diferencias entre el valor obtenido para el carbón mesoporoso y los valores de sus funcionalizaciones, lo que concuerda con los resultados de Takaoka et al. [15]. En su estudio, los autores funcionalizaron carbón activado con  $H_2O_2$  y  $HNO_3$  y observaron que, a pesar de encontrarse variaciones tanto en los valores de superficie específica como en el volumen de poros, los valores del diámetro medio de poro de los soportes eran muy similares.

#### 3.2.3. Termogravimetría y análisis térmico diferencial

En las Figuras 3.3(a-d) se presentan las mediciones termogravimétricas del carbón mesoporoso y sus funcionalizaciones. En las curvas de TGA de todos los soportes se observa, inicialmente, una caída en el porcentaje de masa entre 25 y 150 °C, que es atribuida a las pérdidas del agua contenida en las muestras. Es interesante resaltar que estas pérdidas son más pronunciadas para los soportes funcionalizados. Para el CM, alcanza un valor aproximado del 5%, mientras que para CM- $HNO_3$ , CM- $H_2O_2$  y CM-urea, llegan a un 10%.

Conjuntamente a lo observado en TGA, estas pérdidas de masa se correlacionan con los picos observados en las curvas de DTG. En este análisis también se aprecia un incremento en la intensidad de los picos para los soportes que han sido funcionalizados. Li et al. [17] explicaron estas diferencias mediante la afinidad de ciertos grupos funcionales con el agua. En su trabajo, funcionalizaron carbón mesoporoso ordenado con

derivados nitrogenados que contenían Cl, grupos alquilo y ésteres. Los resultados de TGA indicaron que los dos primeros no presentaban afinidad con el agua, siendo sus termogramas similares al del soporte sin funcionalizar. En cambio, el grupo éster mostró una mayor afinidad con las moléculas de agua, notándose un cambio en la pérdida de masa en el TGA. En el caso de las funcionalizaciones analizadas en este capítulo, los cambios observados en las curvas de TGA y DTG entre 25 y 150 °C podrían estar asociados a la presencia de grupos funcionales con cierta afinidad por el agua.



**Figura 3.3.** Curvas de TGA y DTG de los soportes: a) CM, b) CM-HNO<sub>3</sub>, c) CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CM-urea.

A su vez, entre 150 y 850 °C los comportamientos en las curvas de TGA y las pérdidas finales de masa varían dependiendo del soporte. En este rango de temperaturas, los grupos funcionales sufren una pirolisis, evidenciando que están unidos a la superficie de forma covalente, como explican Li et al. [17]. En el trabajo de Peng et al. [18] también observaron la presencia de grupos funcionales (carbonilos, carboxilos e hidroxilos) en

este rango de temperaturas, tanto en la curva de TGA como en el pico asociado en DTG. En su trabajo puede notarse que las variaciones en los tiempos de funcionalización con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se traducen en una mayor incorporación de grupos funcionales y, por tanto, en picos más pronunciados en DTG. En las curvas presentadas en la Figura 3.3, se observa que las variaciones para CM- $\text{HNO}_3$  son más notorias, lo que sugiere una mayor incorporación de grupos funcionales.

En los estudios termogravimétricos realizados sobre los soportes analizados en este capítulo, no se observan picos apreciables en la región típica de degradación del PDADMAC (entre 250 y 500 °C). Esto se debe, en parte, a que las mediciones se realizaron sobre los carbones, y no sobre la resina. Como se explicó en el capítulo 2, el carbón mesoporoso fue obtenido mediante una carbonización a 850 °C durante 2 h, por lo que los cambios en las curvas de TGA y DTG no se deben a la degradación de la resina. Por otro lado, la cantidad de PDADMAC empleada en la síntesis del soporte es muy pequeña y, sumado al hecho que las mediciones se realizan sobre los carbones, no se observan picos apreciables en las zonas de degradación. Este hallazgo es consistente con lo reportado en la bibliografía [19].

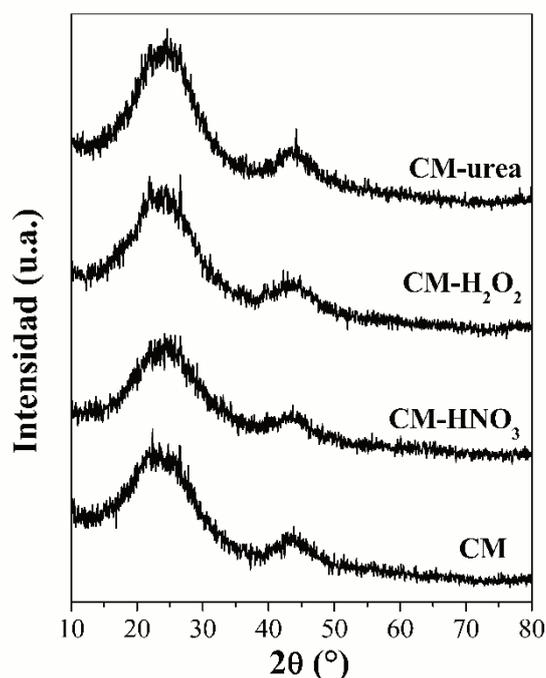
No obstante, con el fin de contextualizar la posible región de descomposición térmica del agente estructurante (PDADMAC), se presentan a continuación algunos antecedentes relevantes. Francis et al. [20] reportaron mediciones termogravimétricas de este compuesto, y Rodrigues et al. [21] realizaron estudios similares sobre la resina resorcinol-formaldehído usando PDADMAC como agente estructurante. En el caso del primer trabajo mencionado, los autores explicaron que la descomposición del PDADMAC consta de dos etapas, claramente evidentes en las curvas de TGA y DTG. La primera etapa ocurre entre 250 y 350 °C, mientras que la segunda tiene lugar entre 430 y 470 °C. En el estudio de Rodrigues et al., la mayor pérdida de masa se observa entre 150 y 300 °C, con un pico asociado en la curva de DTG, lo que coincide con la primera etapa de degradación del PDADMAC (degradación de aminas cuaternarias).

#### 3.2.4. Difracción de rayos X

En la Figura 3.4 se muestran los difractogramas de los soportes analizados. Las muestras presentan picos a 23,5°, correspondientes al carbono grafitico (002) [22–24] y a 43°, correspondiente a carbón turbostrático (100) [22,25]. Este último pico corresponde

a capas de grafeno de pequeña extensión apiladas con ciertas rotaciones y/o traslaciones aleatorias entre ellas [26]. A su vez, los picos asociados al carbón grafitico y al turbostrático se relacionan con la existencia de conductividad eléctrica en los materiales [25].

En la bibliografía se han encontrado trabajos [18,22,23,27] en los que se observa que los difractogramas de los soportes no se ven afectados por los procesos de funcionalización, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en esta Tesis.



**Figura 3.4.** Difractogramas de los soportes CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

### 3.2.5. Desorción a temperatura programada

Como se mencionó en el capítulo 2, los diversos grupos funcionales se desorben a diferentes temperaturas, dependiendo de si son grupos fuertes o débiles. En este sentido, los grupos clasificados como fuertes conducen a la desorción de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas, entre 200 y 500 °C. Por otro lado, los grupos débiles desorben CO a altas temperaturas (superiores a 500 °C) [28–30]. En la Tabla 3.3, extraída del trabajo de Aksoylu et al. [31], se resumen los grupos funcionales superficiales más comunes con sus respectivas temperaturas de desorción y especies desorbidas.

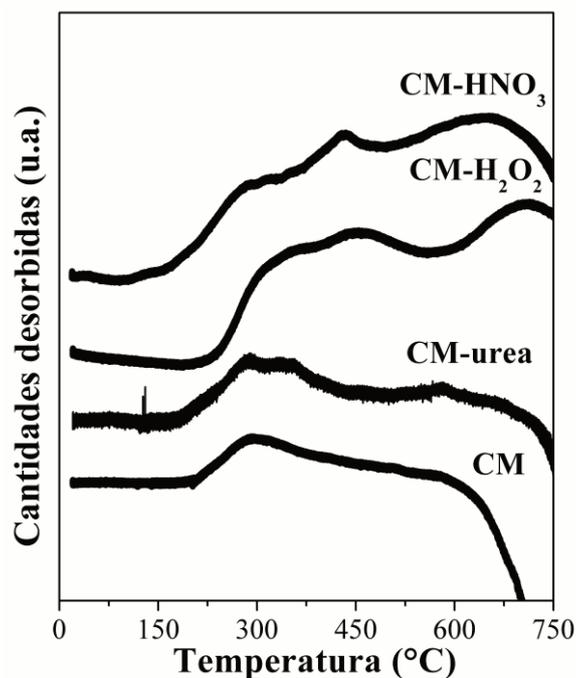
**Tabla 3.3.** Grupos funcionales con sus respectivas temperaturas y especies desorbidas en DTP [31].

Nombre del grupo	Especie desorbida	Temperatura de desorción aproximada (°C)
Carboxilo	CO <sub>2</sub>	237
Lactona		667
Anhídrido	CO + CO <sub>2</sub>	547
Fenol	CO	632
Éter		700
Carbonilo		807
Quinona		807

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se analizan los perfiles de DTP de los soportes presentados en la Figura 3.5. En las curvas, se observa la presencia de picos correspondientes a grupos funcionales oxigenados, tanto fuertes como débiles, a partir de 200 °C.

Puede notarse claramente que los picos, tanto a altas como a bajas temperaturas, aumentan en intensidad en las funcionalizaciones con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en comparación con lo observado para CM. Esto significa que los primeros desorben, efectivamente, CO<sub>2</sub> y CO en mayores proporciones que el CM, lo cual sugiere la incorporación de nuevos grupos funcionales en la superficie del soporte. Resultados similares fueron obtenidos por Xianglan et al. [32] en su trabajo, en el que estudiaron la creación de grupos funcionales superficiales en carbones activados a través de la funcionalización con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, variando el tiempo de funcionalización y la concentración de los agentes. Los autores corroboraron la incorporación de grupos funcionales en la superficie del soporte (fenoles, carbonilos, quinonas, lactonas y carboxilos), determinando que la cantidad de cada uno depende de las variables tiempo de funcionalización y concentración, así como también del agente empleado. El perfil del soporte CM-urea muestra un pico que coincide con lo reportado por autores como Tiwari et al. [33], Chen et al. [34] y Liu et al. [35], quienes estudiaron soportes carbonosos dopados con nitrógeno y realizaron análisis de DTP de

CO<sub>2</sub>. En dichos estudios, se identificaron picos de desorción asociados a la presencia de átomos de nitrógeno expuestos, así como a grupos funcionales de tipo piridínico y pirrólico.

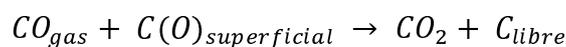


**Figura 3.5.** Perfiles de DTP de los soportes CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

### 3.2.6. Reducción a temperatura programada

El aumento progresivo de la temperatura, sumado a la presencia de H<sub>2</sub> y de grupos funcionales superficiales en los soportes durante el análisis de RTP, provocan la liberación de CO y CO<sub>2</sub>.

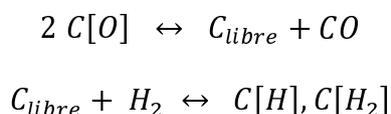
Según lo reportado en bibliografía, a altas temperaturas la liberación de CO<sub>2</sub> está asociada a la presencia de anhídridos carboxílicos y lactonas, mientras que la liberación de CO se asocia con grupos del tipo quinona [28]. Por otro lado, el CO desorbido, en combinación con las altas temperaturas, el H<sub>2</sub> en el sistema y los sitios superficiales que liberan CO, puede dar lugar a la siguiente reacción secundaria del tipo Boudouard:



La misma podría causar un exceso en la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado a altas temperaturas [29]. A su vez, los grupos anhídridos carboxílicos no se reducen

directamente por la presencia de H<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 400 °C. Estos grupos se encuentran entre dos sitios adyacentes de carbono “colgante”. El H<sub>2</sub> ataca a cualquiera de los carbonos, provocando que el anhídrido adopte una configuración de mínima energía, lo cual debilita su enlace haciendo que el grupo se desorba [29].

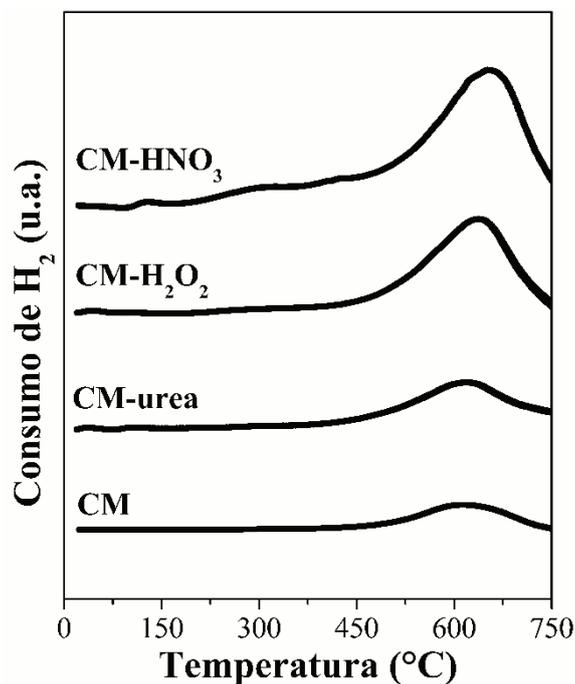
Como se mencionó en la sección anterior, a altas temperaturas se da preferentemente la desorción de CO. Por lo tanto, los picos de consumo de H<sub>2</sub> en estas zonas se relacionarían con la descomposición de grupos funcionales oxigenados (C[O]). En este sentido, la desorción de estos grupos débiles da origen a nuevos sitios reactivos superficiales (C<sub>libre</sub>) que, a su vez, interactúan con el H<sub>2</sub> a altas temperaturas, dando lugar a las siguientes reacciones [28]:



La Figura 3.6 muestra los perfiles de RTP para los soportes analizados. A altas temperaturas (por encima de 500 °C) se observa un consumo de H<sub>2</sub>. Estos picos están relacionados con la presencia de grupos ácidos reducibles, como fenoles y grupos carbonilos, entre otros [29,36]. Es evidente que la intensidad de este pico aumenta en las funcionalizaciones con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Este hecho corrobora la incorporación de grupos funcionales ácidos en la superficie del soporte mediante el uso de estos agentes [37,38].

Es importante aclarar que la funcionalización con HNO<sub>3</sub> puede incorporar, además de los grupos oxigenados, grupos nitrogenados, aunque en menor medida. Kitamura et al. [39] estudiaron la funcionalización de nanotubos de pared simple (SWCNT) con ácido nítrico fumante, empleando diferentes tiempos y temperaturas de preparación. Realizaron en total cuatro funcionalizaciones donde el aumento de temperatura iba en detrimento de la duración del proceso. Propusieron un mecanismo en el que los grupos –NO<sub>2</sub> del HNO<sub>3</sub> fumante se incorporan inicialmente a los SWCNT y luego se sustituyen por grupos oxigenados dependiendo de la temperatura: –OH a baja temperatura y –COOH a alta temperatura. Los resultados experimentales confirmaron este mecanismo, ya que no se detectaron cantidades significativas de N en la mayoría de los soportes, salvo en el preparado a la temperatura más alta (donde la cantidad fue mínima), mientras que las cantidades de O aumentaron en todos los casos y las

cuantificaciones de grupos oxigenados lo respaldaron.



**Figura 3.6.** Perfiles de RTP de los soportes CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Por otra parte, el pico observado a altas temperaturas en el perfil de CM-urea se debe a especies nitrogenadas, como HCN, NO y N<sub>2</sub>, que podrían haberse incorporado a la estructura a través de la funcionalización con el mencionado agente [40], además de las especies oxigenadas remanentes presentes en el soporte base (CM).

### 3.3. Caracterización de los catalizadores mono y bimetalicos

Habiendo sintetizado y caracterizado los soportes, se procedió a la preparación de los catalizadores mono y bimetalicos. La carga de Pt para todos los catalizadores fue del 20 %p/p, mientras que la carga de Re fue variando, habiéndose utilizado 1, 3, 5 y 10 %p/p. La caracterización fisicoquímica se realizó a través de las siguientes técnicas: quimisorción de H<sub>2</sub>, reacción test de hidrogenación de benceno, RTP, DRX, TEM y XPS. Por su parte, la caracterización electroquímica incluyó voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. Por último, se seleccionaron los catalizadores que presentaron los mejores desempeños en la semicelda de tres electrodos y fueron evaluados en una

DEFC prototipo.

Durante las tareas experimentales y el procesamiento de datos, se observó que una carga del 10 %p/p de Re generaba catalizadores bimetálicos con una actividad inferior en comparación con aquellos que contenían menores proporciones de este metal. No obstante, se decidió preparar un catalizador bimetálico con esa carga únicamente sobre el soporte sin funcionalizar (CM), con el objetivo de evaluar el efecto del soporte en ausencia de grupos funcionales, aún bajo condiciones menos favorables.

#### 3.3.1. Quimisorción de hidrógeno

La quimisorción se ha utilizado ampliamente para cuantificar el número de átomos metálicos superficiales y el tamaño de las partículas metálicas. Yao et al. [41], Baranowska et al. [42] y Thompson et al. [43] determinaron que el Re disperso no es capaz de disociar la molécula de H<sub>2</sub>, impidiendo que el H<sub>2</sub> se quimisorba sobre las partículas de este metal. Sin embargo, autores como Isaacs et al. [44] han reportado que catalizadores de PtRe sí quimisorben H<sub>2</sub>. En sus estudios, analizaron los resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> obtenidos para catalizadores de Pt(0,3), Re(0,3) y Pt(0,3)Re(0,3) soportados sobre alúmina. La hipótesis inicial planteaba que los catalizadores bimetálicos no interactuarían entre sí. Sin embargo, los resultados indicaron la formación de una aleación entre el Pt y el Re. Esta conclusión se basó en los valores obtenidos mediante quimisorción de H<sub>2</sub>, que fueron más bajos de lo esperado. Por otra parte, Simonetti et al. [45] reportaron un comportamiento similar, donde la capacidad quimisorptiva del catalizador PtRe con radio atómico Pt:Re igual a 1:1 sobre carbón Vulcan, fue menor que la registrada para el catalizador monometálico de Pt. En este sentido, concluyeron que los metales presentan una fuerte interacción entre sí, lo que podría dar lugar a la formación de una aleación.

Teniendo en cuenta esta información, se determinaron las capacidades quimisorptivas de los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CM y sus diferentes funcionalizaciones (Tabla 3.4). De acuerdo a los resultados, las capacidades quimisorptivas de los catalizadores bimetálicos son menores (o incluso similares) a las registradas para los monometálicos. En el caso de CM y CM-HNO<sub>3</sub> la diferencia entre estos valores es marcada, lo que podría indicar la existencia de una fuerte interacción entre el Pt y el Re [44,45]. Sin embargo, en el caso de CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea, las

capacidades quimisorptivas de los catalizadores bimetalicos difieren aproximadamente un 17% de los valores correspondientes a los catalizadores monometalicos.

**Tabla 3.4.** Valores de capacidad quimisorptiva de hidrógeno (H), energía de activación ( $E_{aBz}$ ) y velocidad inicial ( $R_{Bz}^0$ ) para la reacción de hidrogenación de benceno de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Soporte	Catalizador	H ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$E_{aBz}$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$R_{Bz}^0$ ( $\text{mol h}^{-1} \text{gPt}^{-1}$ )
CM	Pt	209	10,5	5,4
	PtRe(1)	128	9,1	4,2
	PtRe(3)	148	6,8	3,5
	PtRe(5)	126	10,1	5,0
	PtRe(10)	150	9,6	1,6
CM-HNO <sub>3</sub>	Pt	278	8,0	2,8
	PtRe(1)	99	9,0	2,7
	PtRe(3)	104	10,0	3,0
	PtRe(5)	112	9,0	3,3
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	109	8,6	3,0
	PtRe(1)	108	7,8	3,5
	PtRe(3)	90	8,4	3,6
	PtRe(5)	110	7,8	3,3
CM-urea	Pt	121	8,3	1,7
	PtRe(1)	120	6,6	1,2
	PtRe(3)	115	8,0	1,9
	PtRe(5)	104	7,2	1,2

Por otro lado, al evaluar los resultados de los catalizadores mono y bimetálicos preparados sobre los soportes funcionalizados y compararlos con los obtenidos para CM, se observa que las funcionalizaciones afectan las capacidades quimisorptivas. Los valores obtenidos son menores que los correspondientes a los catalizadores soportados sobre CM, excepto Pt/CM-HNO<sub>3</sub>. Un comportamiento similar fue observado por Veizaga [46] al comparar los valores obtenidos para los catalizadores monometálicos de Pt y bimetálicos de PtGe y PtIn soportados sobre carbón Vulcan, tanto sin funcionalizar como funcionalizado con ácidos cítrico y nítrico. La autora encontró que los valores de capacidad quimisorptiva no sólo dependen de la dupla metálica, sino también del soporte. Las diferencias en las capacidades quimisorptivas se atribuyen a las interacciones entre los metales y los diversos soportes.

#### 3.3.2. Reacción test de hidrogenación de benceno

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de energía de activación y velocidad inicial para la reacción de hidrogenación de benceno. Cabe destacar que como se trata de una reacción insensible a la estructura, la velocidad de reacción se considera una medida indirecta de los sitios metálicos superficiales expuestos. A su vez, las variaciones en los valores de  $E_{aBz}$  pueden indicar la presencia de efectos electrónicos o interacciones del tipo metal-soporte o metal-metal en el caso de haber dos o más metales/promotores [47].

Los efectos de los promotores podrían explicarse a través de la *i)* teoría electrónica o de ligandos, *ii)* teoría del efecto estérico y *iii)* teoría del mecanismo bifuncional [48–51], como ya se mencionó en el capítulo 1.

En el caso del Re, Liu et al. [51] estudiaron catalizadores bimetálicos PtRe para la electrooxidación del metanol. La mejora en el rendimiento electrocatalítico se atribuyó al mecanismo bifuncional entre los metales, facilitado por la moderada oxofilia que posee el Re.

De forma similar, Choudhary et al. [52] atribuyeron los buenos resultados electroquímicos de sus catalizadores trimetálicos PtRuRe en la reacción de electrooxidación del etanol a una combinación de los mecanismos bifuncionales, electrónicos y de tensión.

Por su parte, Drzymala et al. [53] también asociaron el excelente rendimiento de

sus catalizadores trimetálicos PtReSnO<sub>2</sub> en la ROE a la capacidad del segundo metal para adsorber especies OH. Curiosamente, el Re presenta una oxofilia moderada, aunque inferior a la del Ru, y su presencia en catalizadores basados en Pt debilita la energía de enlace entre el Pt y especies intermedias como el CO. Como resultado, el rendimiento del catalizador mejora a temperaturas más bajas, y el envenenamiento de los sitios activos se produce en menor medida o se anula [45,53,54].

Para el caso del carbón mesoporoso, se observan variaciones (inferiores al 30 %) en los valores de  $R_{BZ}^0$  de los catalizadores bimetálicos con contenidos de Re hasta 5 %p/p. Por otro lado, el catalizador bimetálico con la carga de Re más alta (10 %p/p) presenta un valor de velocidad de reacción significativamente menor, pudiéndose deber a un efecto de bloqueo ocasionado por las partículas de Re en los sitios de Pt.

En lo que respecta a los valores de  $E_{\alpha BZ}$  para los catalizadores soportados sobre CM, se observa una disminución en los valores correspondientes a los catalizadores bimetálicos comparativamente con el obtenido para el monometálico. Este resultado podría indicar una baja modificación electrónica en la fase metálica por parte del promotor.

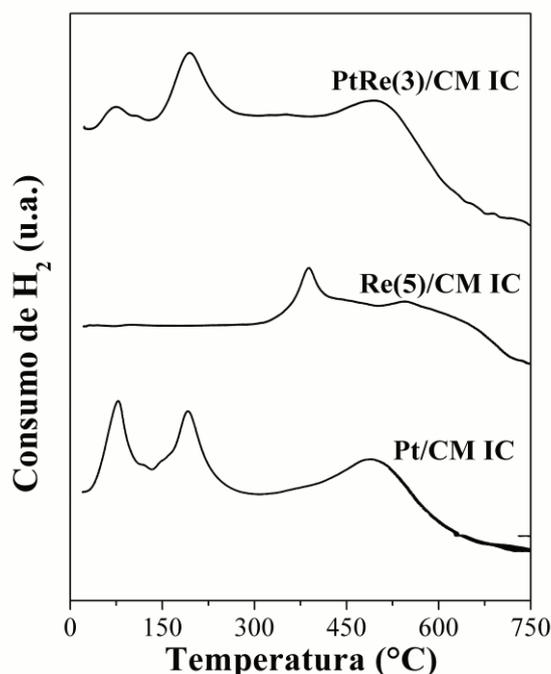
En el caso de los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados, los valores de  $R_{BZ}^0$  de los catalizadores bimetálicos varían levemente respecto al valor del monometálico.

Además, los valores de  $E_{\alpha BZ}$  de los catalizadores bimetálicos preparados sobre los soportes funcionalizados muestran una leve variación respecto a los valores obtenidos para sus correspondientes monometálicos. Este hecho podría indicar una baja modificación electrónica en la fase metálica por parte del Re.

Al analizar el efecto de la funcionalización en los valores de  $E_{\alpha BZ}$ , se observa una leve diferencia en estos parámetros tanto para los catalizadores mono como bimetálicos preparados sobre soportes funcionalizados, en comparación con los catalizadores soportados sobre CM. Este resultado sugiere posibles cambios en las interacciones metal-soporte, probablemente debido a la presencia de grupos funcionales superficiales introducidos durante la funcionalización [30].

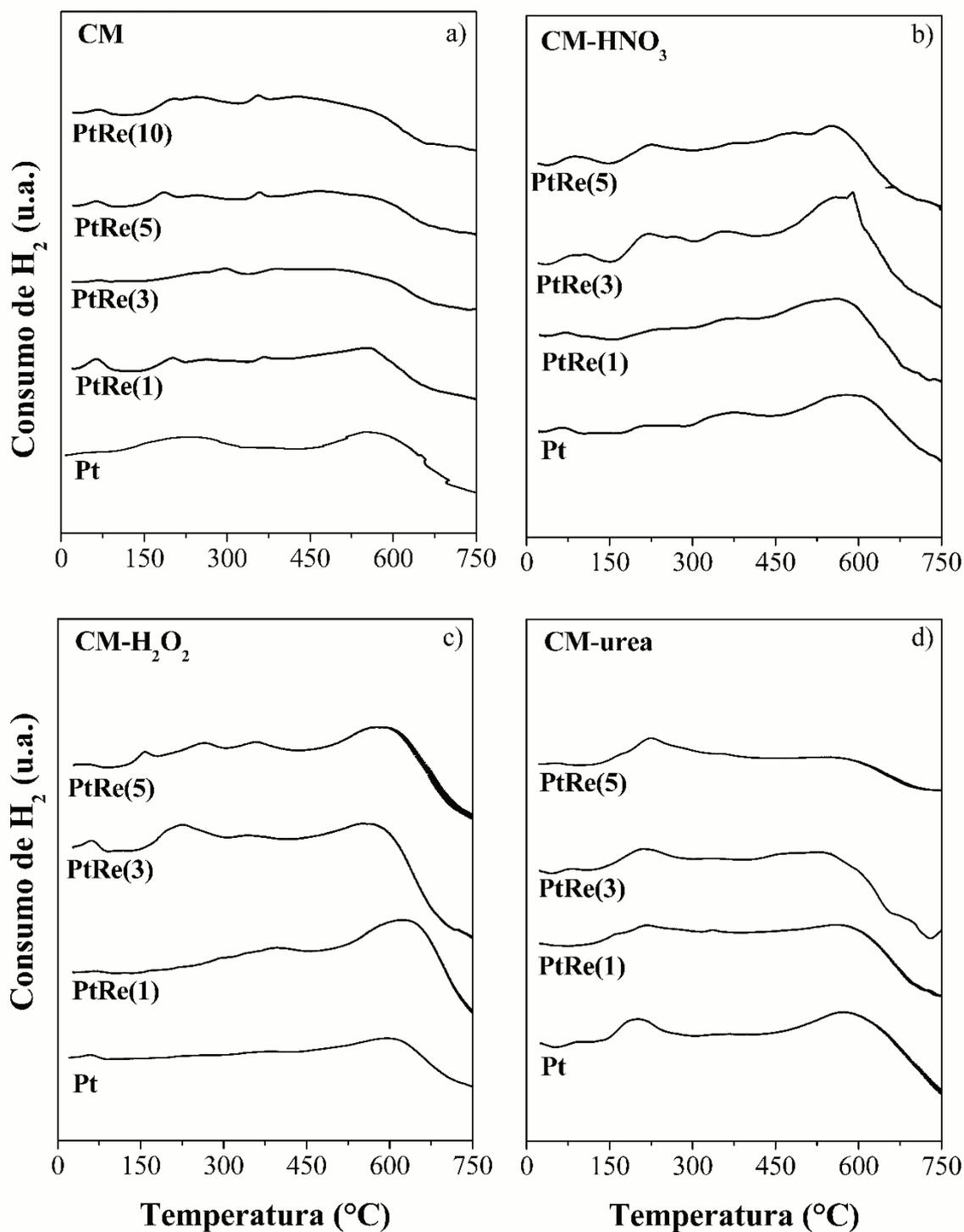
### 3.3.3. Reducción a temperatura programada

En la Figura 3.7 se muestran los perfiles de RTP de los catalizadores preparados mediante el método de impregnación convencional, mientras que aquellos preparados a través del método del poliol se detallan en las Figuras 3.8(a-d).



**Figura 3.7.** Perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CM y preparados mediante el método de impregnación convencional.

En la curva correspondiente al catalizador Pt/CM IC, se observan dos picos a 75 y 190 °C. Éstos se atribuyen a las diferentes especies de Pt presentes en el catalizador [55]. Por otro lado, en el perfil de Re(5)/CM IC aparece un pico en la región de 380 °C [56]. Respecto a la curva correspondiente al catalizador bimetalico PtRe(3)/CM IC, se observa que el pico de reducción correspondiente al Pt se encuentra desplazado hacia temperaturas mayores (205 °C). Este resultado podría reflejar un efecto de co-reducción provocado por el agregado de Re [57]. A su vez, en la región de reducción del Re no aparecen picos apreciables y cabe mencionar que los observados a altas temperaturas (mayores a 450 °C) son producto de la interacción entre el H<sub>2</sub> y los sitios reactivos creados como consecuencia de la desorción de grupos funcionales superficiales débiles [30].



**Figura 3.8.** Perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos preparados mediante el método de poliol soportados sobre: a) CM, b) CM-HNO<sub>3</sub>, c) CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CM-urea.

En las Figuras 3.8(a-d) se puede observar que la mayoría de las curvas de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos, preparados por el método del poliol, muestran picos

de reducción pequeños (y en algunos casos, despreciables) en las regiones donde el Pt y el Re se reducen en los catalizadores preparados mediante impregnación convencional. Este resultado indica que la mayor parte del Pt se encuentra en estado metálico ( $\text{Pt}^0$ ) [58]. En cuanto al Re, no fue posible obtener información precisa sobre el grado de reducibilidad a través de esta técnica [46]. Para completar dicha información se realizaron mediciones de XPS que se discutirán más adelante. A su vez, al igual que en la Figura 3.7, se observan picos anchos a altas temperaturas, los cuales se deben a la interacción entre el  $\text{H}_2$  y sitios reactivos creados como consecuencia de la desorción de grupos funcionales superficiales débiles [30].

#### 3.3.4. Difracción de rayos X

Los catalizadores se analizaron mediante difracción de rayos X (Figuras 3.9(a-d)). Independientemente del soporte utilizado, las muestras presentan picos alrededor de  $40^\circ$ ,  $46^\circ$  y  $68^\circ$ , que corresponden a los planos de reflexión (111), (200) y (220) del Pt, respectivamente [59]. El primer y el tercer pico de difracción del Pt se solapan con los picos alrededor de  $39^\circ$  y  $67,8^\circ$ , que corresponden a Re (002) y (110), respectivamente [60].

La Tabla 3.5 presenta los valores de los parámetros de red y del tamaño medio de cristalita para todos los catalizadores, teniendo en cuenta el pico de Pt (220). Se observa que, para los catalizadores bimetalicos sobre cualquiera de los soportes analizados, los valores del parámetro de red son similares a los del monometálico. Teniendo en cuenta que los tamaños atómicos de Pt ( $1,39 \text{ \AA}$ ) y Re ( $1,37 \text{ \AA}$ ) son similares [60] y, puesto que el parámetro de red no varía, es difícil sacar conclusiones sobre la ocupación de los átomos de Re en la red cristalina de Pt. A su vez, las funcionalizaciones de los soportes no afectan significativamente los valores del parámetro de red. En el caso de los trabajos de Hernandez et al. [61] y Choudhary et al. [62], los valores del parámetro de red tampoco variaron con las funcionalizaciones de los soportes. En el primer trabajo, los autores estudiaron catalizadores monometálicos de Pt preparados sobre nanotubos de carbón de pared múltiple, los cuales fueron funcionalizados con una solución de ácidos sulfúrico y nítrico en condiciones severas y suaves. Hallaron que los valores del parámetro de red no se modificaron de forma significativa para los catalizadores sintetizados sobre los soportes funcionalizados. Por su parte, Choudhary et al. [62] estudiaron catalizadores de

### CAPÍTULO 3. CARBÓN MESOPOROSO.

PtRu soportados sobre negro de carbón de acetileno, tanto pristino como funcionalizado con ácido nítrico, para la reacción de electrooxidación de etanol. Además, utilizaron dos métodos de preparación de los catalizadores: el método del poliol y el uso de ácido fórmico. Al comparar los valores del parámetro de red para los catalizadores bimetálicos soportados en materiales funcionalizados y sin funcionalizar, no observaron diferencias significativas.

En el caso de los soportes CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea, los catalizadores bimetálicos presentan valores de diámetro medio de cristalita menores a los encontrados para sus correspondientes monometálicos. En el caso de CM, se sigue esta misma tendencia a excepción de los catalizadores bimetálicos con altas cargas de Re (5 y 10 %p/p). Por otro lado, para los catalizadores soportados sobre CM-HNO<sub>3</sub> la tendencia se invierte mostrando que los valores para los catalizadores bimetálicos son algo mayores que el del catalizador monometálico, a excepción de la formulación PtRe(3). Autores como Comignani et al. [4] encontraron resultados contradictorios respecto a los soportes funcionalizados y el tamaño medio de cristalita. En su trabajo utilizaron dos soportes diferentes (carbón Vulcan y nanotubos de carbón de pared múltiple) que fueron funcionalizados con HNO<sub>3</sub>. En el caso del carbón Vulcan, la funcionalización provocó un aumento en el tamaño medio de cristalita, mientras que, para los nanotubos de carbón, aunque de forma leve, ocurrió lo contrario.

Por otro lado, Choudhary et al. [52] reportaron que la incorporación de Re en catalizadores bimetálicos de PtRu modificó de manera diferente los valores de tamaño medio de cristalita. En dos de las tres concentraciones de Re evaluadas, se observó una disminución del tamaño de cristalita en comparación con el catalizador bimetálico PtRu. Sin embargo, cuando la cantidad de Re fue la mínima evaluada, el tamaño de cristalita aumentó con respecto al bimetálico.

**Tabla 3.5.** Valores del parámetro de red ( $P_{red}$ ) y del diámetro medio de cristalita obtenidos mediante DRX ( $d_{DRX}$ ) y del diámetro medio de partícula determinado a partir de TEM ( $d_{TEM}$ ) de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Soporte	Catalizador	$P_{red}$ (nm)	$d_{DRX}$ (nm)	$d_{TEM}$ (nm)
CM	Pt	0,3919	5,7	6,1
	PtRe(1)	0,3917	5,5	7,4
	PtRe(3)	0,3918	4,7	4,8
	PtRe(5)	0,3920	6,1	7,8
	PtRe(10)	0,3919	5,9	8,1
CM-HNO <sub>3</sub>	Pt	0,3920	4,9	n.d.
	PtRe(1)	0,3920	6,9	n.d.
	PtRe(3)	0,3918	4,5	5,6
	PtRe(5)	0,3914	5,3	n.d.
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	0,3919	6,9	n.d.
	PtRe(1)	0,3919	5,7	n.d.
	PtRe(3)	0,3920	6,6	5,8
	PtRe(5)	0,3916	5,9	n.d.
CM-urea	Pt	0,3919	6,5	n.d.
	PtRe(1)	0,3920	5,8	n.d.
	PtRe(3)	0,3919	5,8	5,2
	PtRe(5)	0,3920	5,5	n.d.

n.d.: no disponible.

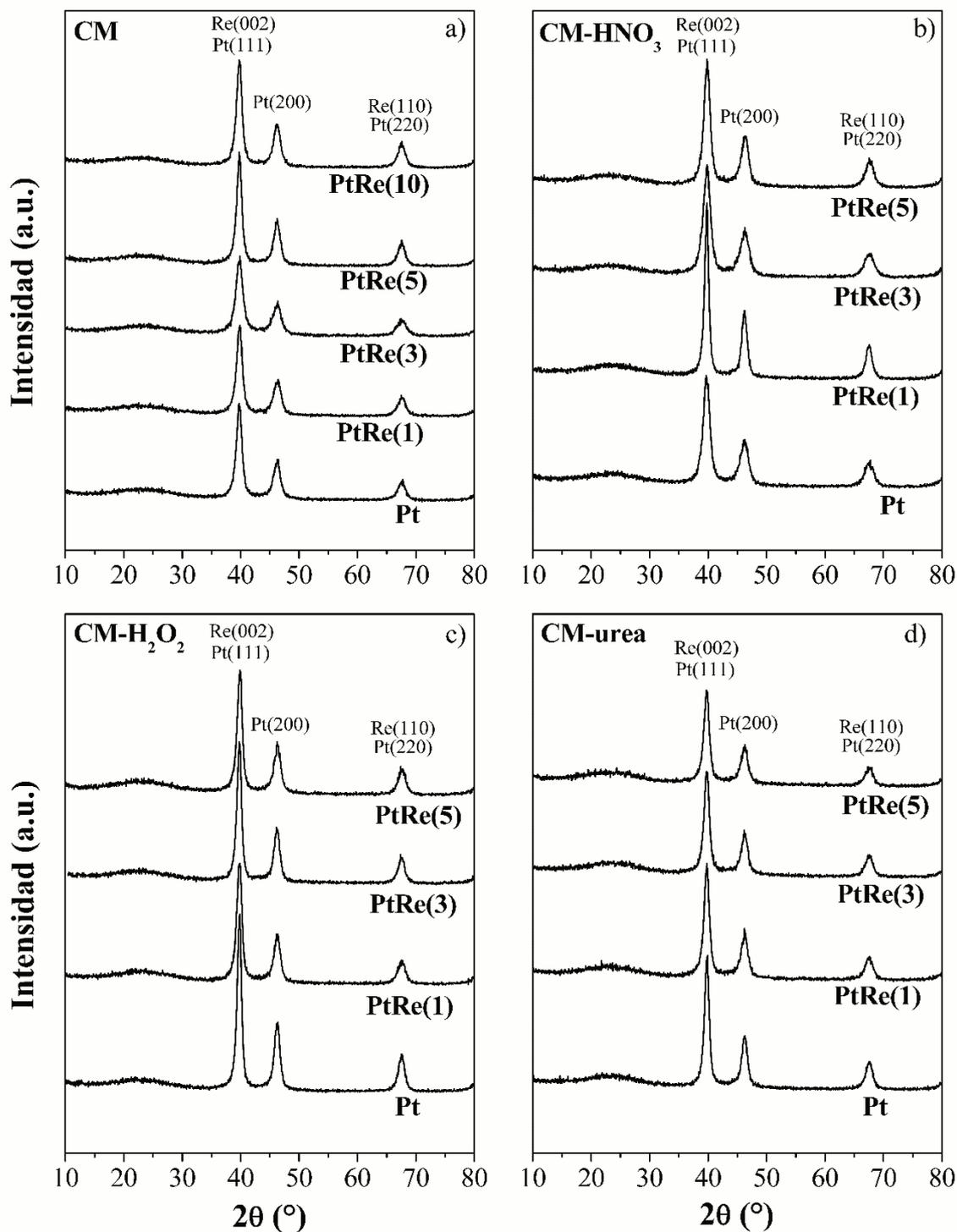


Figura 3.9. Difractogramas de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre:

a) CM, b) CM-HNO<sub>3</sub>, c) CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CM-urea.

### 3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión

Las Figuras 3.10 y 3.11 muestran las micrografías obtenidas mediante TEM y las

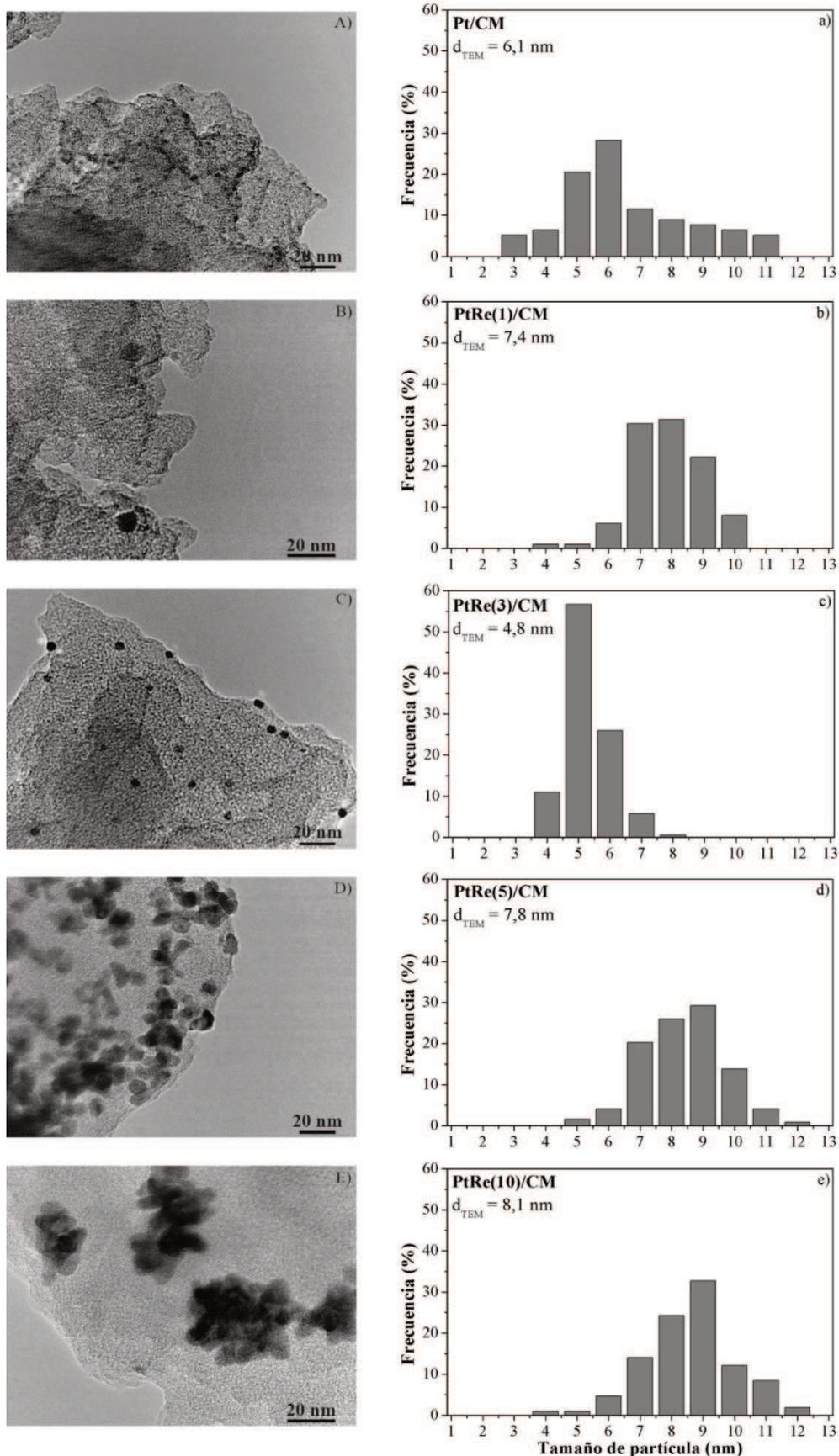
distribuciones de tamaño de partículas metálicas de algunos de los catalizadores preparados. Los valores del tamaño medio de partícula se encuentran resumidos en la Tabla 3.5.

Mediante esta técnica se estudió la morfología de todos los catalizadores sintetizados sobre CM y los catalizadores bimetálicos PtRe(3) preparados sobre CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea, mostrando nanopartículas metálicas, con diámetros que rondan entre los 4,8 y 8,1 nm aproximadamente. También se aprecian algunos pequeños aglomerados formados por partículas más pequeñas.

Las micrografías de los soportes funcionalizados muestran una distribución más uniforme de las partículas metálicas, con una menor tendencia a la aglomeración. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Comignani et al. [4], quienes evaluaron la influencia de soportes comerciales, como nanotubos de carbón y carbón Vulcan, funcionalizados con ácido nítrico en electrocatalizadores trimetálicos de PtRuCu. En su estudio, observaron que la funcionalización reducía la aglomeración y favorecía una distribución más homogénea de las partículas metálicas. Este efecto se atribuyó a la incorporación de grupos funcionales en la superficie del soporte, los cuales actúan como sitios de anclaje más efectivos para las partículas metálicas.

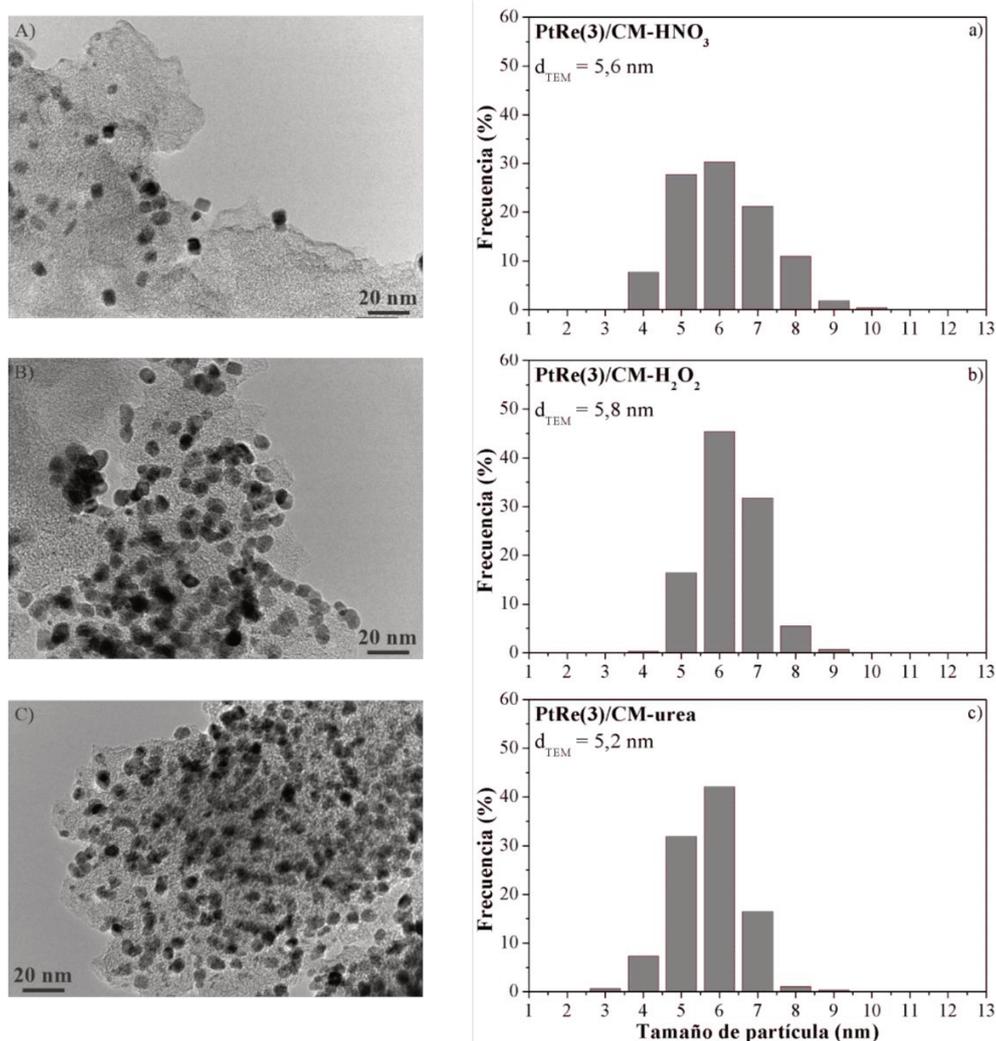
Los valores del tamaño medio de las partículas se calcularon teniendo en cuenta el recuento de unas 200 partículas elegidas al azar (ecuación 2.16). Analizando los valores obtenidos para los catalizadores soportados sobre CM, se observó que los tamaños de partícula de los catalizadores bimetálicos son mayores que el valor correspondiente del monometálico, excepto en el caso de la formulación PtRe(3).

Por su parte, los valores de tamaño de partícula obtenidos para los catalizadores bimetálicos de PtRe(3) preparados sobre CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea son levemente superiores al hallado para el catalizador PtRe(3)/CM (variación máxima del 20%). Las distribuciones de tamaño medio de nanopartículas metálicas no difieren significativamente en cuanto a su angostura, lo que indica que los procesos de funcionalización no modificaron el tamaño de las partículas. En el trabajo de Comignani et al. [4], mencionado anteriormente, los autores hallaron tamaños de partículas y distribuciones de tamaño medio de partículas similares entre los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados y sin funcionalizar. Por otro lado, Choudhary et al. [62] también encontraron distribuciones y tamaños medios de partículas similares entre algunos de los catalizadores soportados analizados.



**Figura 3.10.** Micrografías (A-E) y distribuciones de tamaño de partícula (a-e) obtenidas mediante TEM para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CM.

Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante esta técnica de caracterización coinciden con los tamaños de cristalita determinados a través de DRX.



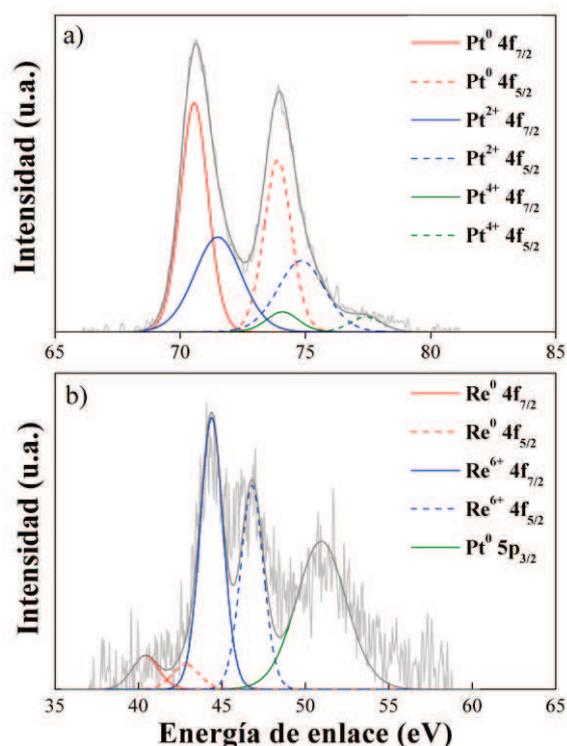
**Figura 3.11.** Micrografías (A-C) y distribuciones de tamaño de partícula (a-c) obtenidas mediante TEM para los catalizadores bimetálicos PtRe(3) soportados sobre CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

### 3.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para realizar las mediciones utilizando esta técnica, se seleccionó el catalizador PtRe(3)/CM. Se midieron las señales correspondientes al Pt y al Re, y se calcularon los porcentajes másicos superficiales para cada uno de ellos.

Los espectros XPS de la región 4f del Pt (Figura 3.12a) muestran principalmente

tres contribuciones con energías de enlace de 70,6; 71,6, y 74,1 eV, correspondientes a las especies  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ , y  $\text{Pt}^{4+}$ , respectivamente. En la región Re 4f (Figura 3.12b), se observan picos a 40,4 y 44,4 eV, que están asociados a  $\text{Re}^0$  y  $\text{Re}^{6+}$ , respectivamente [63]. Claramente, la mayor contribución proviene de la especie Re oxidada. Además, los desplazamientos observados hacia energías de enlace más altas pueden atribuirse a la interacción Pt-Re [64,65]. Debe tenerse en cuenta que el pico observado en la región Re 4f a una energía de enlace de 50,9 eV corresponde a  $\text{Pt} 5p_{3/2}$  [63].



**Figura 3.12.** Señales de XPS correspondientes a Pt4f (a) y Re4f (b) del catalizador bimetalico PtRe(3)/CM.

Teniendo en cuenta las áreas de los picos obtenidos para las diferentes especies, tanto de Pt como de Re, se calcularon las cantidades superficiales de cada uno de ellos, obteniéndose de forma aproximada un 18,5 %p/p para el Pt y un 2 %p/p para el Re. La disminución de las cantidades de Re observadas mediante esta técnica coincide con trabajos reportados en la bibliografía, como el de Veizaga et al. [64]. En dicha investigación se prepararon catalizadores bimetalicos de Pt y Re soportados sobre negro de carbón utilizando el método de poliol, con cargas de 20 %p/p para el Pt y 5 %p/p para

el Re. Los resultados obtenidos para el porcentaje másico a través de XPS mostraron una disminución considerable en comparación con los valores teóricos, registrándose valores iguales a 5,5 %p/p para el Pt y 0,3 %p/p para el Re.

Por otra parte, se halló que la reducibilidad del Pt en el caso del catalizador analizado coincide con lo reportado en bibliografía, obteniéndose un porcentaje de Pt en estado metálico ( $Pt^0$ ) cercano al 65% [46]. El Re, en cambio, se encuentra predominantemente (87%) en estado oxidado, específicamente como  $Re^{6+}$ , lo cual también concuerda con lo reportado en la bibliografía [64].

#### 3.3.7. Voltametría cíclica

En todos los voltagramas cíclicos presentados en las Figuras 3.13(a-d) se observa la existencia de los picos característicos de la oxidación del etanol. El pico que aparece en el barrido positivo (anódico) se atribuye a la oxidación primaria del alcohol y a la desorción oxidativa de las especies de CO adsorbidas y otros intermedios, mientras que el pico en el barrido negativo (catódico) está relacionado con la electrooxidación de las especies intermedias formadas durante el barrido anódico.

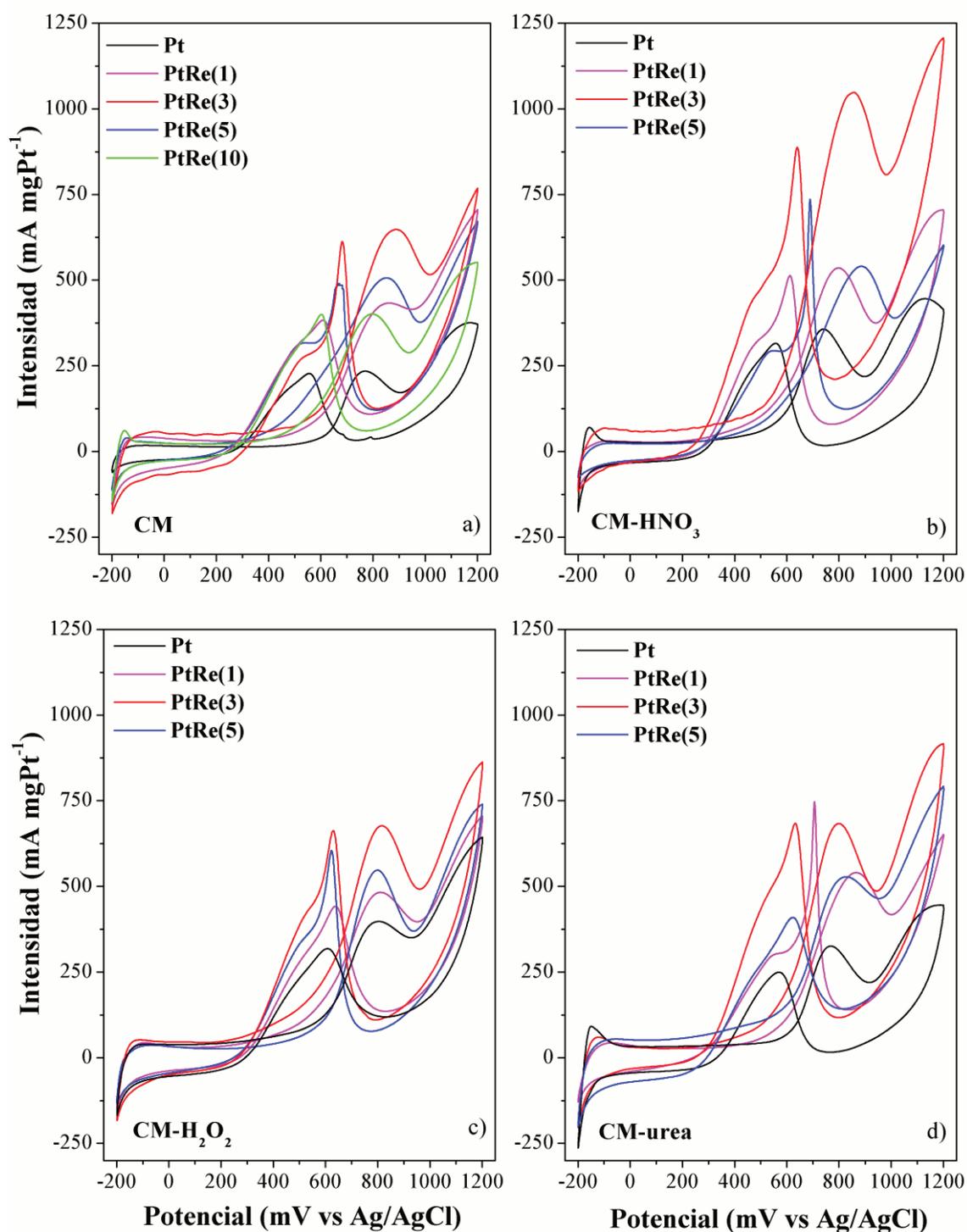
Los valores correspondientes al potencial de inicio de oxidación del etanol, la corriente anódica máxima y el potencial al que ésta se produce se detallan en la Tabla 3.6.

Independientemente del soporte, en las curvas correspondientes a los catalizadores bimetálicos se observa que los picos en el barrido anódico son superiores al del catalizador monometálico. Este hecho se traduce en corrientes anódicas más elevadas para estos catalizadores, lo que implica un mejor rendimiento electrocatalítico en comparación con el rendimiento del catalizador monometálico. Por otro lado, en el barrido catódico, aparece un pico y un "hombro" (entre 400 y 500 mV), que podría deberse este último a la oxidación de dos especies diferentes o a la oxidación del etanol en dos sitios distintos [64].

Cabe destacar que la adición de Re provoca una disminución significativa del

valor del  $E_{\text{EtOH,ONSET}}$ , la cual puede atribuirse a la interacción existente entre los dos metales. Choudhary et al. [52] y Drzymala et al. [53] también informaron resultados similares en sus respectivos trabajos, en los que observaron menores valores de  $E_{\text{EtOH,ONSET}}$  con la adición de Re. Los autores atribuyeron este mejor comportamiento electrocatalítico a los efectos sinérgicos logrados entre los metales. En el primer caso, los catalizadores trimetálicos estudiados fueron de Pt, Ru y Re, mientras que en el segundo los metales involucrados fueron Pt, Re y  $\text{SnO}_2$ .

La tendencia en los valores de  $E_{\text{EtOH,ONSET}}$  observada para los catalizadores soportados en CM se mantuvo para aquellos preparados sobre los soportes funcionalizados. A su vez, al comparar los valores obtenidos para cada formulación sobre CM con sus respectivas contrapartes soportadas en materiales funcionalizados, se observa una disminución del  $E_{\text{EtOH,ONSET}}$  en estos últimos, con excepción de Pt/CM-urea y PtRe(5)/CM- $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta diferencia sugiere una mejora en el desempeño electrocatalítico, que podría atribuirse a la modificación superficial de los soportes. En particular, la introducción de grupos oxigenados superficiales mediante los tratamientos de funcionalización podría favorecer la interacción metal-soporte y modificar el entorno electrónico de las nanopartículas metálicas, promoviendo una mayor facilidad para el inicio de la reacción. Carmo et al. [66] emplearon como soporte carbón Vulcan funcionalizado con dos agentes,  $\text{H}_2\text{SO}_2$  y  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , para preparar electrocatalizadores bimetálicos de PtRu y PtSn, los cuales fueron evaluados en la reacción de electrooxidación de etanol. Los resultados de  $E_{\text{EtOH,ONSET}}$  obtenidos siguieron las mismas tendencias que los hallados en esta Tesis, mostrando que los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados presentan un mejor desempeño electrocatalítico. Los autores atribuyeron estos resultados a las modificaciones superficiales introducidas por las funcionalizaciones, las cuales no solo favorecen una distribución más homogénea de las partículas catalíticas, sino que también incrementan la captación de agua.



**Figura 3.13.** Voltagramas cíclicos de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre: a) CM, b) CM-HNO<sub>3</sub>, c) CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CM-urea.

Además, se identificó un valor óptimo de Re que maximiza el rendimiento electrocatalítico, correspondiente a una carga de Re del 3 % p/p. Los valores de los picos de corriente anódica para dichos catalizadores están resaltados en **negrita** en la Tabla 3.6.

Como puede observarse, esta tendencia se mantiene en todos los soportes analizados en este capítulo. Para contenidos de Re superiores o inferiores a esta cantidad óptima, se observó una disminución en la actividad de los electrocatalizadores. El excelente rendimiento del electrocatalizador PtRe(3) podría deberse a una modificación electrónica de los sitios de Pt inducida por el Re, como se evidenció a través de los resultados de quimisorción de hidrógeno y reacción test de hidrogenación de benceno. Estos catalizadores presentan, en su mayoría, un tamaño de cristalita menor que el obtenido en las demás formulaciones bimetálicas. En el caso de PtRe(3)/CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y PtRe(3)/CM-urea, los valores de tamaño medio de cristalita son inferiores a los de sus correspondientes catalizadores monometálicos, pero superiores a los de las otras formulaciones bimetálicas presentadas (PtRe(5) y PtRe(1)). Para contenidos de Re distintos del óptimo, este metal podría no favorecer directamente la escisión del enlace C-C del etanol [60,64].

Al comparar el desempeño electroquímico (corriente máxima del pico anódico) de los catalizadores mono y bimetálicos, se observa una mejora en aquellos con soportes funcionalizados. En particular, los catalizadores soportados sobre carbón mesoporoso funcionalizado con ácido nítrico muestran un incremento notable. Esto se debe a que los grupos ácidos superficiales generados por los tratamientos de funcionalización favorecen la adsorción de metales, promoviendo una mejor interacción metal-soporte [30,53,67]. Además, las interacciones electrónicas que se dan en la interfase metal-soporte reducen la fuerza de adsorción de venenos y facilitan la adsorción de intermediarios de oxidación del agua [4]. En este sentido, la transferencia de electrones entre los átomos de oxígeno del soporte y las partículas metálicas aumenta la densidad electrónica en estas últimas [68]. Asimismo, las especies intermediarias oxidadas provenientes del agua se generan preferentemente en sitios de adsorción cercanos a los grupos funcionales oxidados [69].

**Tabla 3.6.** Valores correspondientes al potencial de inicio de oxidación de etanol ( $E_{EtOH,ONSET}$ ), potencial máximo y corriente máxima del pico anódico de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Soporte	Catalizador	$E_{EtOH,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)	Potencial máximo del pico anódico (mV vs Ag/AgCl)	Corriente máxima del pico anódico (mA mgPt <sup>-1</sup> )
CM	Pt	435	770	235
	PtRe(1)	340	853	433
	PtRe(3)	325	<b>889</b>	<b>648</b>
	PtRe(5)	275	853	507
	PtRe(10)	295	797	401
CM-HNO <sub>3</sub>	Pt	367	740	357
	PtRe(1)	230	798	536
	PtRe(3)	189	<b>856</b>	<b>1048</b>
	PtRe(5)	229	886	541
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	298	800	398
	PtRe(1)	218	807	482
	PtRe(3)	190	<b>816</b>	<b>677</b>
	PtRe(5)	276	797	547
CM-urea	Pt	453	768	325
	PtRe(1)	325	865	540
	PtRe(3)	188	<b>798</b>	<b>684</b>
	PtRe(5)	193	823	528

### 3.3.8. Stripping de CO

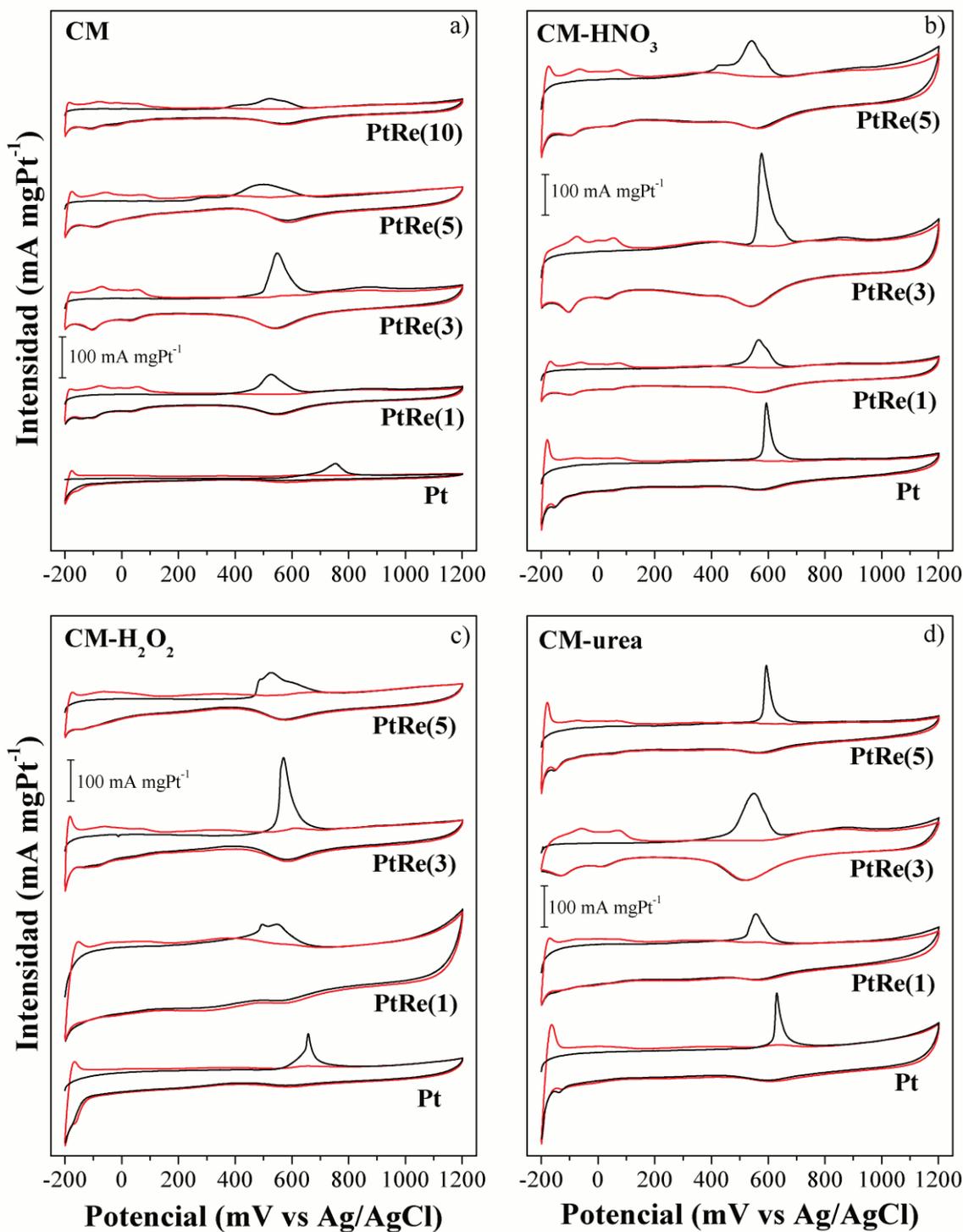
En las Figuras 3.14(a-d) se muestran los voltogramas cíclicos correspondientes al

stripping de CO de los catalizadores preparados. Además, los valores de potencial de inicio de oxidación del CO y de la superficie específica electroquímicamente activa se encuentran resumidos en la Tabla 3.7.

Como consecuencia de la formación de una monocapa de CO, los sitios metálicos superficiales de Pt resultan cubiertos, provocando la inhibición de la electroadsorción del hidrógeno atómico. Por esta razón, se realiza un barrido de potencial para inducir la oxidación del CO a CO<sub>2</sub> (lo cual se traduce en un pico a un determinado potencial).

En el caso de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre carbones comerciales, como carbón Vulcan, el pico de oxidación del CO aparece aproximadamente a 510 mV *vs* Ag/AgCl, mientras que para un catalizador de Pt no soportado el valor es de 536 mV *vs* Ag/AgCl [70]. Sin embargo, se han reportado variaciones en este valor para catalizadores monometálicos de Pt, como en los trabajos de Veizaga et al. [57], Ciapina et al. [71,72] y Priya et al. [73]. En estos estudios, los picos de oxidación de CO se encuentran a potenciales mayores, entre 600 y 650 mV *vs* Ag/AgCl, aproximadamente. Estas diferencias podrían deberse al uso de diversos soportes, lo que genera diferentes interacciones metal-soporte y, en consecuencia, influye en las capacidades de adsorción de intermediarios del agua y en la disminución de la adsorción de venenos. En lo que respecta a los catalizadores monometálicos de Pt preparados sobre los soportes analizados en este capítulo (CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea), se observaron los siguientes valores de potencial para el pico de oxidación de CO: 750, 590, 650 y 630 mV *vs* Ag/AgCl, respectivamente.

Independientemente de la cantidad de Re utilizada, los catalizadores bimetálicos mostraron una disminución en el valor del potencial de inicio de oxidación del CO en comparación con el valor correspondiente a su catalizador monometálico, a excepción de PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub>. Este resultado refleja la existencia de un efecto promotor del Re sobre el Pt [52,53,64], similar a otras duplas metálicas que se han reportado en bibliografía como PtSn, PtGe y PtIn [38,46,57].



**Figura 3.14.** Voltagramas cíclicos de stripping de CO de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre: a) CM, b) CM-HNO<sub>3</sub>, c) CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CM-urea.

En los catalizadores monometálicos, la funcionalización del soporte provocó una disminución en los potenciales de inicio de oxidación del CO. En cambio, en los catalizadores bimetalicos, esta funcionalización generó comportamientos diversos según

la formulación y el soporte. Por ejemplo, para la formulación PtRe(1), se observa que el valor más bajo de potencial de inicio de oxidación del CO se registra sobre CM (376 mV), mientras que sobre CM-HNO<sub>3</sub> y CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta a 412 mV y 400 mV, respectivamente. En el caso del soporte CM-urea, el valor asciende a 429 mV. Por su parte, para los catalizadores con carga de Re igual a 3, el  $E_{CO,ONSET}$  disminuye desde 385 mV sobre CM hasta 332 mV sobre CM-urea, pasando por 494 mV sobre CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 500 mV sobre CM-HNO<sub>3</sub>, lo que evidencia una fuerte dependencia del comportamiento electrocatalítico con respecto a la naturaleza del soporte. En el caso de PtRe(5), se observa un valor de 388 mV sobre CM, que se eleva a 455 mV sobre CM-urea y 468 mV sobre CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que sobre CM-HNO<sub>3</sub> alcanza un valor intermedio de 369 mV. Esta dispersión sugiere que, si bien algunos tratamientos pueden favorecer la tolerancia al CO, en otros casos no se observa una mejora clara. En la bibliografía se han reportado estudios que sugieren que las modificaciones en los soportes no siempre mejoran el desempeño electrocatalítico, como lo indican los trabajos de Veizaga et al. [57] y Wu et al. [74]. Los primeros autores mencionados evaluaron el comportamiento de catalizadores de Pt, PtGe y PtIn soportados sobre carbón Vulcan y nanotubos de carbón de pared múltiple, tanto sin funcionalizar como funcionalizados con ácido cítrico y nítrico. Encontraron resultados diversos en lo que respecta a los valores de  $E_{CO,ONSET}$  y los diferentes soportes evaluados. En el caso de los catalizadores bimetalicos soportados sobre los nanotubos de carbón funcionalizados con ambos agentes químicos, observaron que los valores obtenidos fueron mayores que los reportados para los catalizadores bimetalicos soportados sobre los nanotubos de carbón sin funcionalizar. En el caso del carbón Vulcan, las formulaciones de PtIn preparados sobre los soportes funcionalizados mostraron un aumento en los valores de  $E_{CO,ONSET}$  respecto al obtenido para dicha formulación sobre el soporte sin funcionalizar. En cambio, los catalizadores de PtGe sobre los soportes funcionalizados mostraron valores inferiores que el reportado para el preparado sobre el soporte sin funcionalizar. Estos resultados podrían deberse a la forma en cómo se adsorbe el CO en la superficie, dificultando la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>. Por su parte, Wu et al. [74] compararon el comportamiento de catalizadores de PtRu soportados sobre carbón dopado con N y sin dopar. Los resultados de stripping de CO mostraron que la modificación introducida por el dopaje, aunque favorable, fue muy baja.

**Tabla 3.7.** Valores de superficie específica electroquímicamente activa (EASS) y potencial de inicio de oxidación del CO ( $E_{CO,ONSET}$ ) de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea.

Soporte	Catalizador	EASS (m <sup>2</sup> gPt <sup>-1</sup> )	$E_{CO,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)
CM	Pt	20,1	640
	PtRe(1)	42,8	376
	PtRe(3)	82,5	385
	PtRe(5)	61,8	388
	PtRe(10)	35,6	361
CM-HNO <sub>3</sub>	Pt	49,8	455
	PtRe(1)	50,7	412
	PtRe(3)	102,5	500
	PtRe(5)	87,2	369
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	36,6	559
	PtRe(1)	57,7	400
	PtRe(3)	83,7	494
	PtRe(5)	63,5	468
CM-urea	Pt	41,2	561
	PtRe(1)	47,6	429
	PtRe(3)	86,6	332
	PtRe(5)	66,3	455

Al comparar los valores de EASS de los catalizadores bimetalicos con sus correspondientes monometalicos, se observó un aumento considerable en los primeros. Este resultado podría atribuirse a la interacción Pt-Re [52,53,64]. En cada grupo de soportes, el catalizador con la mayor EASS fue el que contiene una carga de Re igual a 3

%p/p, alcanzando valores hasta cuatro veces superiores a los de su respectivo catalizador monometálico.

Por otra parte, las funcionalizaciones de los soportes favorecen el desempeño electroquímico de los catalizadores. En el caso de CM-HNO<sub>3</sub>, los valores de EASS aumentan notablemente respecto al soporte sin funcionalizar. Por ejemplo, para el catalizador de Pt, el valor de EASS aumenta de 20,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> en CM a 49,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> en CM-HNO<sub>3</sub>. Una tendencia similar se observa en las formulaciones bimetálicas: PtRe(1) pasa de 42,8 a 50,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, PtRe(3) de 82,5 a 102,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, y PtRe(5) de 61,8 a 87,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Este comportamiento puede atribuirse a las interacciones existentes entre metal-soporte generadas como por la mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie [4,30,38,57]. La presencia de estos grupos en zonas cercanas a las partículas metálicas facilita la oxidación del CO hacia CO<sub>2</sub>, lo que disminuye los efectos de envenenamiento del CO en los sitios de Pt [30,57].

A su vez, para los catalizadores soportados sobre CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea se observa un leve aumento en los valores de EASS respecto a los hallados para CM. Por ejemplo, para la formulación de PtRe(3) los valores de EASS son de 83,7 y 86,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea, respectivamente. Teniendo en cuenta que 82,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> es el valor de superficie específica electroquímicamente activa para el catalizador PtRe(3)/CM, los aumentos logrados con dichas funcionalizaciones representan porcentajes del 1,4 y 4,8%, respectivamente. Comignani et al. [4] explican que este efecto podría deberse a dos fenómenos que actúan en direcciones contrarias: el aumento en el tamaño de partícula y una mayor dispersión en las partículas debido a la presencia de los grupos funcionales (centros de anclaje).

Es importante señalar que en algunos catalizadores (PtRe(10)/CM, PtRe(5)/CM-HNO<sub>3</sub>, PtRe(5)/CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y PtRe(1)/CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se observan “hombros” en los picos de oxidación de CO. Estos han sido reportados por Veizaga et al. [55,57], quienes estudiaron diversas duplas metálicas y soportes. En dichos trabajos, los autores sugirieron que el pico principal podría estar relacionado con la oxidación de CO fuertemente adsorbido en los sitios de Pt. En cambio, el “hombro” se atribuyó a la oxidación de CO adsorbido en otros sitios metálicos, posiblemente modificados por los promotores presentes. Por otro lado, Ciapina et al. [72] investigaron la multiplicidad de picos en los stripping de CO observados en electrocatalizadores de Pt. Encontraron que la electrooxidación de CO es

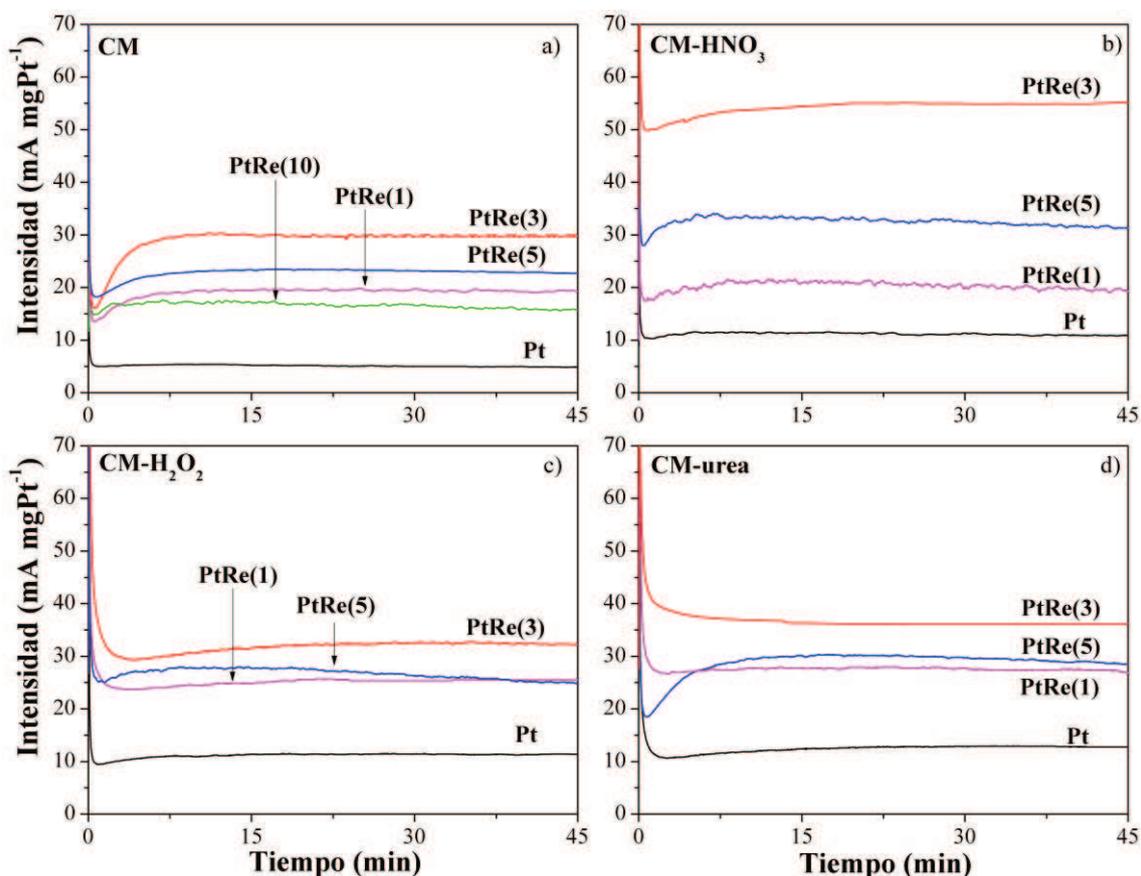
altamente sensible a cambios estructurales y condiciones experimentales. Además, en sistemas nanoparticulados, factores como el tamaño de las partículas, la difusión superficial del CO, la cristalografía de los planos superficiales, el soporte y la aglomeración de partículas cobran mayor relevancia. En estos casos, separar los efectos individuales puede resultar extremadamente difícil, ya que generalmente son consecuencia de características interdependientes de los electrocatalizadores.

Se puede observar que existe una relación entre los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica y stripping de CO. Un valor mayor de EASS está asociado con una mayor área activa disponible para que ocurran las reacciones electroquímicas. Esto puede incrementar el rendimiento electroquímico, ya que más sitios activos están expuestos a los reactivos.

#### **3.3.9. Cronoamperometría**

En las Figuras 3.15(a-d) se presentan los cronoamperogramas de los catalizadores analizados en este capítulo.

Se observa un período inicial en el que la corriente disminuye rápidamente, antes de los 2 min, seguido de una caída gradual hasta estabilizarse para algunos de los catalizadores analizados. En otros casos, el período inicial implica una caída de corriente, seguida de un leve aumento, para finalmente mantenerse constante. Estas variaciones pueden atribuirse a diferencias en las difusiones de los reactivos hacia la capa activa en el electrodo de trabajo durante las mediciones. Heerman y Tarallo [75] postularon una ecuación que modela el transiente de la corriente, teniendo en cuenta teorías existentes, y compararon las predicciones del modelo con los datos experimentales obtenidos en el caso de nucleación electroquímica controlada por difusión. Además del modelado, los autores observaron que las diferencias en la difusión se traducen en diferencias en las curvas cronoamperométricas, y notaron que la corriente disminuye más lentamente debido a la expansión más gradual de las zonas de difusión.



**Figura 3.15.** Cronoamperogramas de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre: a) CM, b) CM-HNO<sub>3</sub>, c) CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CM-urea.

En todos los casos, el catalizador bimetalico con una carga de Re igual a 3 %p/p es el que alcanza la mayor intensidad de corriente en estado estacionario. Por otro lado, los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados exhiben una mejor y más estable actividad electrocatalítica que aquellos soportados sobre CM, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica y los valores de EASS.

El catalizador con mayor intensidad de corriente en estado estacionario es el PtRe(3) soportado sobre CM-HNO<sub>3</sub> con un valor igual a 55 mA mgPt<sup>-1</sup>.

### 3.4. Mediciones en DEFC prototipo

Teniendo en cuenta los resultados de las caracterizaciones físico y electroquímicas para los catalizadores preparados sobre carbón mesoporoso funcionalizado con HNO<sub>3</sub>,

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y urea, se seleccionaron los que mostraron un mejor desempeño para ser evaluados en la celda prototipo de etanol directo.

Analizando las cargas de Re propuestas, la que presentó un mejor desempeño en la parte electrocatalítica fue la formulación con un porcentaje de Re igual a 3 %p/p (independientemente del soporte empleado). Por este motivo se evaluaron en la DEFC los cuatro catalizadores con dicha carga. También se llevaron a cabo pruebas con los catalizadores monometálicos soportados a modo comparativo. Las condiciones experimentales para realizar las mediciones en la DEFC prototipo fueron detalladas en el capítulo 2 (sección 2.5.8.4).

Es necesario recordar que, con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura en el desempeño de los catalizadores, se realizaron mediciones en la celda prototipo a 40 y 60 °C.

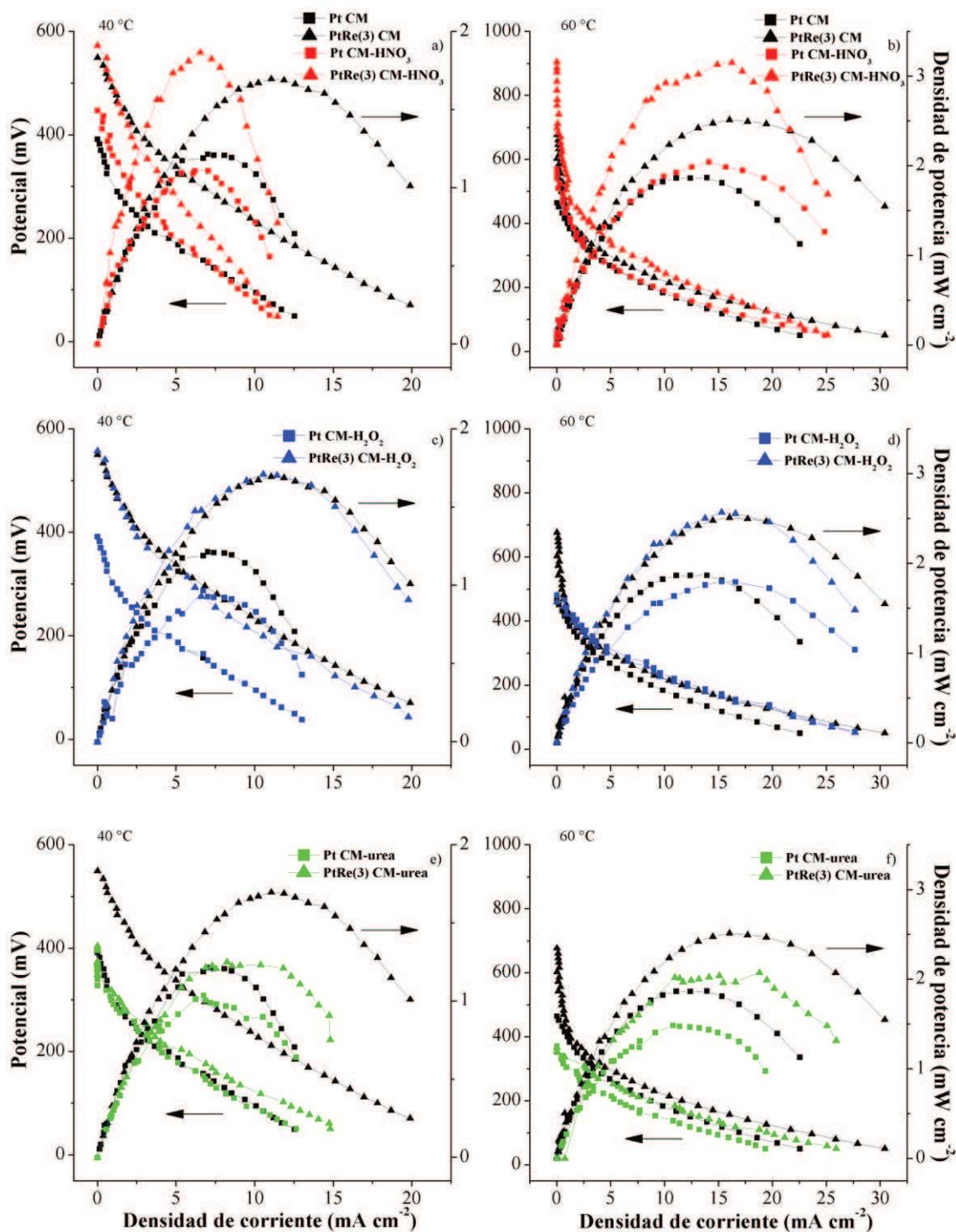
En las Figuras 3.16(a-f) se presentan las curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre CM en forma comparativa con cada una de las funcionalizaciones a las dos temperaturas de trabajo.

De manera general, las curvas de polarización pueden presentar tres zonas diferentes y las mismas se adjudican a diversos tipos de pérdidas. A bajas densidades de corriente, ocurren las pérdidas por activación, las cuales se producen como consecuencia de la lenta cinética de reacción inicial en la oxidación de etanol [52,60]. A densidades de corriente ligeramente más elevadas, se presentan pérdidas óhmicas, causadas por las resistencias producidas por los diferentes componentes de la celda. Finalmente, y como producto de una difusión deficiente de los reactivos hacia la capa catalítica, se distinguen las pérdidas por concentración.

Analizando las curvas de polarización de los catalizadores a 60 °C, se observó en todos los casos que, a bajas densidades de corriente, se produce una caída rápida en el potencial debido a las pérdidas por activación. En las mediciones a 40 °C, las caídas en el voltaje tienen un comportamiento similar, aunque en algunos casos es menos pronunciado.

A densidades de corriente un poco más elevadas, cuando la temperatura de trabajo es de 60 °C, se produce un descenso de la potencia con una pendiente suave debido a las pérdidas óhmicas. En el caso de las mediciones a 40 °C, las pérdidas óhmicas replican el comportamiento observado para sus contrapartes a 60 °C, exceptuando el catalizador

PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub>, donde la caída es más pronunciada. Las pérdidas por concentración son similares en todos los casos, exceptuando nuevamente a PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> a 40 °C.



**Figura 3.16.** Curvas de polarización y densidad de potencia de los catalizadores Pt y PtRe(3) soportados sobre CM comparados con los soportados sobre CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea evaluados a 40 (a,c,e) y 60 °C (b,d,f).

La curva de polarización del PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> a 60 °C tiene un comportamiento similar a las presentadas para los demás catalizadores analizados a esta temperatura, es decir, no presenta diferencias apreciables en las pérdidas, como si ocurre para dicho catalizador a 40 °C. Choudhary et al. [52] obtuvieron resultados similares al incrementar la temperatura de operación. Los autores atribuyeron las mejoras en el desempeño de sus catalizadores, como consecuencia del aumento de temperatura, a dos factores: *i*) una disminución de las pérdidas por activación y óhmicas; *ii*) un aumento en la cinética de la reacción de electrooxidación de etanol.

Los valores de potencial a circuito abierto (OCV, por sus siglas en inglés) se muestran en la Tabla 3.8, donde se observa claramente que los catalizadores bimetalícos alcanzan mayores valores de este parámetro en comparación con sus correspondientes monometalícos. Además, los catalizadores soportados sobre CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea presentan un valor de OCV superior al de los soportados sobre CM. Estos resultados evidencian que el agregado de Re y las funcionalizaciones de los soportes contribuyen a mejorar el desempeño de los electrocatalizadores. Lo primero se debe, como se mencionó anteriormente, a la sinergia lograda entre los metales, mientras que lo segundo puede explicarse por la presencia de los grupos funcionales superficiales y su papel durante la oxidación electrocatalítica del etanol. Asimismo, el aumento en la temperatura de trabajo también resultó en un incremento de los valores de OCV. Este efecto positivo puede explicarse mediante la ecuación de Nernst (ecuación 1.4) [76].

Por su parte, en las curvas de densidad de potencia se aprecia una mejora en el desempeño de los catalizadores bimetalícos en comparación con los monometalícos, independientemente del soporte y de la temperatura de evaluación. Los valores máximos de densidad de potencia y de corriente para cada catalizador se presentan en la Tabla 3.8. Las densidades de potencia alcanzadas por los catalizadores soportados sobre CM-HNO<sub>3</sub> son mayores que aquellas alcanzadas por sus contrapartes soportadas sobre CM. Sin embargo, los catalizadores soportados sobre CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muestran un comportamiento y valores de densidad de potencia muy similares a los obtenidos para CM. Estos resultados concuerdan con lo observado en los estudios electroquímicos realizados en la semicelda de tres electrodos, donde los valores de EASS, por ejemplo, fueron muy similares entre los catalizadores PtRe(3) soportados sobre CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM. En el caso de los catalizadores soportados sobre CM-urea, su desempeño en la celda prototipo es inferior al de aquellos soportados sobre CM. Este resultado difiere del comportamiento observado

en la celda de tres electrodos, donde los catalizadores preparados sobre CM-urea tuvieron un desempeño similar al de los soportados sobre CM- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM. Las diferencias entre los resultados obtenidos en la semicelda de tres electrodos y la celda prototipo pueden deberse a que esta última se asemeja a una situación real, en la que pueden presentarse dificultades relacionadas con la difusividad, el crossover, entre otros factores [77].

Comparando las curvas a las diferentes temperaturas se observa que la tendencia vista en las curvas de polarización y los valores de OCV se repite, es decir, la temperatura favorece el desempeño de los electrocatalizadores.

La dupla metálica PtRe para la ROE ha sido estudiada por diversos autores en los últimos veinte años. Por ejemplo, Vigier et al. [78] estudiaron el comportamiento de catalizadores Pt(25)Sn(5) y Pt(25)Re(5) soportados sobre carbón Vulcan, preparados mediante el método de impregnación convencional, en una DEFC. Las mediciones en la celda prototipo se realizaron a 90 °C y se utilizó un catalizador comercial monometálico de Pt E-TEK con fines comparativos. Los autores encontraron que la dupla PtSn mostró un desempeño muy favorable, con valores de OCV y potencia significativamente superiores a los hallados con el catalizador comercial. Los valores de OCV y potencia máxima para el catalizador Pt(25)Sn(5) fueron de 800 mV y 35 mW cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Por otro lado, el catalizador Pt(25)Re(5) mostró un pobre desempeño en la DEFC, incluso en comparación con el catalizador comercial, con valores de OCV y potencia máxima de 500 mV y 5 mW cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Este bajo desempeño en la celda prototipo resultó inconsistente con los resultados obtenidos en pruebas preliminares en una semicelda. Los autores atribuyeron este comportamiento a que el estado de oxidación del Re a circuito abierto no fue capaz de activar de forma beneficiosa la ROE, como sí ocurrió en las pruebas realizadas en semicelda con potenciales controlados.

**Tabla 3.8.** Valores de potencial a circuito abierto (OCV) y densidad de corriente y potencia máximas para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre CM, CM-HNO<sub>3</sub>, CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea a 40 y 60 °C.

Soporte	Catalizador	OCV (mV)	Densidad de corriente máxima (mA cm <sup>-2</sup> )	Densidad de potencia máxima (mW cm <sup>-2</sup> )
40 °C				
CM	Pt	392	7,3	1,2
	PtRe(3)	550	11,1	1,7
CM-HNO <sub>3</sub>	Pt	447	6,3	1,1
	PtRe(3)	573	6,5	1,9
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	392	7,2	0,9
	PtRe(3)	557	10,7	1,7
CM-urea	Pt	328	7,4	1,0
	PtRe(3)	404	9,2	1,3
60 °C				
CM	Pt	465	12,5	1,9
	PtRe(3)	677	16,2	2,5
CM-HNO <sub>3</sub>	Pt	571	14,3	2,0
	PtRe(3)	816	13,9	3,1
CM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	481	15,6	1,8
	PtRe(3)	459	15,7	2,6
CM-urea	Pt	368	11,9	1,5
	PtRe(3)	367	15,1	2,1

Más adelante, Tayal et al. [60] retomaron el estudio de la dupla PtRe, esta vez evaluando catalizadores bimetalicos de Pt(20)Re(20) y Pt(20)Sn(20), así como

trimetálicos de PtReSn, variando las relaciones de Re y Sn en estos últimos (Pt(20)Sn(10)Re(10) y Pt(20)Sn(15)Re(5)). Todos los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación convencional, utilizando carbón Vulcan como soporte. Los resultados obtenidos en las pruebas en la celda prototipo, operando a 100 °C, mostraron que el catalizador PtRe presentó un desempeño deficiente en comparación con el bimetalico de PtSn y los trimetálicos. Sin embargo, al analizar los catalizadores trimetálicos, los autores mostraron que existe una cantidad óptima de Re para la cual el comportamiento electrocatalítico mejora significativamente. En particular, el agregado de Re en el catalizador Pt(20)Sn(15)Re(5) facilitó la ruptura del enlace C-C, mientras que, para mayores cantidades de Re, se observó un efecto de bloqueo. Este comportamiento se refleja claramente al comparar los valores de potencia máxima obtenidos para cada catalizador, que fueron de 10, 20 y 30 mW cm<sup>-2</sup> para Pt(20)Re(20), Pt(20)Sn(10)Re(10) y Pt(20)Sn(15)Re(5), respectivamente. Por otro lado, Choudhary et al. [52] estudiaron el comportamiento en una DEFC de catalizadores bimetalicos de Pt(20)Re(20) y Pt(25)Ru(15), así como trimetálicos de PtRuRe, variando en estos últimos las relaciones entre los tres metales (Pt(15)Ru(10)Re(15), Pt(20)Ru(10)Re(10) y Pt(20)Ru(15)Re(5)). Los catalizadores fueron preparados utilizando el método del polirol modificado, con nanotubos de carbón de pared múltiple funcionalizados con una solución de ácidos sulfúrico y nítrico como soporte. Los resultados obtenidos para el catalizador Pt(20)Re(20) (a una temperatura de 30 °C) no difieren de los reportados previamente, donde el valor de OCV es cercano a 500 mV y la máxima potencia obtenida es aproximadamente 5 mW cm<sup>-2</sup>. Al igual que en el trabajo de Tayal et al. [60], los autores observaron que al incorporar pequeñas cantidades de Re en los catalizadores trimetálicos, el desempeño para la ROE mejora sustancialmente. En este trabajo, se reportó que el mejor comportamiento electroquímico correspondió al catalizador Pt(20)Ru(10)Re(10), con un valor de OCV de aproximadamente 710 mV y una potencia máxima cercana a 10 mW cm<sup>-2</sup>.

Lo hallado en los trabajos mencionados anteriormente coincide con los resultados de las pruebas con la celda prototipo durante este trabajo de Tesis. Pequeñas cantidades de Re favorecen la ruptura del enlace C-C durante la electrooxidación del etanol. Sin embargo, si se emplea una cantidad superior a la óptima, se produce un bloqueo que perjudica el desempeño en la ROE. Por otro lado, si la cantidad de Re es inferior a la requerida, no se logra el efecto sinérgico necesario.

Es importante señalar que el comportamiento electroquímico observado en la semicelda de tres electrodos no necesariamente se replica en los dispositivos a escala banco o prototipo. Esto se debe a que las condiciones en estos últimos dispositivos son más cercanos a la realidad y, por tanto, se presentan fenómenos como el *crossover* de combustible, permeación de gases, dificultades en el transporte de los reactivos y del agua, entre otros [77], que pueden provocar una disminución en el desempeño de la celda.

#### 3.5. Conclusiones

En este capítulo se preparó carbón mesoporoso mediante el método de *soft template*, utilizando una resina de resorcinol-formaldehído y PDADMAC como agente estructurante. Además, el soporte se funcionalizó con tres agentes: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y urea. Todos los soportes fueron caracterizados mediante mediciones de conductividad eléctrica, fisisorción de N<sub>2</sub>, termogravimetría, difracción de rayos X, y desorción y reducción a temperatura programada.

A continuación, con los soportes preparados, se sintetizaron catalizadores mono y bimetalicos de Pt y PtRe utilizando el método de poliol. La carga nominal de Pt fue del 20 %p/p para todos los catalizadores, mientras que las cargas nominales de Re fueron 1, 3, 5 y 10 %p/p. Estos catalizadores se caracterizaron físico y electroquímicamente mediante quimisorción de H<sub>2</sub>, reacción de hidrogenación de benceno, reducción a temperatura programada, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. Finalmente, los catalizadores que presentaron los mejores desempeños en la semicelda de tres electrodos fueron seleccionados para ser evaluados en una DEFC prototipo.

Las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados de la caracterización tanto de los soportes como de los catalizadores son las siguientes:

- Las funcionalizaciones introdujeron modificaciones en la estructura del carbón, dando como resultado la creación de nanoventanas en el caso de CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y

- CM-urea, y la destrucción de las paredes de los poros en el caso de CM-HNO<sub>3</sub>.
- La funcionalización de los soportes afectó la conductividad eléctrica, reduciéndola en comparación con el valor obtenido para el carbón mesoporoso. No obstante, según la bibliografía, una alta conductividad eléctrica no es un requisito indispensable ni un factor decisivo para alcanzar un buen rendimiento electrocatalítico.
  - Se verificó la incorporación de grupos funcionales en los tratamientos de funcionalización con los agentes químicos utilizados (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y urea) mediante TGA, RTP y DTP.
  - La técnica utilizada para la preparación de los electrocatalizadores (método de polirol) resultó en la deposición y reducción de la mayor parte del Pt y una reducción parcial del Re, como se evidenció de manera superficial en XPS.
  - A través de quimisorción de H<sub>2</sub> y reacción test de hidrogenación de benceno, se observó una sinergia entre los metales utilizados (Pt y Re), y se determinó la existencia de una cantidad óptima de Re. Sin embargo, no se puede asegurar que el Re se introduce en la red cristalina del Pt, ya que sus radios atómicos son muy similares y los resultados de parámetro de red obtenidos mediante DRX no fueron concluyentes.
  - Los diámetros de cristalita y de partícula obtenidos para los catalizadores mono y bimetalicos mediante DRX y TEM, respectivamente, evidenciaron que las funcionalizaciones de los soportes no afectaron significativamente su tamaño.
  - El desempeño electrocatalítico, evaluado mediante voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría, evidenció una sinergia entre los metales utilizados, así como la existencia de una carga de Re óptima. Además, los catalizadores preparados sobre los soportes funcionalizados mostraron un mejor desempeño en comparación con aquellos soportados sobre CM. La presencia de los grupos funcionales generó interacciones electrónicas entre los metales y los diferentes soportes, disminuyendo de esta forma la fuerza de adsorción de venenos. A su vez, facilitó la formación y adsorción de intermediarios oxidados provenientes del agua, los cuales favorecen la reacción de oxidación del alcohol.
  - En cuanto a los resultados en la celda prototipo, las tendencias observadas en

la semicelda de tres electrodos se mantuvieron para la mayoría de los soportes, excepto para CM-urea. Aunque se obtuvieron resultados prometedores en este último dispositivo, los desempeños observados en condiciones cercanas a las reales no fueron tan promisorios en comparación con otras duplas metálicas como PtRu o PtSn. Sin embargo, los resultados obtenidos para los catalizadores bimetalicos coinciden con lo hallado en bibliografía para la dupla metálica PtRe. Las diferencias entre los comportamientos en la semicelda de tres electrodos y la celda prototipo podrían deberse a diversas cuestiones asociadas al uso de la DEFC, como el *crossover* de combustible o comburente, la dificultad en el transporte de reactivos o productos, entre otros factores.

Teniendo en cuenta las caracterizaciones realizadas, el análisis de los resultados llevado a cabo para los soportes y catalizadores preparados, así como las conclusiones previamente mencionadas, se evidenció claramente que la carga óptima de Re es aquella igual a 3 %p/p. Además, entre los diversos soportes evaluados, el que mostró una notable mejora electrocatalítica para los catalizadores preparados fue el CM-HNO<sub>3</sub>.

#### 3.6. Referencias

- [1] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Advanced Materials* 15 (2003) 101–114.
- [2] S. Pérez-Rodríguez, D. Torres, M.J. Lázaro, *Powder Technology* 340 (2018) 380–388.
- [3] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, A.B. Garcia, I. Caméan, M.J. Lazaro, *Electrochimica Acta* 102 (2013) 19–27.
- [4] V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24785–24796.
- [5] J. Polonský, I.M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C.B. Prag, J.E.T. Andersen, N.J. Bjerrum, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2173–2181.
- [6] P. Mazúr, J. Polonský, M. Paidar, K. Bouzek, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 12081–12088.

- [7] A. V. Nikiforov, A.L. Tomás García, I.M. Petrushina, E. Christensen, N.J. Bjerrum, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5797–5805.
- [8] A.E. Stoyanova, E.D. Lefterova, V.I. Nikolova, P.T. Hiev, I.D. Dragieva, E.P. Slavcheva, *Bulgarian Chemical Communications* 42 (2010) 167–173.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- [10] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, *Carbon* 43 (2005) 3132–3143.
- [11] A. Boyano, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 623–633.
- [12] E. Aryee, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Topics in Catalysis* 57 (2013) 796–805.
- [13] S. Utsuini, J. Miyawaki, H. Tanaka, Y. Hattori, T. Itoi, N. Ichikuni, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14319–14324.
- [14] G. Pagona, G. Mountrichas, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, *International Journal of Nanotechnology* 6 (2009) 176–195.
- [15] M. Takaoka, H. Yokokawa, N. Takeda, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 179–186.
- [16] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir* 16 (2000) 1980–1986.
- [17] Z. Li, S. Dai, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1717–1721.
- [18] Y. Peng, H. Liu, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 6483–6488.
- [19] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, C.A. Barbero, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 362 (2010) 28–32.
- [20] S. Francis, L. Varshney, S. Sabharwal, *European Polymer Journal* 43 (2007) 2525–2531.
- [21] S.C. Rodrigues, R. Whitley, A. Mendes, *Journal of Membrane Science* 459 (2014) 207–216.
- [22] M. Carmo, M. Linardi, J.G.R. Poco, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 132–138.

- [23] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9193–9198.
- [24] D.S. Ahmed, A.J. Haider, M.R. Mohammad, *Energy Procedia* 36 (2013) 1111–1118.
- [25] L.O.L. Gontijo, M.N.B. Junior, D. Santos de Sá, S. Letichevsky, M.J. Pedrozo-Peñañiel, R.Q. Aucélio, I.S. Bott, H. Diniz Lopes Alves, B. Fragneaud, I. Oliveira Maciel, A. Linhares Rossi, L. Savio, G. Carraro, D. Anja, F. Lazaro Freire, G. Khosrow, S. Paciornik, O. Ginoble Pandoli, *Carbon* 213 (2023).
- [26] T. ZHENG, J.R. DAHN, in: *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Elsevier Science Ltd, (1999), pp. 341–387.
- [27] C. Yang, S. Yang, H. Fan, Y. Wang, J. Shangguan, *Journal of Colloid and Interface Science* 555 (2019) 548–557.
- [28] J.M. Calo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea, *Carbon* 35 (1997) 543–554.
- [29] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16869–16878.
- [30] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F22–F31.
- [31] A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 29–42.
- [32] Z. Xianglan, D. Shengfu, L. Qiong, Z. Yan, C. Lei, *Mining Science and Technology* 21 (2011) 181–184.
- [33] D. Tiwari, H. Bhunia, P.K. Bajpai, *RSC Advances* 6 (2016) 111842–111855.
- [34] H. Chen, F. Sun, J. Wang, W. Li, W. Qiao, L. Ling, D. Long, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 8318–8328.
- [35] B. Liu, M. Liu, L. Tian, F. Guo, Y. Xia, T. Wang, W. Hu, R. Guan, *Applied Surface Science* 540 (2021) 148411.
- [36] L. Pastor-Pérez, A. Sepúlveda-Escribano, *Fuel* 194 (2017) 222–228.
- [37] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.M. de Lecea, *Carbon* 31 (1993) 895–902.

- [38] M.F. Azcoaga Chort, J.P. Stassi, S.R. de Miguel, N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, *ChemPlusChem* 88 (2023) e202300089.
- [39] H. Kitamura, M. Sekido, H. Takeuchi, M. Ohno, *Carbon* 49 (2011) 3851–3856.
- [40] B. Xiao, J.P. Boudou, K.M. Thomas, *Langmuir* 21 (2005) 3400–3409.
- [41] H.C. Yao, M. Shelef, *Journal of Catalysis* 44 (1976) 392–403.
- [42] K. Baranowska, J. Okal, *Catalysis Letters* 146 (2016) 72–81.
- [43] S.T. Thompson, H.H. Lamb, *ACS Catalysis* 6 (2016) 7438–7447.
- [44] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, *Journal of Catalysis* 85 (1984) 8–15.
- [45] D.A. Simonetti, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 298–306.
- [46] N.S. Veizaga, Tesis de Doctorado: DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DMFC, Universidad Nacional del Litoral, (2014).
- [47] D. Poondi, M.A. Vannice, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 742–751.
- [48] E. Antolini, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 1–12.
- [49] P. Waszczuk, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R.I. Masel, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3637–3652.
- [50] S.L. Gojković, T.R. Vidaković, D.R. Durović, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3607–3614.
- [51] Z. Liu, S. Kang, M. Shamsuzzoha, D.E. Nikles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 4266–4272.
- [52] A.K. Choudhary, H. Pramanik, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 13300–13321.
- [53] E. Drzymała, G. Gruzeł, J. Depciuch, M. Pawlyta, M. Donten, M. Parlinska-Wojtan, *Nano Research* 13 (2020) 832–842.
- [54] A. Ciftci, D.A.J.M. Ligthart, A.O. Sen, A.J.F. Van Hoof, H. Friedrich, E.J.M. Hensen, *Journal of Catalysis* 311 (2014) 88–101.
- [55] N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, T.A. Rocha, M. Bruno, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, E.R. Gonzalez, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F243–F249.

- [56] M. Felischak, T. Wolff, L.A. Perea, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Catalysis* 12 (2022) 1–18.
- [57] N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, M. Bruno, S.R. de Miguel, *Electrocatalysis* 10 (2018) 125–133.
- [58] V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F1524–F1533.
- [59] P. Wang, Y. Wen, S. Yin, N. Wang, P.K. Shen, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24689–24696.
- [60] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597–4605.
- [61] P. Hernández-Fernández, M. Montiel, P. Ocón, J.L.G. de la Fuente, S. García-Rodríguez, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 343–352.
- [62] A.K. Choudhary, H. Pramanik, *Korean Journal of Chemical Engineering* 36 (2019) 1688–1707.
- [63] [www.nist.gov/national-institute-standards-and-technology](http://www.nist.gov/national-institute-standards-and-technology), (2024).
- [64] N.S. Veizaga, G. Mendow, A.F. Quintero-Jaime, Á. Berenguer-Murcia, S. de Miguel, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Materials Chemistry and Physics* 275 (2022) 125282.
- [65] A.S.Y. Chan, G.K. Wertheim, H. Wang, M.D. Ulrich, J.E. Rowe, T.E. Madey, *Physical Review B* 72 (2005) 035442.
- [66] M. Carmo, M. Brandalise, A. Oliveira Neto, E.V. Spinacé, A.D. Taylor, M. Linardi, J.G. Rocha Poço, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 14659–14667.
- [67] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 718–722.
- [68] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *ChemCatChem* 2 (2010) 182–189.
- [69] X. Lu, W.L. Yim, B.H.R. Suryanto, C. Zhao, *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015) 2901–2907.
- [70] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5606–

5613.

- [71] E.G. Ciapina, E.R. Gonzalez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626 (2009) 130–142.
- [72] E.G. Ciapina, S.F. Santos, E.R. Gonzalez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 815 (2018) 47–60.
- [73] M. Priya, B. Muthukumaran, *RSC Advances* 14 (2024) 9646–9655.
- [74] G. Wu, R. Swaidan, D. Li, N. Li, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7622–7629.
- [75] L. Heerman, A. Tarallo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 470 (1999) 70–76.
- [76] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, (2003).
- [77] F. Barbir, in: *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 1st ed., (2005), pp. 73–113.
- [78] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 439–446.

**CAPÍTULO 4.**  
***CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE***  
***CÁSCARA DE ARROZ.***



*Calandria*



#### 4.1. Introducción

Como se mencionó anteriormente, existen diversas biomásas promisorias que pueden utilizarse como precursores en la síntesis de carbón activado y, además, existen diferentes vías de preparación para obtener estos materiales.

En esta Tesis se empleó el método hidrotermal incorporando ácido fosfórico como agente químico en el autoclave, con una posterior carbonización en flujo de  $N_2$ . Se seleccionó al  $H_3PO_4$  por su menor impacto medioambiental, baja toxicidad y temperaturas de trabajo más adecuadas en comparación con otros agentes como KOH, NaOH o  $ZnCl_2$  [1,2]. Además, su uso en el método hidrotermal presenta las siguientes ventajas [1,3–5]:

- *Eficiencia en la modificación y estabilidad estructural.* Permite la creación de una estructura con micro y mesoporosidad, generando un aumento en la superficie específica de la muestra y una mejora en su estabilidad, gracias a la creación de puentes de fosfato y polifosfato con la estructura del carbón.
- *Condiciones suaves de reacción.* Se lleva a cabo a temperaturas moderadas y bajo condiciones acuosas, lo cual es menos agresivo y reduce la degradación térmica de la biomasa.
- *Sostenibilidad y bajo impacto ambiental.* Al ser un proceso basado en agua, es más amigable con el medio ambiente. Además, como se mencionó anteriormente, el  $H_3PO_4$  es menos perjudicial comparado con otros agentes activantes. A su vez, durante el lavado posterior, es posible recuperarlo, permitiendo su reutilización en futuros procesos.

Posteriormente, el carbón activado obtenido mediante el método hidrotermal (CAH) se funcionalizó utilizando tres agentes químicos:  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  y urea.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los soportes y, posteriormente, los obtenidos para los catalizadores mono y bimetálicos.

## 4.2. Caracterización del soporte

La cáscara de arroz virgen (CAV), el carbón activado y los soportes funcionalizados se caracterizaron mediante análisis elemental (determinación del contenido de C, H, O y N), análisis proximal (determinación del contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo), fluorescencia de rayos X, determinación de conductividad eléctrica, fisisorción de N<sub>2</sub>, termogravimetría y análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, desorción a temperatura programada y reducción a temperatura programada.

### 4.2.1. Análisis elemental: determinación del contenido de C, H, O y N

El análisis elemental de los residuos de biomasa se utiliza para determinar los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, que son útiles para evaluar la viabilidad de un material como precursor de carbono. Los resultados correspondientes a la cáscara de arroz virgen y al carbón activado obtenido mediante el método hidrotermal se presentan en la Tabla 4.1. La CAV tiene aproximadamente un 40 % de contenido de carbono, lo que permite utilizar este material como soporte carbonoso [5].

**Tabla 4.1.** Valores de contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno (%p/p, en base seca) de CAV y CAH.

Soporte	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
CAV	39,2	4,4	32,9	0,3
CAH	38,7	1,7	8,1	0,5

### 4.2.2. Análisis proximal: determinación de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo de la CAV y el CAH.

La CAV contiene una gran cantidad de compuestos volátiles y humedad, mientras

que en el caso del CAH se observa una notable disminución del contenido de volátiles. A su vez, el porcentaje de carbón fijo se incrementó a más del doble luego del tratamiento hidrotermal, lo que concuerda con los resultados obtenidos por autores como Quesada-Plata et al. [5].

**Tabla 4.2.** Valores de contenido de humedad (%p/p), volátiles, cenizas y carbón fijo (%p/p, en base seca) de CAV y CAH.

Soporte	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbón fijo
CAV	8,6	60,9	23,2	15,9
CAH	5,2	12,7	51,0	36,3

#### 4.2.3. Fluorescencia de rayos X

Las cenizas obtenidas para la CAV fueron analizadas mediante esta técnica y se determinó el contenido de las mismas. El análisis mostró que el 94,9 % de las mencionadas cenizas corresponde a SiO<sub>2</sub>, mientras que compuestos como K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, CaO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO se encuentran en proporciones menores. Por lo tanto, se estima que aproximadamente el 22 % de la CAV está compuesta por SiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.4. Conductividad eléctrica

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de conductividad medida ( $\sigma$ ), parámetro para la corrección por densificación ( $\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ ) y conductividad corregida por densificación ( $\sigma_{corr}$ ) para los soportes analizados en este capítulo.

Los soportes funcionalizados presentan valores de  $\sigma_{corr}$  notablemente inferiores al obtenido para el CAH, con reducciones entre 1 y 3 órdenes de magnitud. Este hallazgo concuerda con lo reportado en la bibliografía, donde se atribuye este resultado a la presencia de grupos funcionales oxigenados que modifican la estructura sp<sup>2</sup> del carbono. Los materiales con mayor contenido de carbono grafitico tienen una estructura ordenada que favorece el movimiento de electrones. Sin embargo, si el carbón sufre procesos que

interrumpen esa estructura (como activación química o física), se genera desorden en la red cristalina, reduciendo la movilidad de los electrones y, por ende, la conductividad [6,7].

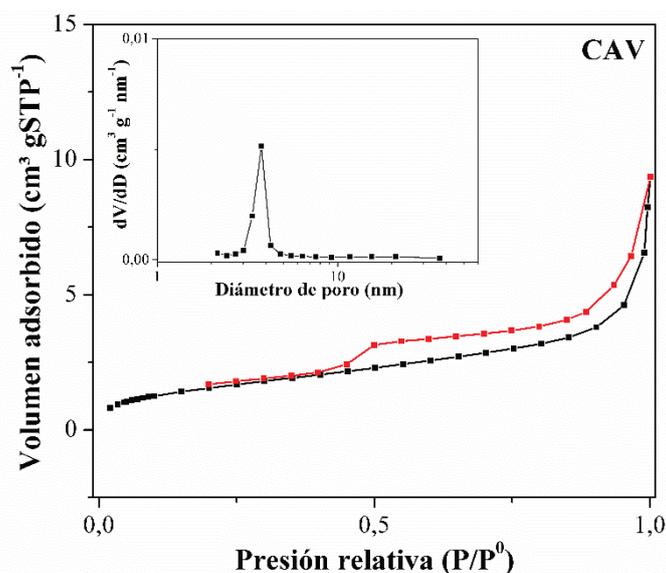
**Tabla 4.3.** Valores de conductividad medida ( $\sigma$ ), parámetro para la corrección por densificación ( $\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ ) y conductividad corregida por densificación ( $\sigma_{corr}$ ) de los soportes CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

Soporte	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ (-)	$\sigma_{corr}$ (S cm <sup>-1</sup> )
CAH	$2,5 \times 10^{-4}$	0,744	$3,9 \times 10^{-4}$
CAH-HNO <sub>3</sub>	$5,4 \times 10^{-6}$	0,763	$8,2 \times 10^{-6}$
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$8,7 \times 10^{-7}$	0,960	$9,0 \times 10^{-7}$
CAH-urea	$2,7 \times 10^{-5}$	0,601	$5,7 \times 10^{-5}$

Al comparar los valores de  $\sigma_{corr}$  obtenidos para carbón mesoporoso con los de CAH y sus funcionalizaciones, se observa una diferencia significativa en los órdenes de magnitud. Estas diferencias pueden atribuirse a diversos factores, como el método de síntesis del soporte o la composición de la biomasa que se utiliza como materia prima. En su trabajo, Adinaveen et al. [8] investigaron diferentes biomásas como precursores de carbones activados y su conductividad eléctrica. Entre las materias primas estudiadas se encontraban bagazo de caña de azúcar, paja de arroz, residuos de periódicos y tela de algodón. Para la síntesis de los carbones activados se utilizó un método de tres pasos (pretratamiento térmico, activación química, y activación física). Los autores observaron que el carbón activado derivado de la tela de algodón presentó el mayor valor de conductividad eléctrica, atribuyéndolo a su matriz de carbono y a una mayor estructura grafitica. En esta Tesis, se sabe que el carbón mesoporoso presenta una matriz carbonosa más “pura” que la lograda con el carbón activado obtenido a partir de cáscara de arroz (que contiene un 22% de SiO<sub>2</sub> en su estructura). Esta diferencia en la composición podría explicar las variaciones observadas en la conductividad eléctrica.

#### 4.2.5. Determinación de propiedades texturales

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la cáscara de arroz virgen, el carbón activado obtenido mediante el tratamiento hidrotermal y todas sus funcionalizaciones. Los valores de superficie específica, volumen total de poros, volumen de microporos y diámetro medio de poro se encuentran resumidos en la Tabla 4.4.

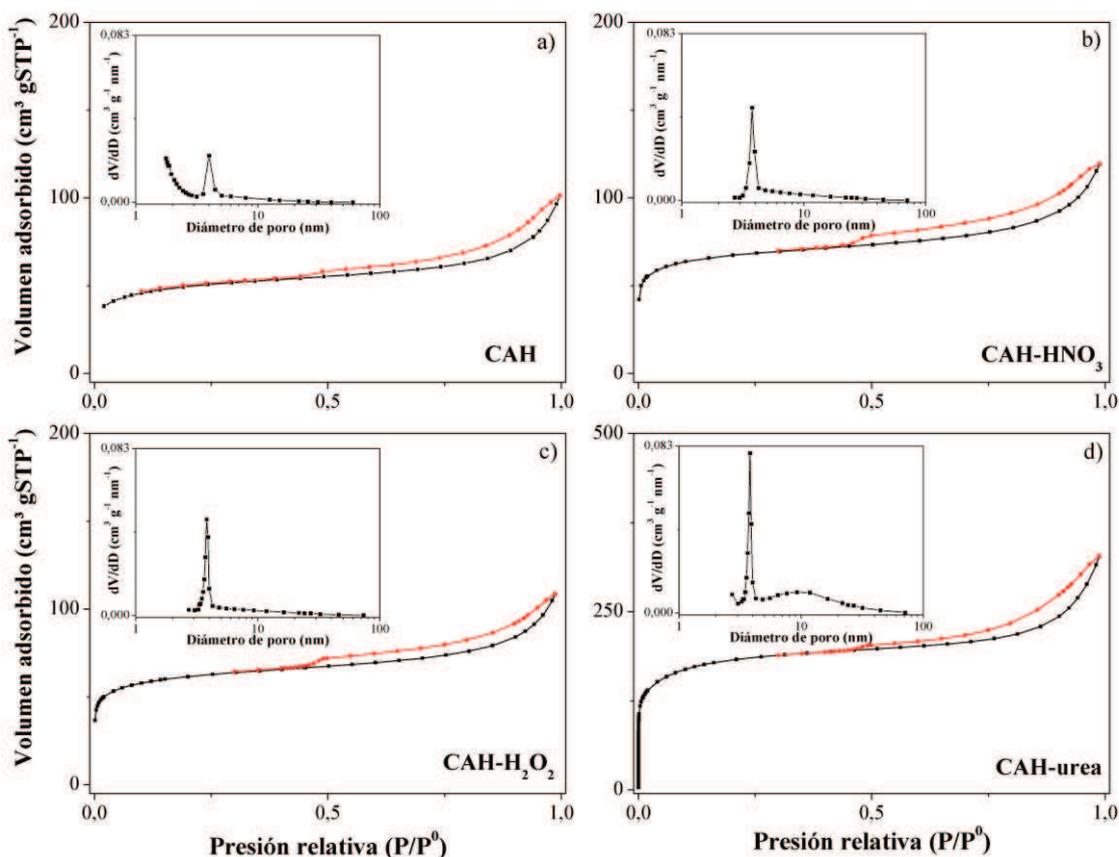


**Figura 4.1.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poros (insertada) de la cáscara de arroz virgen.

El análisis comparativo de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para la CAV, el CAH y sus funcionalizaciones revela que todas presentan un comportamiento mixto: a bajas P/P<sup>0</sup> se asemejan a isothermas de tipo I, mientras que a P/P<sup>0</sup> moderadas a isothermas de tipo II. Además, poseen un bucle de histéresis del tipo H4 [9]. Como se mencionó en el capítulo 3, las isothermas de tipo I son características de materiales con micro y mesoporosidad, mientras que las de tipo II corresponden a materiales no porosos o macroporosos. A su vez, como se trata de un material carbonoso cuyas isothermas coexisten con un bucle de histéresis del tipo H4, se asocia con la presencia de micro y mesoporosidad [9].

El valor de S<sub>BET</sub> para el CAH (158 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) muestra un aumento significativo en comparación con el obtenido para la CAV (6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Este incremento se debe al

tratamiento hidrotérmal aplicado, en el cual el ácido fosfórico, utilizado como agente activador, junto con la temperatura, modifica la estructura de los poros, generando así un aumento en la superficie específica [10,11]. Diferentes autores han atribuido este aumento en la superficie específica al efecto del ácido fosfórico y su posterior lavado con agua destilada. Este procedimiento conduce a la apertura de los poros cerrados a través de *i)* la remoción del carbón “desordenado” o materia residual a bajas temperaturas [12,13], y *ii)* la eliminación de fosfatos solubles formados por la reacción del  $H_3PO_4$  con la sílice presente en la cáscara de arroz virgen [14].



**Figura 4.2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de tamaño de poros (insertada) de los soportes: a) CAH, b) CAH- $HNO_3$ , c) CAH- $H_2O_2$  y d) CAH-urea.

Al analizar los valores de superficie específica y volumen total de poros de los soportes CAH- $HNO_3$  y CAH- $H_2O_2$ , se observa que los tratamientos provocaron un leve aumento en ambos parámetros. En el caso de CAH-urea, los valores de  $S_{BET}$  y  $V_{Poros}$  obtenidos ( $695 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,505 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) son significativamente superiores

a los del CAH ( $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,157 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente). Diversos autores atribuyeron este incremento en la superficie específica y en el volumen de poros a la creación de “nanoventanas” como producto de la funcionalización [15–17]. Estas permiten acceder a los poros internos del soporte carbonoso, dando como resultado un aumento en la superficie específica [15,16].

Comparando los valores de  $S_{\text{BET}}$  obtenidos para los soportes funcionalizados en este capítulo y en el correspondiente al carbón mesoporoso, se observa que los tratamientos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y urea presentan tendencias similares. Tanto en CM como en CAH, la funcionalización con estos agentes químicos genera un incremento en los valores de  $S_{\text{BET}}$  respecto a los soportes sin tratar. En contraste, la funcionalización con  $\text{HNO}_3$  exhibe efectos opuestos: en CM, el valor de  $S_{\text{BET}}$  disminuye tras el tratamiento químico, mientras que en CAH aumenta. Estas diferencias podrían atribuirse a las particularidades estructurales de cada material y a la interacción específica con los agentes funcionalizantes.

**Tabla 4.4.** Valores de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen total de poros ( $V_{\text{Poros}}$ ), volumen de microporos ( $V_{\text{microP}}$ ) y diámetro medio de poro ( $\bar{d}$ ) para CAV, CAH, CAH- $\text{HNO}_3$ , CAH- $\text{H}_2\text{O}_2$  y CAH-urea.

Soporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{Poros}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{microP}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$\bar{d}$ (nm)
CAV	6	0,014	n.d.	9,6
CAH	158	0,157	0,061	4,0
CAH- $\text{HNO}_3$	253	0,182	0,069	3,0
CAH- $\text{H}_2\text{O}_2$	229	0,158	0,060	3,0
CAH-urea	695	0,505	0,172	3,2

n.d.: no disponible.

En las distribuciones de tamaño de poro mostradas en la Figura 4.2, se observa que los soportes poseen micro, meso y macroporos en sus estructuras. Los valores de

volumen de microporos para cada soporte se detallan en la Tabla 4.4, notándose pequeñas variaciones entre el CAH y los soportes CAH-HNO<sub>3</sub> y CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sin embargo, el volumen de microporos para CAH-urea muestra un incremento significativo en comparación con el soporte sin funcionalizar. Estas variaciones en los valores de  $V_{\text{microP}}$  de los soportes funcionalizados, en relación con CAH, coinciden con lo observado para  $S_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{TP}}$ . Como se mencionó anteriormente en la sección 3.2.2 del capítulo de carbón mesoporoso, diversos estudios han reportado tendencias similares a las observadas en este análisis [17–20].

Se observa que el CAH tiene un diámetro medio de poro que es aproximadamente la mitad del de la cáscara de arroz virgen. Este comportamiento es consistente por lo reportado por Rodriguez et al. [2] y Mohammad et al. [14]. Los primeros autores sintetizaron carbón activado a partir de cáscara de arroz mediante el método hidrotérmal con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, obteniendo un diámetro medio de poro aproximadamente un 50% menor que el reportado para la cáscara de arroz virgen. De manera similar, Mohammad et al. emplearon activación térmica y química utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para obtener carbón activado a partir de cáscara de arroz, observando una reducción similar en el diámetro medio de poro.

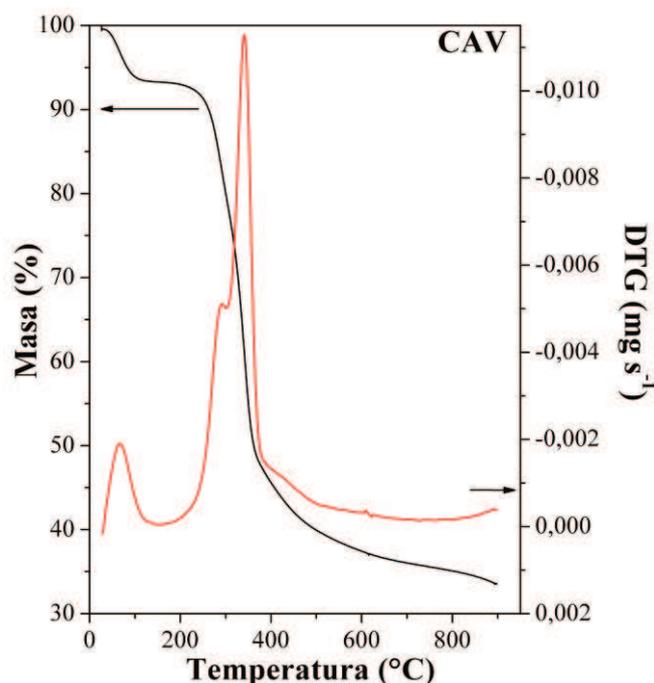
Por otro lado, los carbones funcionalizados presentan variaciones de hasta un 25% en el diámetro medio de poro en comparación con el CAH. Este resultado coincide con lo observado para el carbón mesoporoso y con los hallazgos de Takaoka et al. [20].

#### 4.2.6. Termogravimetría y análisis térmico diferencial

Según bibliografía existen tres etapas de pérdida de masa para los carbones activados [21]. Dichas etapas o instancias se dan a: a) 30-165 °C, relacionada a la evaporación de agua [22]; b) 165-700 °C; y c) 700-900 °C, donde estas dos últimas son atribuidas a la gasificación de materiales orgánicos volátiles y descomposición de lignina y estructuras similares [12,23].

Los análisis de TGA y DTG realizados para la CAV y el CAH muestran que la CAV perdió un valor cercano al 70 % de su masa al final del termograma (Figura 4.3), mientras que el CAH sólo perdió cerca del 20 % (Figura 4.4a). Estas pérdidas de masa

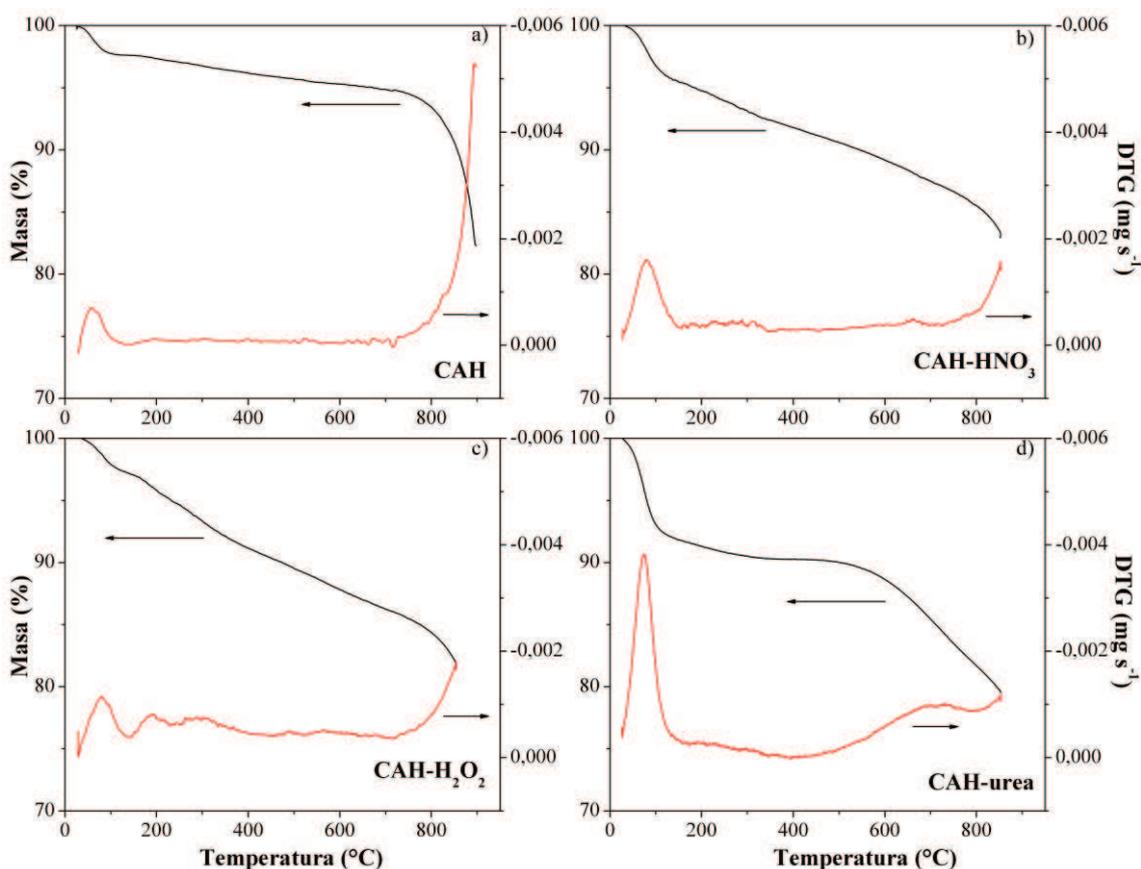
son consistentes con los valores obtenidos en las determinaciones de humedad y volátiles. En el caso de la CAV, los porcentajes de volátiles y humedad son del 60,9 y 8,6%, respectivamente, lo que coincide con la pérdida de masa total observada al final del TGA. Por otra parte, el porcentaje de volátiles hallado para el CAH es del 12,7% y el de humedad de 5,2% lo que concuerda, también, con la pérdida final de masa registrada en el termograma.



**Figura 4.3.** Curvas de TGA y DTG de la cáscara de arroz virgen.

Las curvas del análisis termogravimétrico de CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea (Figuras 4.4(a-d)) muestran una disminución en el porcentaje de masa en el rango de 25 a 150 °C, atribuida a la eliminación de agua contenida en las muestras. Cabe destacar que estas pérdidas, análogamente a lo observado para el carbón mesoporoso, son más pronunciadas en los soportes funcionalizados. En este caso, las pérdidas para CAH representan un 2,5%, mientras que para CAH-HNO<sub>3</sub> y CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanzan un 5% aproximadamente y para CAH-urea alrededor de 10%. Estos resultados observados en las curvas de TGA están correlacionados con los picos detectados en las curvas de DTG, donde se observa un aumento en la intensidad de los picos en el rango de temperatura mencionado para los soportes funcionalizados. Este hecho se da por la diferencia en la afinidad de ciertos grupos funcionales y el agua, como explicaron Li et al. [24] en su

trabajo y como se menciona en el capítulo 3 de esta Tesis.



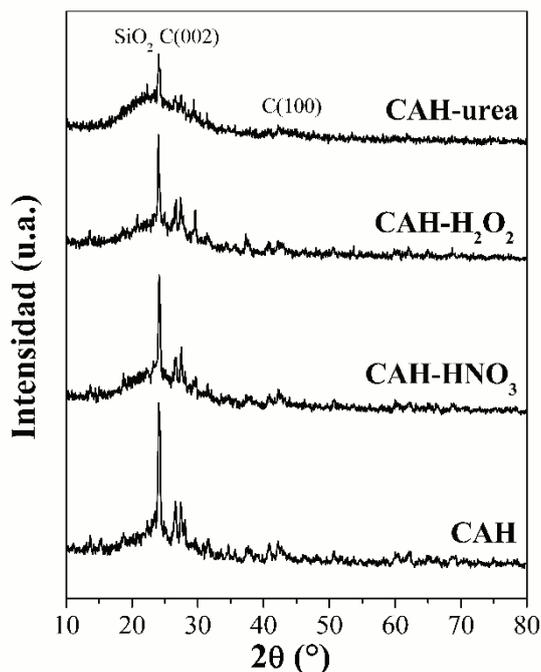
**Figura 4.4.** Curvas de TGA y DTG de los soportes: a) CAH, b) CAH-HNO<sub>3</sub>, c) CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CAH-urea.

En el rango de 150-850 °C los grupos funcionales sufren pirolisis, lo que evidencia su unión covalente con la superficie [24,25]. En ese rango de temperatura, los comportamientos de los soportes difieren entre sí, lo cual se observa en las curvas de TGA y DTG que se muestran en las Figuras 4.4(b-d).

#### 4.2.7. Difracción de rayos X

Los difractogramas de los soportes analizados en este capítulo se presentan en la Figura 4.5. Como puede apreciarse, los materiales presentan picos a 23,5° correspondientes al carbono grafítico C(002) [26–28]. En comparación con lo observado para el carbón mesoporoso, los picos de carbono grafítico son menos intensos en los

soportes CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea. En la zona de los 43°, correspondiente a carbón turbostrático (100) [26,29], las señales son muy bajas. Este resultado concuerda con lo hallado por Rong et al. [30], quienes sintetizaron carbón activado a partir de cáscara de arroz. En el difractograma del carbón activado presentado por los autores, se observó una señal baja para el C(100), como ocurre en esta Tesis.



**Figura 4.5.** Difractogramas de los soportes CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

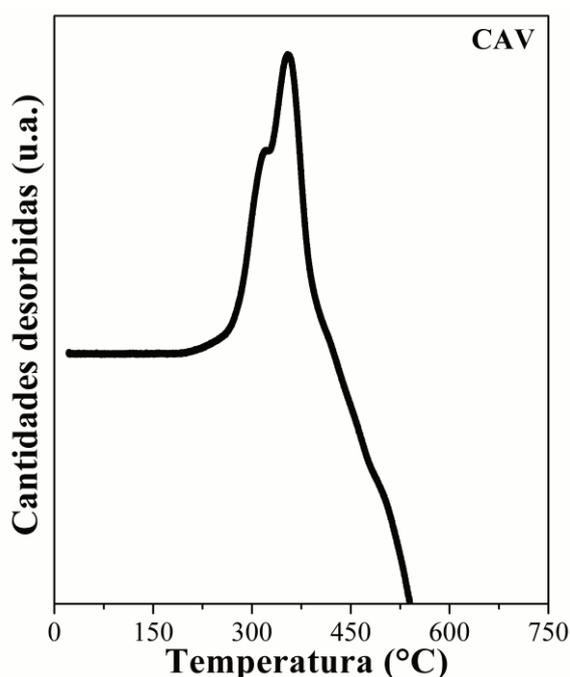
Por otro lado, cercana a la señal de C(002), se observa el pico característico de SiO<sub>2</sub> (22,2°) [10], lo que provoca el solapamiento de ambas señales [31]. Cabe destacar que, en esta Tesis, el SiO<sub>2</sub> no fue extraído del carbón activado obtenido mediante el método hidrotermal.

Los difractogramas de los soportes funcionalizados son similares al del CAH, lo que concuerda con lo reportado por Chen et al. [32]. En su estudio, compararon los difractogramas de nanotubos de carbón funcionalizados con agentes químicos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y KMnO<sub>4</sub>, observando que eran muy similares. Por ello, concluyeron que la funcionalización no altera la estructura del bulk de los nanotubos de carbón.

#### 4.2.8. Desorción a temperatura programada

En la Figura 4.6 se observa el perfil de DTP de la cáscara de arroz virgen, mientras que en la Figura 4.7 se presentan los perfiles de CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

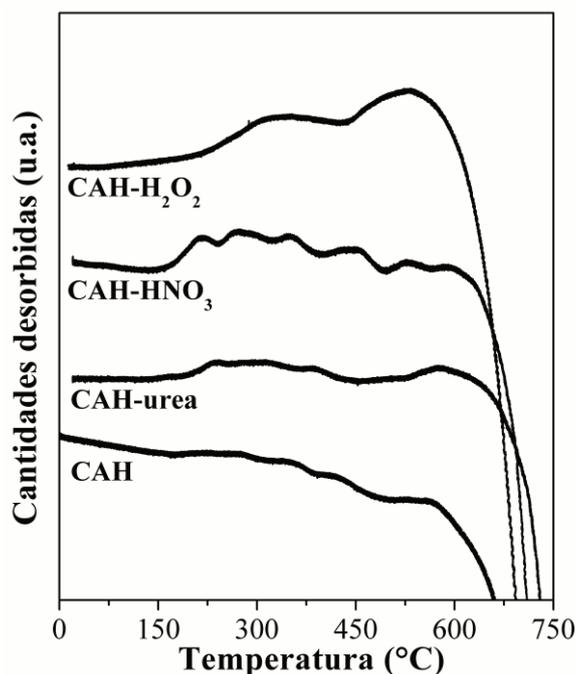
En lo que respecta al perfil de la CAV, puede notarse claramente un pico con un hombro en la zona entre 300 y 450 °C, asociado a la presencia de grupos funcionales oxigenados. El mismo se asocia a grupos que desorben tanto CO<sub>2</sub> (lactonas y anhídridos) como CO (fenoles) [33].



**Figura 4.6.** Perfiles de DTP de la cáscara de arroz virgen.

Analizando el CAH y sus funcionalizaciones (Figura 4.7), se observa una tendencia similar a lo reportado para el carbón mesoporoso, donde los perfiles de los soportes funcionalizados con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostraron claras diferencias respecto al soporte sin funcionalizar. Sin embargo, en el caso del CAH, se observa cualitativamente que el soporte CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta picos ligeramente más altos y definidos en comparación con CAH-HNO<sub>3</sub>, lo cual difiere de lo que ocurre con el CM. El perfil del CAH-urea muestra pequeños picos a partir de 200 °C, a diferencia del CM. Como se mencionó anteriormente, la presencia de estos picos se asocia con la incorporación de

grupos funcionales a la superficie del soporte [34–37].

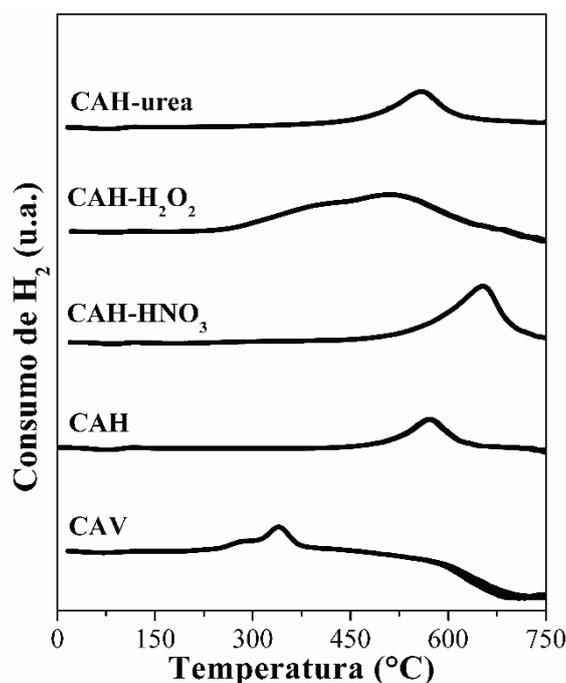


**Figura 4.7.** Perfiles de DTP de los soportes CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

#### 4.2.9. Reducción a temperatura programada

Como se explicó anteriormente, el análisis de RTP para los diversos soportes supone la liberación de CO y CO<sub>2</sub> como consecuencia del aumento progresivo en la temperatura sumado a la presencia de H<sub>2</sub>. En el capítulo 3 se profundizó en los detalles de las temperaturas, compuestos liberados y reacciones que se producen durante un RTP.

Los perfiles de los soportes analizados en este capítulo se muestran en la Figura 4.8. En el caso de la cáscara de arroz virgen, se aprecia un pico entre 300 y 400 °C, que puede atribuirse a la formación de metano debido a la desorción de algunos grupos funcionales [33] o la gasificación de fracciones de carbón pobres en H<sub>2</sub> [38]. El hecho que este pico no aparezca en el perfil del CAH indica que el tratamiento termoquímico realizado sobre la CAV previene la metanación [33].



**Figura 4.8.** Perfiles de RTP de CAV, CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

En los perfiles de los soportes preparados puede observarse que existe un consumo de H<sub>2</sub> a altas temperaturas (por encima de 450 °C). Dichos picos se relacionan con la presencia de grupos ácidos reducibles como fenoles y grupos carbonilos, entre otros [39,40]. Es evidente que la intensidad de este pico se incrementa notablemente tras la funcionalización con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Este aumento confirma la incorporación de grupos funcionales ácidos en la superficie del soporte como resultado de la acción de los agentes oxidantes mencionados [41,42]. Tal como se mencionó en los resultados de CM, el pico detectado a altas temperaturas en la curva de CAH-urea puede atribuirse a la presencia de especies nitrogenadas como HCN, NO y N<sub>2</sub>, las cuales podrían haberse incorporado en la estructura debido al proceso de funcionalización [43].

### 4.3. Caracterización de los catalizadores mono y bimetalicos

Con los soportes debidamente sintetizados y caracterizados, se prepararon los catalizadores mono y bimetalicos. La carga de Pt para todos los catalizadores fue del 20 %p/p, mientras que la carga de Re varió entre 1, 3 y 5 %p/p. Estos catalizadores fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante quimisorción de H<sub>2</sub>, reacción test

de hidrogenación de benceno, RTP, DRX y TEM. Además, se los caracterizó de forma electroquímica utilizando voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. Por último, se seleccionaron los catalizadores con los mejores desempeños para ser evaluados en una DEFC prototipo.

##### 4.3.1. Quimisorción de hidrógeno

Las capacidades quimisorptivas de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CAH y sus diferentes funcionalizaciones se resumen en la Tabla 4.5. En el capítulo 3 se analizaron trabajos con resultados contrapuestos sobre la capacidad del Re para quimisorber  $H_2$ . Algunos de los autores [44–46] encontraron que el Re no quimisorbe  $H_2$ , mientras que otros [47,48] señalaron que la combinación PtRe sí lo hace.

Según los resultados obtenidos, y a pesar de lo reportado en la bibliografía [47,48], las capacidades quimisorptivas de los catalizadores bimetalicos son superiores a las de los monometalicos. Se ha observado un comportamiento similar con otras duplas metalicas. Veizaga [49] estudió catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón Vulcan. Las capacidades quimisorptivas de dichas duplas, soportadas sobre ambos soportes, resultaron ser mayores que las de los correspondientes catalizadores monometalicos de Pt. Estos resultados se explicaron a través de la interacción entre los metales (efectos electrónicos y geométricos) y de factores como el tamaño de partícula de cada catalizador.

En cuanto al comportamiento de los soportes funcionalizados en comparación con el del soporte sin funcionalizar, se observan leves variaciones en las capacidades quimisorptivas, excepto en los casos de PtRe(1)/CAH-urea, PtRe(3)/CAH-urea y PtRe(1)/CAH- $H_2O_2$ . y PtRe(1)/CAH- $H_2O_2$ . Este mismo comportamiento también fue observado por Veizaga [49].

**Tabla 4.5.** Valores de capacidad quimisorbitiva de hidrógeno (H), energía de activación ( $E_{aBZ}$ ) y velocidad inicial ( $R_{BZ}^0$ ) para la reacción de hidrogenación de benceno de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

Soporte	Catalizador	H ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$E_{aBZ}$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$R_{BZ}^0$ ( $\text{mol h}^{-1} \text{gPt}^{-1}$ )
CAH	Pt	147	6,8	0,8
	PtRe(1)	151	8,6	0,8
	PtRe(3)	209	8,5	1,9
	PtRe(5)	185	9,8	1,2
CAH-HNO <sub>3</sub>	Pt	124	9,0	1,7
	PtRe(1)	128	10,7	1,0
	PtRe(3)	176	13,9	0,6
	PtRe(5)	130	9,1	1,4
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	110	8,1	2,7
	PtRe(1)	224	11,1	1,8
	PtRe(3)	208	10,0	2,3
	PtRe(5)	196	11,9	2,5
CAH-urea	Pt	121	8,3	1,3
	PtRe(1)	257	9,9	1,5
	PtRe(3)	272	10,0	1,6
	PtRe(5)	175	9,5	1,3

Al comparar los valores de quimisorción de hidrógeno obtenidos para los catalizadores soportados sobre CM, presentados en el capítulo 3, con aquellos correspondientes a los materiales preparados sobre carbono activado a partir de cáscara de arroz, se observa que las tendencias son opuestas en relación con el agregado de renio. En el caso del carbón mesoporoso y sus funcionalizaciones, los valores de quimisorción

disminuyen con el agregado de Re, mientras que en los sistemas soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea se registra un aumento de la capacidad quimisorbitiva con la incorporación del segundo metal. Esta diferencia podría atribuirse a la naturaleza estructural y superficial de cada tipo de soporte, que influye en la interacción entre las especies metálicas y el entorno del soporte. Por otro lado, al analizar el efecto de las funcionalizaciones en CM y CAH, se observa una tendencia coincidente: los valores de capacidad quimisorbitiva disminuyen, en la mayoría de los casos, con la introducción de grupos funcionales, independientemente del soporte. Al respecto, Veizaga [49] halló resultados similares en su trabajo.

#### 4.3.2. Reacción test de hidrogenación de benceno

Los resultados de energía de activación y de velocidad inicial para la reacción de hidrogenación de benceno se presentan en la Tabla 4.5. En la sección 3.3.2 se detallaron algunos datos bibliográficos sobre el comportamiento del Re, donde se mencionaron su moderada oxofilia [50], su capacidad de adsorber especies de OH [48,51,52] y su efecto consistente con los mecanismos bifuncionales, electrónicos y de deformación [53].

Al analizar el comportamiento de cada soporte, se observa que, en el caso del CAH, los valores de  $R_{BZ}^0$  de los catalizadores bimetálicos aumentan en comparación con el valor del monometálico, excepto para PtRe(1), cuyo valor se mantiene constante. Este resultado sugiere que no existen efectos de dilución o bloqueo debido a la adición del segundo metal [49].

Si se evalúan los valores de  $E_{\alpha BZ}$ , se observa un incremento en los valores correspondientes a los catalizadores bimetálicos en comparación con el del monometálico, lo que indica una modificación electrónica en la fase metálica debido al promotor.

Al evaluar lo que ocurre con los soportes funcionalizados, se observa que los valores de  $R_{BZ}^0$  se modifican de forma diferente según cada soporte. En el caso de CAH-HNO<sub>3</sub> y CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los valores de  $R_{BZ}^0$  de los catalizadores bimetálicos disminuyen en comparación con los de los monometálicos. Este resultado podría sugerir algún efecto leve de dilución o bloqueo [49]. En cambio, para CAH-urea, los valores de  $R_{BZ}^0$  de los catalizadores bimetálicos son mayores o iguales a los del catalizador monometálico

correspondiente.

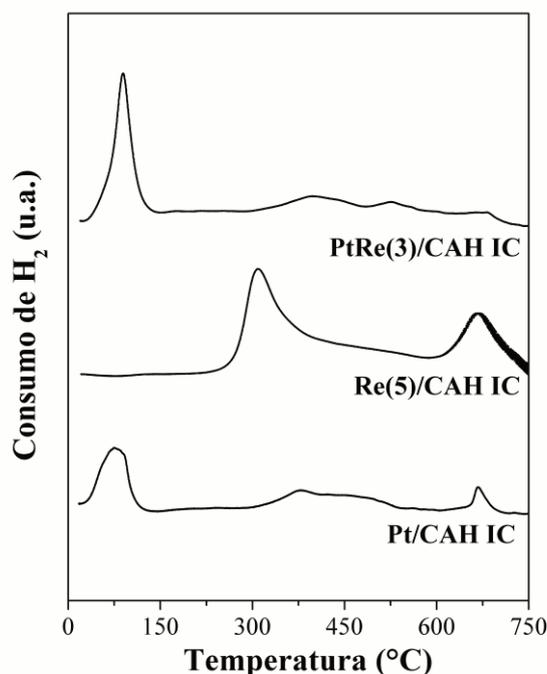
Por otro lado, los valores de  $E_{\alpha BZ}$  obtenidos para los soportes funcionalizados varían de forma moderada en comparación con los obtenidos para sus correspondientes monometálicos, excepto PtRe(5)/ CAH-HNO<sub>3</sub> cuya variación es aproximadamente del 1%. Las modificaciones en los valores de  $E_{\alpha BZ}$  podrían indicar una modificación electrónica en la fase metálica por acción del promotor [42].

Si se compara los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CAH con los preparados sobre soportes funcionalizados, se observa que los valores de  $E_{\alpha BZ}$  son superiores para los catalizadores preparados sobre los soportes funcionalizados en comparación con los valores obtenidos para los catalizadores soportados sobre CAH, exceptuando PtRe(5)/CAH-HNO<sub>3</sub> y PtRe(5)/CAH-urea. Esto podría indicar cambios en las interacciones metal-soporte, probablemente debido a la presencia de los grupos funcionales superficiales creados a través de las funcionalizaciones [54].

Al comparar los resultados obtenidos para los catalizadores soportados sobre CM (capítulo 3) y CAH, se observan diferencias en la influencia del agregado de Re y de las funcionalizaciones sobre  $R_{BZ}^0$  y la  $E_{\alpha BZ}$ . Analizando los catalizadores preparados sobre los soportes sin funcionalizar (CM y CAH), el agregado de Re tiende a disminuir la velocidad inicial y la energía de activación en los catalizadores soportados en CM. Por su parte, en los soportados en CAH se observa el comportamiento inverso, con un incremento en ambas variables al incorporar el segundo metal. Estas diferencias podrían atribuirse a la naturaleza estructural y superficial de los soportes, que provoca diversas interacciones del tipo metal-metal y metal-soporte [49,54]. Por otro lado, al comparar los valores obtenidos de  $R_{BZ}^0$  y la  $E_{\alpha BZ}$  para los catalizadores preparados sobre los soportes funcionalizados, los comportamientos no tienen un efecto claro. Se observa en todos los casos una variación de  $R_{BZ}^0$  y las modificaciones en los valores de  $E_{\alpha BZ}$  suelen ser moderadas, esto último podría sugerir que los efectos electrónicos son leves. Estos resultados muestran que tanto la naturaleza del soporte como el tipo de funcionalización y la presencia de un segundo metal podrían afectar significativamente el comportamiento catalítico, aunque no de forma lineal, lo cual resalta la complejidad de las interacciones presentes en sistemas multicomponentes.

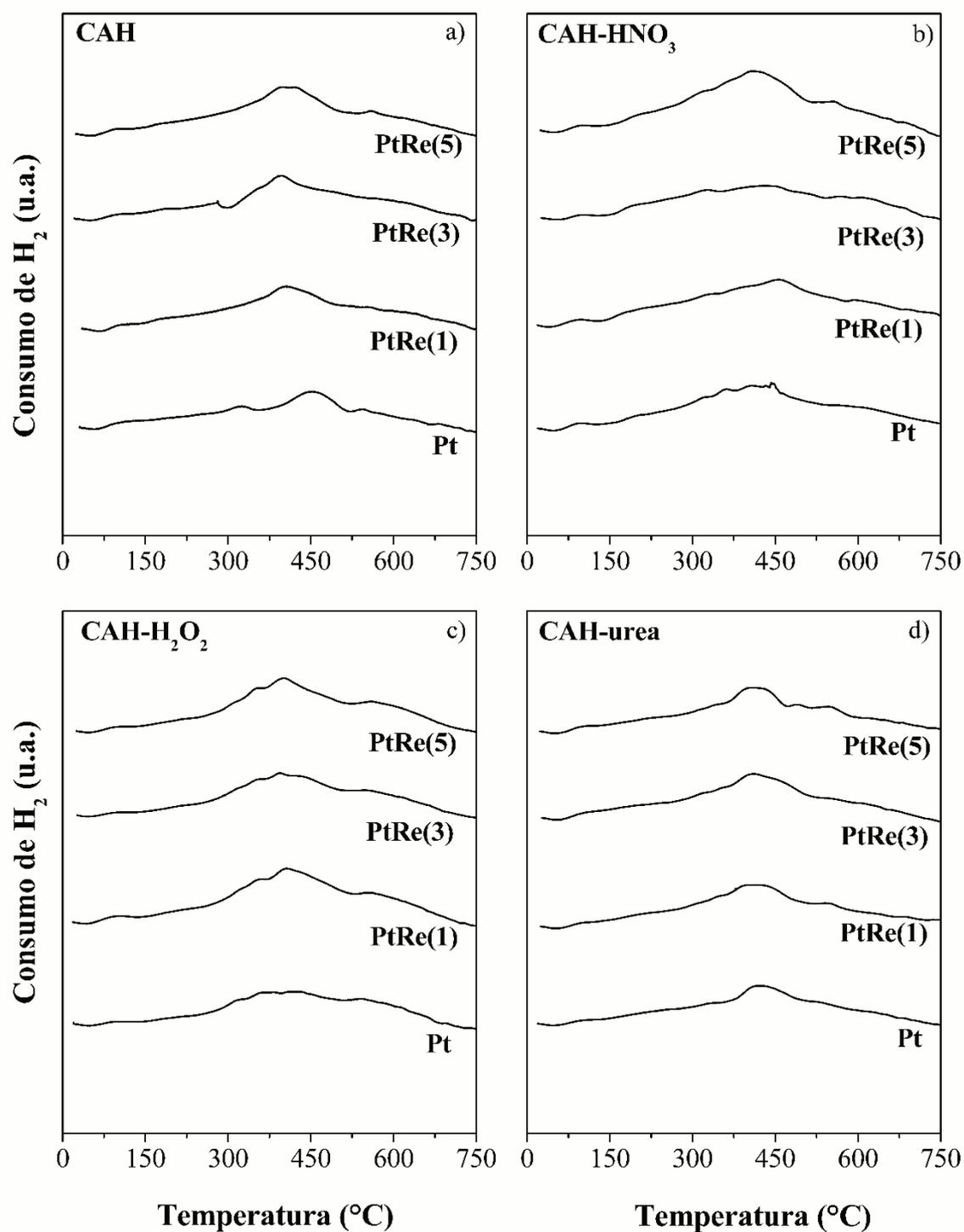
### 4.3.3. Reducción a temperatura programada

De manera análoga a lo presentado en el capítulo 3, se realizaron estudios de RTP en los catalizadores preparados tanto mediante impregnación convencional (a modo comparativo) como mediante el método de poliol.



**Figura 4.9.** Perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetálicos preparados mediante el método de impregnación convencional soportados sobre CAH.

Las curvas correspondientes a los catalizadores preparados mediante el método de impregnación convencional se presentan en la Figura 4.9. En el perfil del catalizador Pt/CAH IC, se observa un pico en el rango de 100 a 200 °C, atribuible a la presencia de Pt [55]. Por otro lado, el perfil del catalizador Re(5)/CAH IC exhibe un pico a aproximadamente 380 °C [56]. En el caso del catalizador bimetálico PtRe(3)/CAH IC, el pico de reducción asociado al Pt se desplaza hacia temperaturas superiores, lo que sugiere un efecto de coreducción inducido por la incorporación de Re [57]. Además, en la región de reducción correspondiente al Re no se observan picos significativos, mientras que los picos a temperaturas superiores a 450 °C son atribuibles a la interacción entre el H<sub>2</sub> y sitios reactivos generados por la desorción de grupos funcionales superficiales débiles [54].



**Figura 4.10.** Perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos preparados mediante el método de poliol soportados sobre: a) CAH, b) CAH-HNO<sub>3</sub>, c) CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CAH-urea.

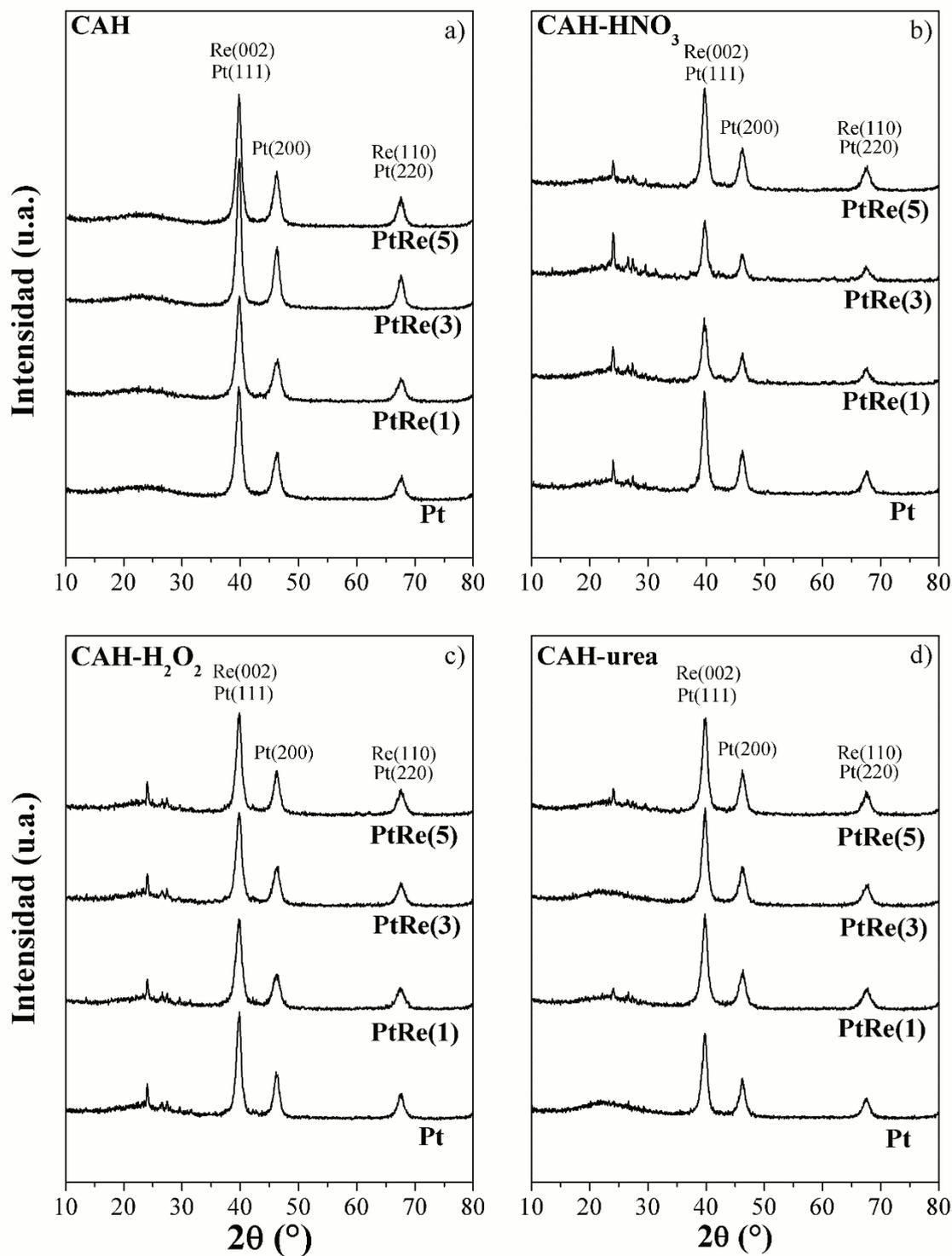
En las Figuras 4.10(a-d) se muestran las curvas de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos, preparados mediante el método del poliol sobre los distintos soportes

analizados en este capítulo. Las curvas analizadas muestran picos de reducción mínimos o insignificantes en las regiones asociadas a la reducción de Pt y Re (véase la Figura 4.9). Este resultado sugiere que la mayor parte del Pt se encuentra en su estado metálico ( $Pt^0$ ) [58]. Como se mencionó en el capítulo 3, el Re presenta dificultades para reducirse, lo que impide establecer conclusiones definitivas sobre su estado de oxidación a partir de la técnica RTP. Con el objetivo de obtener mayor información sobre su reducibilidad, se realizaron mediciones mediante XPS; sin embargo, los resultados obtenidos no fueron determinantes. Asimismo, al igual que en la Figura 4.9, se identifican picos anchos a elevadas temperaturas (500 - 750 °C), que se atribuyen a la presencia de grupos funcionales superficiales débiles [39,54,59].

Cabe mencionar que, en todas las curvas de las Figuras 4.10(a-d), se observa una señal en el rango de 350 a 500 °C. Autores como Pompeo et al. [60] estudiaron catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub> para reformado con vapor de glicerol con el objetivo de obtener hidrógeno. Dichos catalizadores se prepararon mediante el método de intercambio iónico. Las curvas de RTP mostraron dos picos bien definidos, uno en el rango de 50 – 200 °C y otro entre 300 – 500 °C. Los autores atribuyeron estos picos a especies de Pt que interaccionan de forma diferente con el soporte, siendo el primero indicativo de una interacción metal-soporte débil y el segundo de una interacción fuerte. Considerando que la CAV posee un contenido de SiO<sub>2</sub> del 22%, y que no fue eliminado durante el proceso hidrotermal para obtener CAH, ese compuesto permanecería en la estructura del material luego del proceso de carbonización. En este sentido, entonces, los picos observados en los RTP de los catalizadores analizados podrían deberse a la interacción de partículas de Pt con el SiO<sub>2</sub> remanente.

#### 4.3.4. Difracción de rayos X

En las Figuras 4.11(a-d) se muestran los difractogramas de los catalizadores. Se observan picos de difracción en torno a 40°, 46° y 68°, correspondientes a los planos (111), (200) y (220) del Pt, respectivamente [61]. Además, el primer y tercer pico mencionados para el Pt se solapan con los picos alrededor de 39° y 67,8° asociados al Re (002) y (110), respectivamente [62].



**Figura 4.11.** Difractogramas de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre:

a) CAH, b) CAH-HNO<sub>3</sub>, c) CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CAH-urea.

Los valores del parámetro de red y del diámetro medio de cristalita para todos los catalizadores se presentan en la Tabla 4.6, empleando el pico de Pt (220) para los cálculos. Se observa que, para los catalizadores bimetalicos sobre cualquiera de los soportes

analizados, los valores del parámetro de red son similares a los del catalizador monometálico. Por lo tanto, el parámetro de red no se vería significativamente afectado por las funcionalizaciones de los soportes. De manera análoga a lo analizado en el capítulo 3, es difícil obtener conclusiones respecto a la ocupación del Re en la red cristalina del Pt, teniendo en cuenta que los tamaños atómicos de Pt (1,39 Å) y Re (1,37 Å) son similares [62].

En lo que respecta al tamaño medio de cristalita, la Tabla 4.6 evidencia que, en términos generales, los catalizadores bimetálicos exhiben valores similares a los de los catalizadores monometálicos, con diferencias inferiores al 20% en todos los casos analizados. En el CAH se observa que, a pesar de contar con tamaños de cristalita comparables, los catalizadores bimetálicos presentan, en promedio, valores ligeramente superiores al obtenido para el monometálico. En cambio, para CAH-HNO<sub>3</sub>, los resultados indican que los tamaños de cristalita de los catalizadores bimetálicos son iguales o ligeramente menores en comparación con el correspondiente monometálico. Por otro lado, los catalizadores bimetálicos soportados sobre CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea presentan tamaños de cristalita algo inferiores a los de sus homólogos monometálicos, aunque las diferencias son sutiles. Como se expuso en el capítulo 3 y como se evidenció en la bibliografía, en trabajos de autores como Comignani et al. [63] y Choudhary et al. [53], tanto las funcionalizaciones del soporte como la adición de Re exhiben comportamientos variados en relación con los valores de tamaño de cristalita.

**Tabla 4.6.** Valores del parámetro de red ( $P_{red}$ ) y diámetro medio de cristalita obtenidos mediante DRX ( $d_{DRX}$ ) y de diámetro medio de partícula determinado a partir de TEM ( $d_{TEM}$ ) de los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

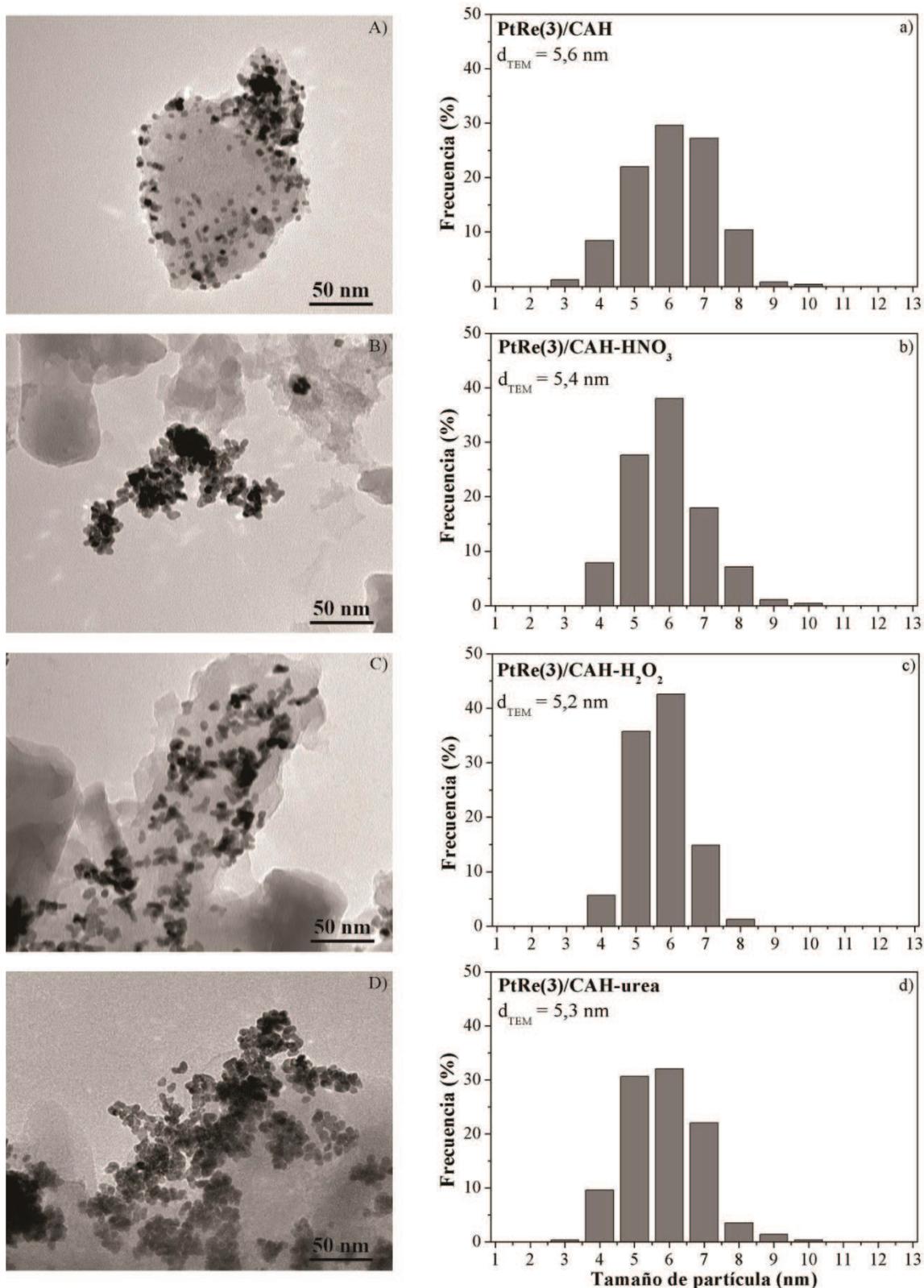
Soporte	Catalizador	$P_{red}$ (nm)	$d_{DRX}$ (nm)	$d_{TEM}$ (nm)
CAH	Pt	0,3919	5,6	n.d.
	PtRe(1)	0,3917	5,4	n.d.
	PtRe(3)	0,3918	6,7	5,6
	PtRe(5)	0,3920	6,0	n.d.
CAH-HNO <sub>3</sub>	Pt	0,3919	5,9	n.d.
	PtRe(1)	0,3920	5,6	n.d.
	PtRe(3)	0,3918	5,9	5,4
	PtRe(5)	0,3920	5,6	n.d.
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	0,3920	6,4	n.d.
	PtRe(1)	0,3921	5,3	n.d.
	PtRe(3)	0,3918	5,7	5,2
	PtRe(5)	0,3917	5,6	n.d.
CAH-urea	Pt	0,3921	6,0	n.d.
	PtRe(1)	0,39180	5,1	n.d.
	PtRe(3)	0,39178	5,4	5,3
	PtRe(5)	0,39178	5,5	n.d.

n.d. no disponible.

#### 4.3.5. Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 4.12 muestra las micrografías de los catalizadores de PtRe(3) soportados sobre CAH y sus funcionalizaciones, mientras que la Tabla 4.6 resume los

valores del tamaño medio de las partículas metálicas.



**Figura 4.12.** Micrografías (A-D) y distribuciones de tamaño de partícula (a-d) obtenidas mediante TEM para los catalizadores bimetalicos PtRe(3) soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

Se observa una distribución uniforme de dichas partículas con diámetros que rondan entre los 5,2 y 5,6 nm aproximadamente. Estos resultados son comparables a los hallados para CM y a los reportados por Comignani et al. [63].

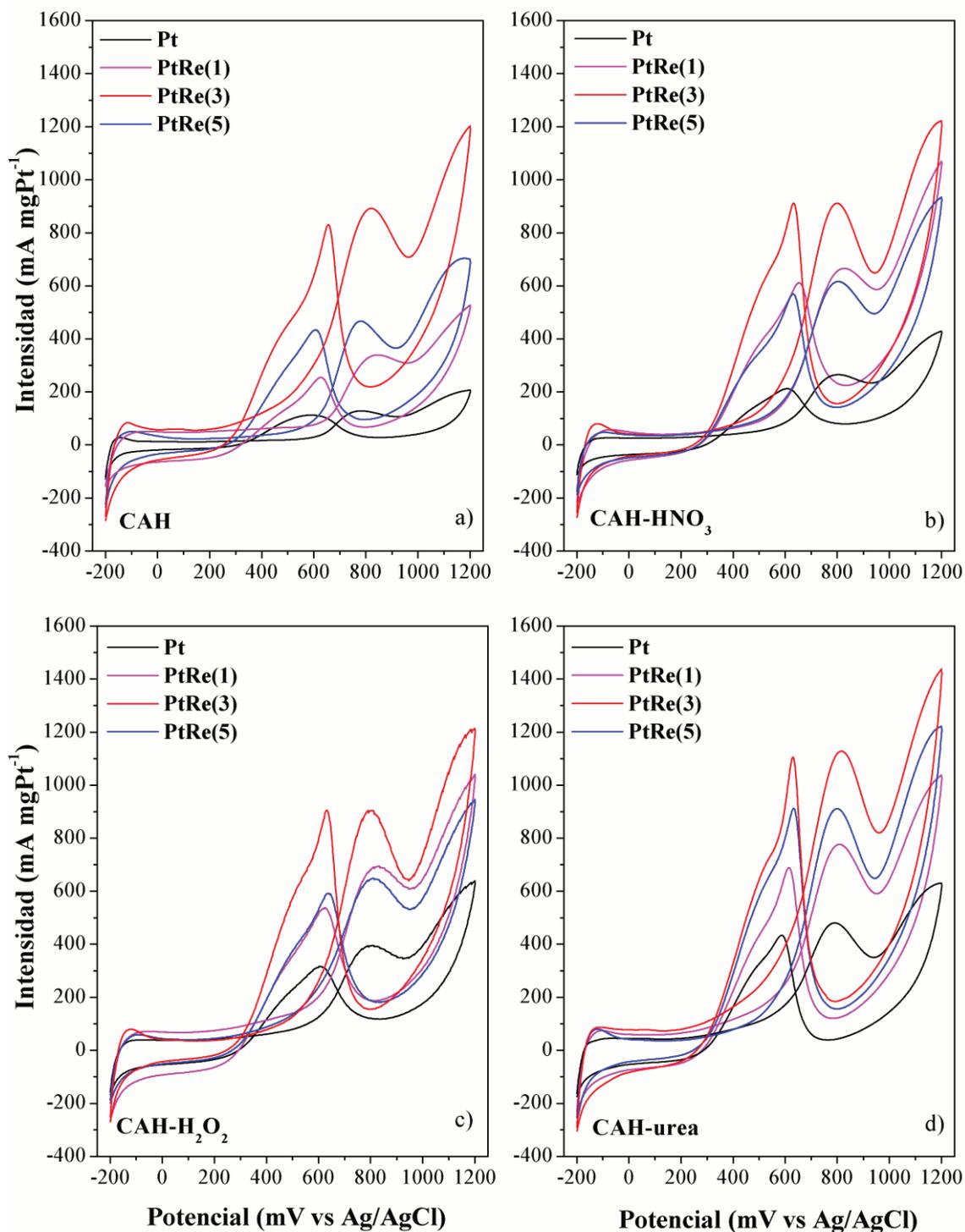
En lo que respecta a los valores de tamaño medio de partícula, se observa que los correspondientes a los catalizadores bimetálicos PtRe(3) preparados sobre los soportes funcionalizados son inferiores al reportado para PtRe(3)/CAH. Este resultado se contrasta con lo encontrado en el capítulo 3, donde se evidenció que los tamaños medios de partículas de los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados eran mayores que el hallado para CM. Sin embargo, este comportamiento concuerda con los trabajos de Comignani et al. [63] y Choudhary et al. [64], quienes reportaron resultados contrapuestos, es decir valores inferiores para algunos soportes funcionalizados y superiores para otros. En cuanto a las distribuciones de tamaño de partícula, se observa que todas son similares lo cual coincide con lo hallado en el capítulo 3 y en la bibliografía [63,64].

#### 4.3.6. Voltametría cíclica

En las Figuras 4.13(a-d) se muestran los voltagramas cíclicos de todos los catalizadores, y en la Tabla 4.7 se detallan los valores correspondientes al potencial de inicio de oxidación del etanol, la corriente anódica máxima y el potencial al que ésta se produce.

De manera análoga a lo observado en el carbón mesoporoso, los picos en el barrido anódico de los catalizadores bimetálicos, independientemente del soporte, presentan intensidades superiores a las del catalizador monometálico. Este hallazgo se traduce en corrientes anódicas más elevadas para los catalizadores bimetálicos, lo que se asocia con un rendimiento electrocatalítico mejorado. La mayor intensidad del pico sugiere una interacción sinérgica entre los dos metales, favoreciendo la formación de sitios activos y optimizando el proceso de oxidación.

Respecto al “hombro” que aparece en el barrido catódico (entre 400 y 500 mV) en la mayoría de las curvas de las Figuras 4.13(a-d), en la bibliografía se halló que el mismo puede deberse a *i*) la oxidación de dos especies distintas o *ii*) a la oxidación del combustible en dos sitios diferentes [65].



**Figura 4.13.** Voltagramas cíclicos de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre a) CAH, b) CAH-HNO<sub>3</sub>, c) CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CAH-urea.

En lo que respecta a los valores de  $E_{EtOH,ONSET}$ , se observa que la adición de Re provoca una disminución significativa de este parámetro, lo cual puede atribuirse a la interacción existente entre el Pt y el Re. Estos resultados son consistentes con los hallados

para CM y los publicados por Choudhary et al. [53] y Drzymala et al. [51].

**Tabla 4.7.** Valores correspondientes al potencial de inicio de oxidación de etanol ( $E_{EtOH,ONSET}$ ), potencial máximo y corriente máxima del pico anódico para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

Soporte	Catalizador	$E_{EtOH,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)	Potencial máximo del pico anódico (mV vs Ag/AgCl)	Corriente máxima del pico anódico (mA mgPt <sup>-1</sup> )
CAH	Pt	523	779	128
	PtRe(1)	518	841	339
	PtRe(3)	198	819	891
	PtRe(5)	339	779	467
CAH-HNO <sub>3</sub>	Pt	404	796	263
	PtRe(1)	276	824	669
	PtRe(3)	274	796	909
	PtRe(5)	275	800	616
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	385	800	392
	PtRe(1)	183	825	691
	PtRe(3)	180	800	903
	PtRe(5)	190	811	646
CAH-urea	Pt	197	790	481
	PtRe(1)	156	809	777
	PtRe(3)	129	816	1128
	PtRe(5)	183	799	911

Al igual que en el carbón mesoporoso, en el caso del CAH y sus

funcionalizaciones, la formulación que maximiza el rendimiento electrocatalítico es la que tiene una carga de Re igual a 3 %p/p. Para contenidos de Re superiores o inferiores a la cantidad óptima mencionada, se observó una caída en el rendimiento de los electrocatalizadores. El excelente rendimiento del electrocatalizador PtRe(3) podría deberse a una modificación electrónica de los sitios de Pt debida al Re, como se observó a través de quimisorción de H<sub>2</sub> y reacción test de benceno. Para contenidos de Re diferentes del óptimo, este metal podría no promover directamente la ruptura del enlace C-C del etanol [62,65].

Al comparar los catalizadores PtRe(3), se observa que los catalizadores basados en CAH exhiben valores de corriente máxima del pico anódico significativamente superiores a los sintetizados sobre CM, salvo en el caso de la funcionalización con ácido nítrico. Este resultado resalta la influencia que tienen las interacciones entre los metales y el soporte en el desempeño electroquímico.

Comparando el desempeño de los catalizadores mono y bimetalicos preparados sobre los distintos materiales, se observa que las funcionalizaciones de los soportes mejoran significativamente el rendimiento en la ROE. Esta mejora es particularmente notable en los catalizadores soportados sobre CAH-urea, que exhiben la diferencia más destacada en su desempeño. En particular, la intensidad de corriente obtenida para el catalizador PtRe(3)/CAH-urea es aproximadamente un 27% superior que su contraparte soportada sobre CAH. Este resultado se atribuye a los grupos superficiales creados como consecuencia del tratamiento de funcionalización con urea, los cuales facilitan la adsorción de moléculas de H<sub>2</sub>O en el soporte [66]. Por otra parte, las modificaciones electrónicas que provocan en la interfase metal-soporte disminuyen las interacciones entre el Pt y los grupos CO<sub>ads</sub>, facilitando así la remoción oxidativa de los mismos de los sitios activos [67,68]. Resultados similares, aunque para la reacción de electrooxidación de metanol, fueron obtenidos por Nouralishahi et al. [66] al estudiar el desempeño de catalizadores monometálicos de Pt sobre nanotubos de carbón de pared múltiple funcionalizados con urea. Los autores encontraron que dicha funcionalización mejoró el desempeño de la reacción, y atribuyeron este efecto a la capacidad de los grupos nitrogenados de: *i*) facilitar la adsorción de grupos OH, mejorando así el mecanismo bifuncional, y *ii*) aumentar la densidad electrónica de las nanopartículas de Pt [69], lo que debilita los enlaces con los grupos CO<sub>ads</sub>, facilitando su desorción.

#### 4.3.7. Stripping de CO

Los voltagramas obtenidos a través de stripping de CO de los catalizadores preparados se muestran en las Figuras 4.14(a-d). Por otro lado, en la Tabla 4.8 se encuentran resumidos los valores de potencial de inicio de oxidación del CO y de la superficie específica electroquímicamente activa.

Al comparar los valores de  $E_{CO,ONSET}$  de los catalizadores bimetálicos con los de sus respectivos catalizadores monometálicos, se observa que los primeros presentan valores inferiores en la mayoría de los casos. Esta tendencia se mantiene en todos los soportes analizados en este capítulo, independientemente de la cantidad de Re utilizada (excepto el catalizador PtRe(5)/CAH-urea). Este comportamiento refleja la existencia de un efecto promotor del Re sobre el Pt [51,53,65], en concordancia con los resultados obtenidos mediante quimisorción de H<sub>2</sub> y reacción test de benceno. La misma tendencia fue observada en el capítulo anterior para los catalizadores soportados sobre carbón mesoporoso y sus funcionalizaciones.

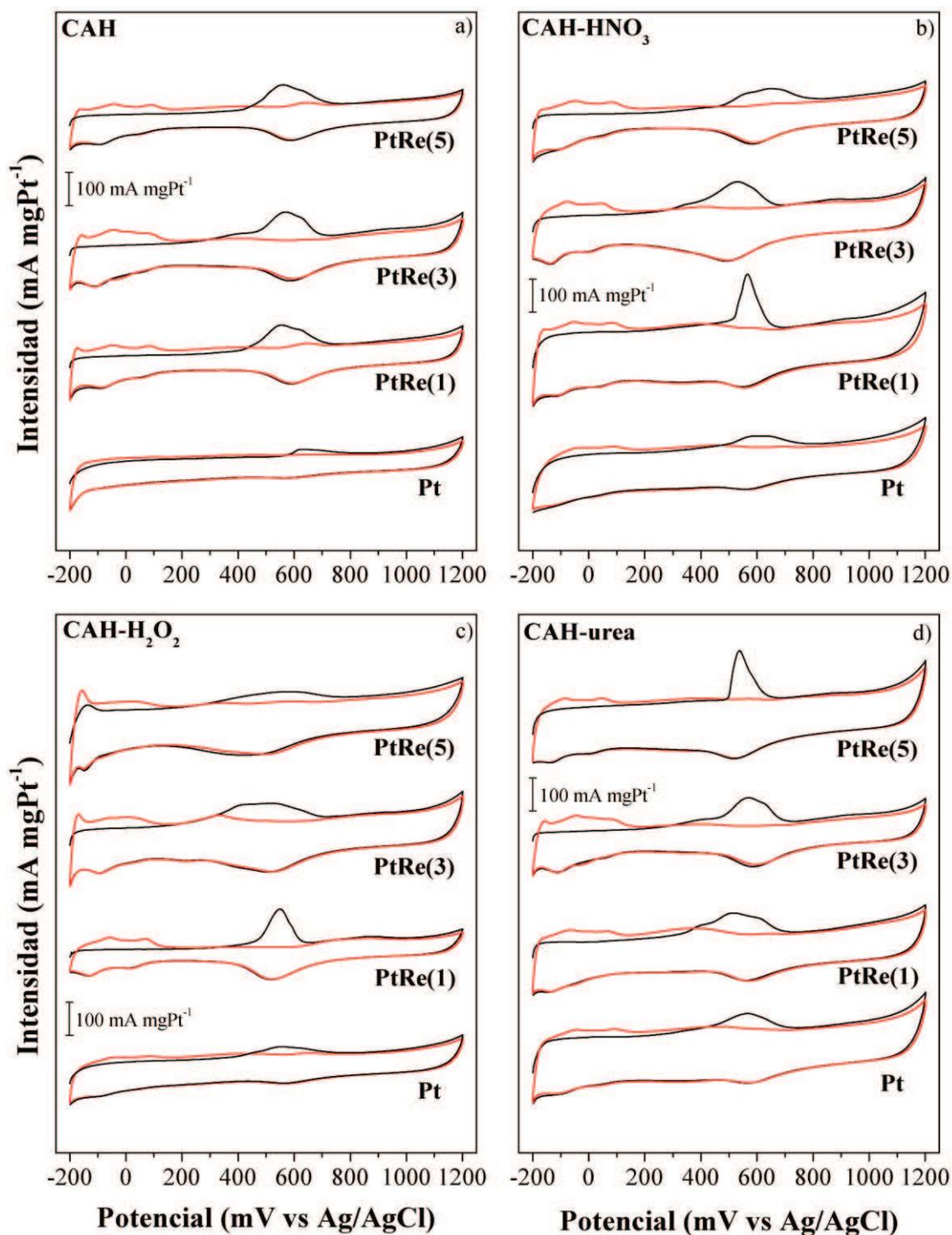
A su vez, el efecto de la funcionalización de los soportes en los valores de  $E_{CO,ONSET}$  fue, en la mayoría de los casos, levemente favorable. Aunque dicho efecto no fue tan notorio como el observado con el agregado de Re, se evidenció una disminución en los valores de  $E_{CO,ONSET}$  en la mayoría de los catalizadores soportados sobre soportes funcionalizados. Casos similares fueron reportados por Veizaga et al. [54] y Azcoaga Chort et al. [42], quienes concluyeron que las funcionalizaciones tuvieron una influencia positiva en el desempeño de los catalizadores con respecto a la variable analizada.

Al comparar los valores de EASS de los catalizadores bimetálicos con los de sus correspondientes monometálicos, se observó un aumento considerable en los valores de los primeros. Este incremento podría atribuirse a la interacción Pt-Re [51,53,65], a la interacción entre los metales y los soportes, o una combinación de ambos factores. Para cada grupo de soportes, el catalizador que presentó la mejor EASS es el que posee una carga de Re igual a 3 %p/p, alcanzando valores hasta cinco veces superiores a los del correspondiente catalizador monometálico. Los valores de EASS correspondientes a los catalizadores PtRe(3) presentan la siguiente tendencia: CAH-urea > CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ≈ CAH-HNO<sub>3</sub> ≈ CAH.

**Tabla 4.8.** Valores de superficie específica electroquímicamente activa (EASS) y potencial de inicio de oxidación del CO ( $E_{CO,ONSET}$ ) para los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea.

Soporte	Catalizador	EASS (m <sup>2</sup> gPt <sup>-1</sup> )	$E_{CO,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)
CAH	Pt	27,4	572
	PtRe(1)	104,9	430
	PtRe(3)	144,6	295
	PtRe(5)	102,7	437
CAH-HNO <sub>3</sub>	Pt	64,7	467
	PtRe(1)	123,2	421
	PtRe(3)	151,8	288
	PtRe(5)	102,6	453
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	40,0	440
	PtRe(1)	115,4	333
	PtRe(3)	152,6	315
	PtRe(5)	111,5	271
CAH-urea	Pt	70,6	421
	PtRe(1)	115,1	373
	PtRe(3)	182,6	279
	PtRe(5)	106,7	488

Comparando los valores de EASS entre los diferentes soportes, se evidencia que las funcionalizaciones tienen un impacto favorable sobre este parámetro. Los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados presentan valores de EASS superiores a los obtenidos para aquellos soportados sobre CAH. Sin embargo, no es posible establecer una tendencia única que abarque a todos los catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos.



**Figura 4.14.** Voltagramas cíclicos de stripping de CO de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre: a) CAH, b) CAH-HNO<sub>3</sub>, c) CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CAH-urea.

Cabe destacar el caso de CAH-urea, cuyos valores de EASS para Pt y PtRe(3) aumentan notablemente respecto a los obtenidos para CAH. Este comportamiento puede atribuirse a las interacciones existentes entre metal-soporte generadas como consecuencia

de la existencia de una mayor cantidad de grupos funcionales superficiales [66,69]. La presencia de grupos tanto ácidos como nitrogenados en zonas aledañas a las partículas metálicas debilita los enlaces formados con los  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y facilita la oxidación del CO hacia  $\text{CO}_2$  lo cual disminuye los efectos de envenenamiento en los sitios de Pt por parte del CO [54,57,66,69].

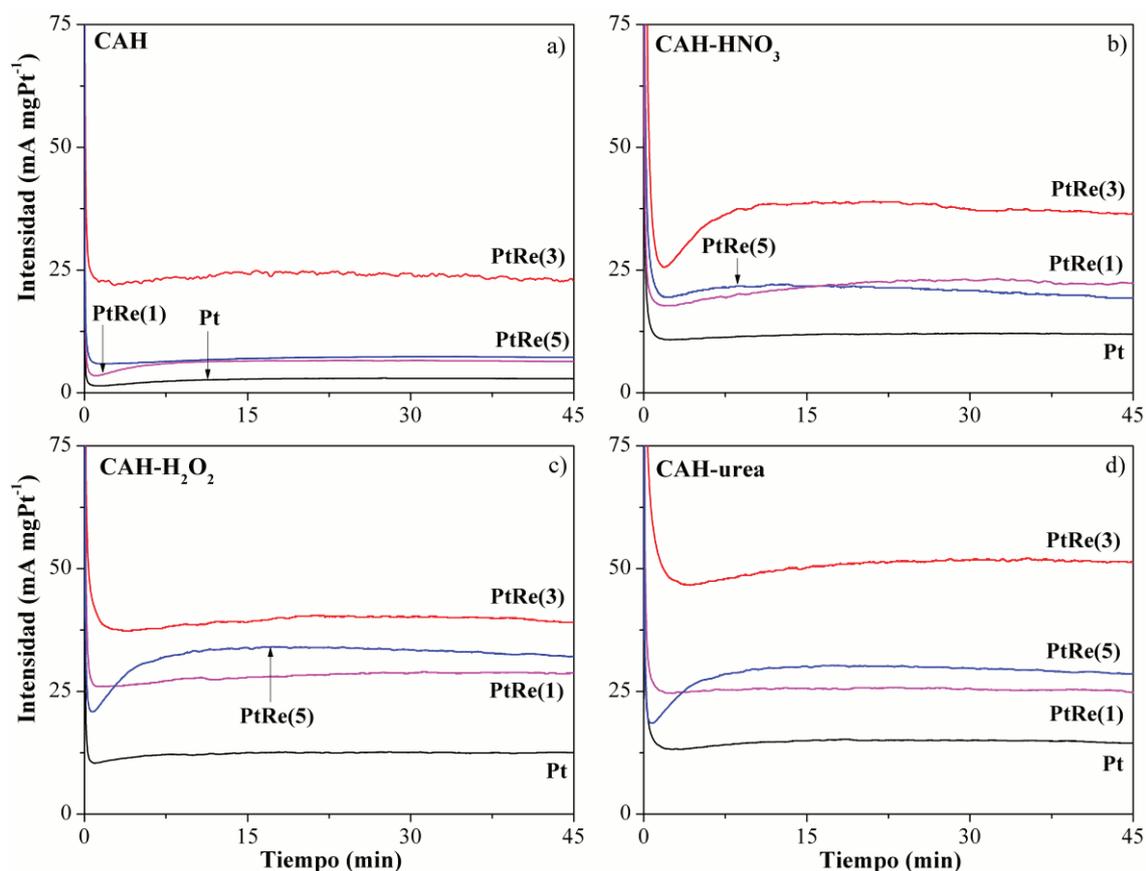
Como se mencionó en el capítulo 3, a medida que aumentan los valores de EASS también lo hace el rendimiento electroquímico para la ROE. Es evidente que una mayor disponibilidad de sitios electroquímicamente activos se traduce en un rendimiento superior de los catalizadores. Los resultados hallados durante las mediciones de stripping de CO son concordantes con lo observado en voltametría cíclica.

#### 4.3.8. Cronoamperometría

Los cronoamperogramas de los catalizadores analizados en este capítulo se muestran en las Figuras 4.15(a-d).

Para algunos de los catalizadores puede verse un período inicial en el que la corriente disminuye rápidamente, antes de los 2 min, y luego desciende gradualmente hasta mantenerse constante. Para otros catalizadores, el período inicial muestra una caída de corriente seguida de un aumento para, finalmente, mantenerse constante. Estas disminuciones observadas en los desempeños de los diversos catalizadores puede atribuirse al envenenamiento gradual por CO que sufren los sitios de Pt como consecuencia de la ROE [66].

Los catalizadores bimetálicos con carga de Re igual al 3 %p/p, independientemente del soporte utilizado, alcanzan los mayores valores de intensidad de corriente en estado estacionario. Por otro lado, los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados exhiben una mejor y más estable actividad electrocatalítica en concordancia con los resultados hallados en voltametría cíclica y stripping de CO. Para los catalizadores de PtRe(3), se observa la siguiente tendencia para la corriente en estado estacionario: CAH-urea > CAH- $\text{HNO}_3$   $\approx$  CAH- $\text{H}_2\text{O}_2$  > CAH.



**Figura 4.15.** Cronoamperogramas de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre: a) CAH, b) CAH-HNO<sub>3</sub>, c) CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y d) CAH-urea.

En el caso del carbón mesoporoso, los catalizadores de Pt soportados sobre materiales funcionalizados mostraron un incremento significativo en la corriente en estado estacionario, duplicando los valores obtenidos para CM. Para los catalizadores de Pt depositados sobre los soportes CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea, el incremento en la corriente en estado estacionario fue aún más notable, alcanzando aproximadamente un 300% en comparación con el catalizador Pt/CAH. No obstante, esta tendencia no resulta tan evidente al analizar los catalizadores bimetalicos.

Finalmente, el catalizador con mayor intensidad de corriente en estado estacionario es el PtRe(3) soportado sobre CAH-urea, con un valor de 52 mA mgPt<sup>-1</sup>.

#### 4.4. Mediciones en DEFC prototipo

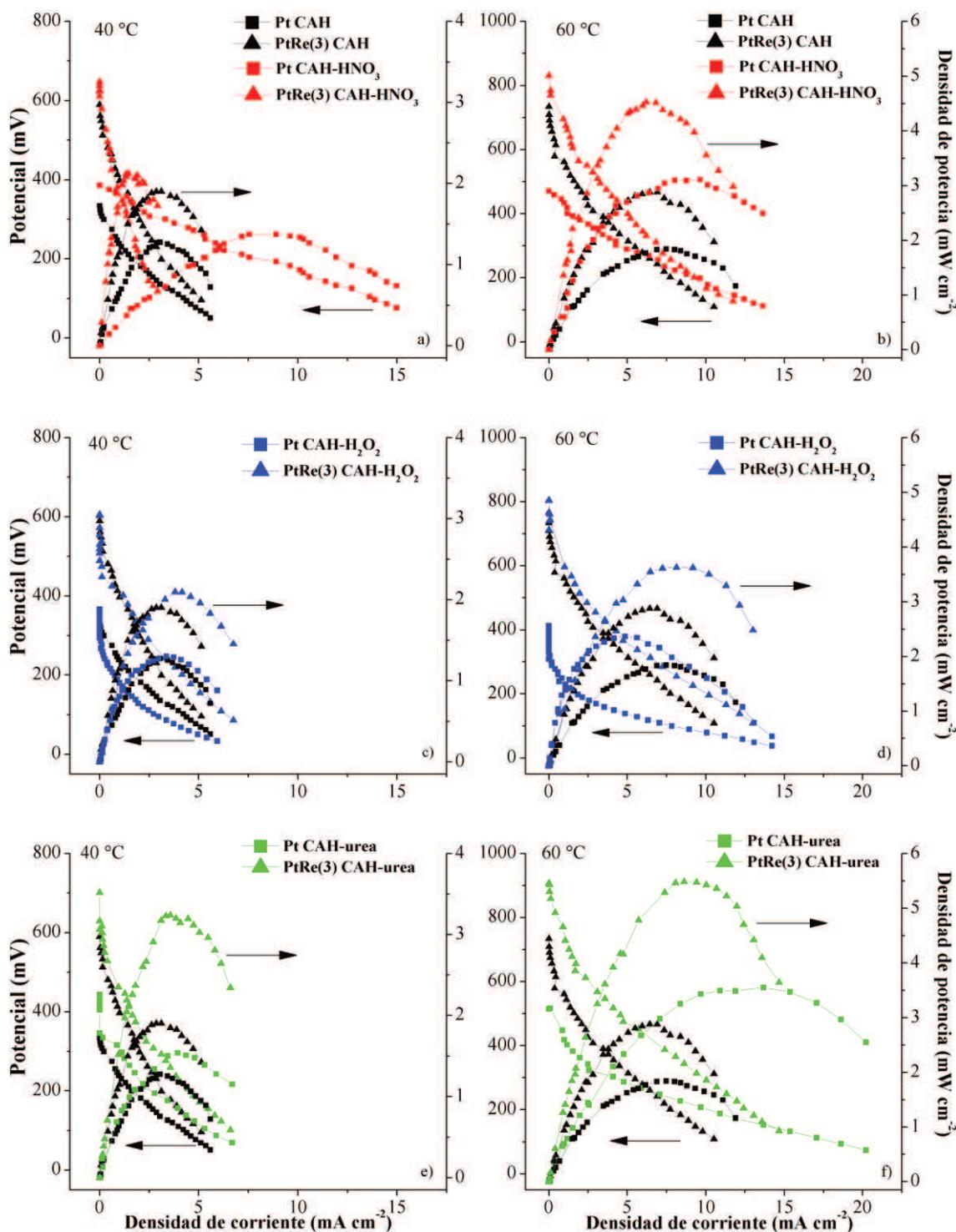
Se seleccionaron los catalizadores con mejor desempeño para ser evaluados en la celda prototipo de etanol directo. Para ello, se tomaron en cuenta los resultados de las caracterizaciones electroquímicas de los catalizadores soportados sobre el carbón activado obtenido a partir de cáscara de arroz a través del método hidrotermal y sus funcionalizaciones con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y urea.

De manera similar a lo que se observó para el carbón mesoporoso y sus funcionalizaciones, el catalizador con carga de 3 %p/p de Re fue el que mostró mejor desempeño en la semicelda de tres electrodos (independientemente del soporte empleado). Por este motivo, se evaluaron en la DEFC los cuatro catalizadores con esta carga de Re y, como referencia, también todos los catalizadores monometálicos.

En las Figuras 4.16(a-f) se presentan las curvas de polarización y densidad de potencia de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre CAH, comparados con las curvas de cada una de las funcionalizaciones, a las dos temperaturas de trabajo.

El análisis de las curvas de polarización de los catalizadores revela que, en todos los casos, se presenta una caída abrupta del potencial a bajas densidades de corriente. Este fenómeno se atribuye a las pérdidas por activación, asociadas a la cinética lenta de la reacción inicial durante la oxidación del etanol [53,62]. A densidades de corriente moderadamente más altas, la mayoría de los catalizadores, con excepción de Pt/CAH a 40 °C, presentan un descenso pronunciado en el potencial debido a las pérdidas óhmicas. Estas últimas son originadas por las resistencias inherentes a los diferentes componentes de la celda. Finalmente, las pérdidas por concentración, vinculadas a las limitaciones difusionales de los reactivos hacia la capa catalítica, son similares en todos los casos, salvo nuevamente para el catalizador Pt/CAH a 40 °C.

Al comparar las curvas de polarización obtenidas a las dos temperaturas evaluadas, se observó que las pérdidas por activación y óhmicas se manifiestan de manera similar en ambos casos. Es importante resaltar que la curva correspondiente al catalizador Pt/CAH a 60 °C muestra un comportamiento comparable al de los demás catalizadores, sin discrepancias significativas en las pérdidas óhmicas, a diferencia de lo observado a 40 °C. Esto puede deberse a dos factores principales (derivados del aumento de temperatura): *i*) una disminución de las pérdidas por activación y óhmicas; y *ii*) un aumento en la cinética de la reacción de electrooxidación del etanol [53].



**Figura 4.16.** Curvas de polarización y densidad de potencia de los catalizadores Pt y PtRe(3) sobre CAH comparados con los soportados sobre los soportes funcionalizados evaluados a 40 (a,c,e) y 60 °C (b,d,f).

Los valores de OCV de los catalizadores bimetalicos (Tabla 4.9) exhiben valores superiores en comparación con sus contrapartes monometálicas. Asimismo, los

catalizadores soportados sobre CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea muestran mayores valores para dicho parámetro en comparación con aquellos soportados sobre CAH. Estos resultados indican que tanto la incorporación de Re como la funcionalización de los soportes contribuyen significativamente a mejorar el desempeño de los electrocatalizadores. De manera análoga a lo mencionado en el capítulo 3, la mejora atribuida al Re se relaciona con la sinergia entre los metales y el efecto de la funcionalización de los soportes puede explicarse por la presencia de grupos funcionales superficiales. Por otro lado, el aumento en la temperatura de operación también se traduce en un incremento en los valores de OCV (ecuación 1.4) [70].

Independientemente del soporte utilizado y de la temperatura de evaluación, las curvas de densidad de potencia muestran un incremento en el desempeño de los catalizadores bimetálicos en comparación con los correspondientes monometálicos. Los valores de densidad de potencia y corriente máximas obtenidos para cada catalizador, a ambas temperaturas, se presentan en la Tabla 4.9. Asimismo, los catalizadores soportados sobre CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea alcanzan mayores densidades de potencia que aquellos soportados sobre CAH. Las diferencias más pronunciadas se observan en los catalizadores soportados sobre CAH-urea, en concordancia con los resultados obtenidos en la semicelda de tres electrodos.

Al comparar las curvas obtenidas a distintas temperaturas, se observa que la tendencia previamente identificada en las curvas de polarización y los valores de potencial a circuito abierto se mantiene. Esto indica que un aumento en la temperatura de operación mejora el desempeño de los electrocatalizadores.

En la bibliografía no se han encontrado estudios que evalúen electrocatalizadores soportados sobre carbón activado en el ánodo de una DEFC. Sin embargo, se ha utilizado dicho material como soporte de electrocatalizadores para celdas que emplean otros combustibles. Un ejemplo es el trabajo de Kobayashi et al. [71], en el que los autores prepararon catalizadores de Pt y metales no nobles (Ni, Co, Cu, Mn) soportados sobre carbón activado y los evaluaron en las reacciones de oxidación de 2-propanol y metanol. A pesar de presentar un buen desempeño en la celda prototipo, el catalizador de Ni soportado sobre carbón activado no superó el rendimiento del catalizador de Pt, tanto con 2-propanol como con metanol. Como se detalló en el capítulo 3, la información disponible

en la bibliografía [53,62,72] de la dupla PtRe concuerda con los resultados obtenidos en este capítulo de la Tesis.

**Tabla 4.9.** Valores de potenciales a circuito abierto (OCV) y densidades de corriente y potencia máximas para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre CAH, CAH-HNO<sub>3</sub>, CAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CAH-urea a 40 y 60 °C.

Soporte	Catalizador	OCV (mV)	Densidad de corriente máxima (mA cm <sup>-2</sup> )	Densidad de potencia máxima (mW cm <sup>-2</sup> )
40 °C				
CAH	Pt	334	3,1	1,2
	PtRe(3)	590	2,9	1,9
CAH-HNO <sub>3</sub>	Pt	386	8,7	1,4
	PtRe(3)	611	1,7	2,1
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	367	3,4	1,3
	PtRe(3)	606	3,9	2,1
CAH-urea	Pt	434	3,9	1,5
	PtRe(3)	701	4,0	3,3
60 °C				
CAH	Pt	435	7,6	1,9
	PtRe(3)	734	6,6	2,9
CAH-HNO <sub>3</sub>	Pt	471	9,0	3,1
	PtRe(3)	831	6,5	4,5
CAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt	413	4,9	2,4
	PtRe(3)	804	8,1	3,6
CAH-urea	Pt	515	12,9	3,6
	PtRe(3)	908	8,9	5,5

Al comparar los desempeños obtenidos en este capítulo con los alcanzados para CM, se pueden notar algunas diferencias. En el capítulo 3, el catalizador que mostró el mejor comportamiento tanto en la semicelda de tres electrodos como en la celda prototipo fue PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub>, mientras que para el capítulo 4 el mejor desempeño lo alcanzó PtRe(3)/CAH-urea. Al centrarse en estos dos catalizadores, los valores de OCV para 40 °C fueron de 573 y 701 mV para PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> y PtRe(3)/CAH-urea, respectivamente. Mientras que los datos obtenidos para dicho parámetro a 60 °C fueron de 816 y 908 mV, respectivamente. Se observa que el catalizador preparado sobre CAH-urea presenta valores de OCV significativamente mayores a ambas temperaturas. Esta tendencia también se refleja en los valores de densidad de potencia máxima, donde PtRe(3)/CAH-urea supera a PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> en un 42% a 40 °C y en un 44% a 60 °C. Evidentemente, las interacciones metal-soporte que se generan entre Pt, Re y CAH-urea crean una sinergia que promueve la actividad electrocatalítica en la reacción de oxidación de etanol. Dichas interacciones, tanto metal-metal como metal-soporte, se evidenciaron no solo en las mediciones electrocatalíticas realizadas en la semicelda de tres electrodos y en la celda prototipo, sino también en los estudios de quimisorción de H<sub>2</sub> y la reacción test de hidrogenación de benceno.

#### 4.5. Conclusiones

Se empleó cáscara de arroz proveniente de un molino de la zona como materia prima para la síntesis de carbón activado utilizando el método hidrotermal con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con un posterior proceso de carbonización en flujo de N<sub>2</sub>. A su vez, se realizaron funcionalizaciones al soporte con tres agentes: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y urea. Las caracterizaciones que se llevaron a cabo fueron análisis elemental y proximal, fluorescencia de rayos X, mediciones de la conductividad eléctrica, fisisorción de N<sub>2</sub>, termogravimetría, difracción de rayos X, desorción y reducción a temperatura programada.

Con los soportes mencionados, se procedió a sintetizar catalizadores mono y bimetalicos de Pt y PtRe mediante el método de poliol. Las cargas nominales de los metales fueron de 20 %p/p para el Pt, y para el Re se variaron entre 1, 3 y 5 %p/p. Posteriormente, los catalizadores fueron sometidos a caracterizaciones fisicoquímicas que incluyeron quimisorción de H<sub>2</sub>, reacción de hidrogenación de benceno, reducción a temperatura programada, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Además, se

los caracterizo de manera electroquímica empleando voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. Por último, se seleccionaron los catalizadores que presentaron los mejores desempeños en la semicelda de tres electrodos y se los evaluó en una DEFC prototipo.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización de los soportes y los catalizadores, se alcanzaron las siguientes conclusiones:

- Las determinaciones elementales corroboraron que, a pesar del alto contenido de sílice, la cáscara de arroz es un buen precursor para la obtención de carbón activado.
- El carbón activado obtenido mostró un aumento significativo en la superficie específica y en el volumen de poros en comparación con la cáscara de arroz virgen. Este resultado se debe al proceso hidrotermal y a la activación con  $H_3PO_4$ , que mejoran la accesibilidad de los poros al eliminar residuos desordenados y propiciar la apertura de poros cerrados. A su vez, los tratamientos de funcionalización supusieron la creación de nanoventanas modificando, de esa forma, la estructura del carbón y aumentando los valores de variables texturales como la superficie específica y el volumen total de poros.
- El valor de conductividad eléctrica obtenido para CAH resultó relativamente bajo. Por su parte, los tratamientos de funcionalización condujeron a una reducción adicional en la conductividad en comparación con el valor registrado para el soporte sin funcionalizar. No obstante, tal como se mencionó previamente, la literatura señala que la conductividad eléctrica no constituye un factor determinante en la obtención de un desempeño electrocatalítico óptimo.
- La incorporación de grupos funcionales se evidenció mediante DTP, RTP y TGA. Además, todos los soportes exhibieron una buena estabilidad térmica.
- La preparación de los electrocatalizadores a través del método de poliol resultó en la deposición y reducción de gran parte del Pt, lo cual pudo corroborarse mediante RTP.
- Considerando los resultados obtenidos en reacción test de hidrogenación de benceno y en quimisorción de  $H_2$ , se determinó que la adición de una cantidad

óptima de Re al Pt provoca efectos electrónicos entre los metales, generando una interacción sinérgica que mejora significativamente el desempeño de los catalizadores. Sin embargo, los análisis realizados mediante DRX no permiten confirmar que las partículas de Re se incorporen en la red cristalina del Pt.

- Los procesos de funcionalización de los soportes no afectaron significativamente el tamaño de las partículas metálicas., como se evidenció en los resultados de DRX y TEM.
- Teniendo en cuenta los análisis electroquímicos realizados en la semicelda de tres electrodos, los catalizadores bimetalicos con una carga de Re igual a 3 %p/p mostraron un mejor comportamiento en comparación con los catalizadores monometálicos y el resto de los bimetalicos. Este resultado indica que la adición de la cantidad óptima de Re se traduce en una mejora en el desempeño como consecuencia de la sinergia establecida entre ambos metales.
- Los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados también muestran una mejora electrocatalítica en comparación con los soportados sobre CAH. Este resultado sugiere que los grupos funcionales incorporados a la superficie de los soportes favorecen interacciones metal-soporte, propician sitios de adsorción de intermediarios del agua y debilitan enlaces de adsorción de venenos.
- Las tendencias observadas en los resultados de la semicelda de tres electrodos se mantuvieron en las mediciones realizadas en la DEFC prototipo. Las discrepancias entre el comportamiento en la semicelda de tres electrodos y en la celda prototipo podrían estar relacionadas con factores específicos del funcionamiento de la DEFC prototipo.

Considerando lo expuesto previamente, los resultados de las caracterizaciones tanto de los soportes como de los catalizadores, mostraron claramente que la carga óptima de Re es del 3 %p/p. Además, entre los diferentes soportes utilizados, el catalizador PtRe(3)/CAH-urea fue el que mostró el mejor desempeño electrocatalítico tanto en la semicelda de tres electrodos como en la DEFC prototipo.

#### 4.6. Referencias

- [1] Y. Li, X. Zhang, R. Yang, G. Li, C. Hu, *RSC Advances* 5 (2015) 32626–32636.
- [2] V.I. Rodríguez, G. Mendow, B.S. Sánchez, J.R. García, R.A. Pujro, S.R. de Miguel, N.S. Veizaga, *Processes* 11 (2023).
- [3] P. Zhang, W. Duan, H. Peng, B. Pan, B. Xing, *ACS Environmental Au* 2 (2022) 115–127.
- [4] K.S. Ukanwa, K. Patchigolla, R. Sakrabani, E. Anthony, S. Mandavgane, *Sustainability (Switzerland)* 11 (2019) 1–35.
- [5] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *ChemPlusChem* 81 (2016) 1349–1359.
- [6] S. Pérez-Rodríguez, D. Torres, M.J. Lázaro, *Powder Technology* 340 (2018) 380–388.
- [7] J.E. Moreno Marcelino, E. Viguera Santiago, G. López Téllez, S. Hernández López, *Journal of Nano Research* 28 (2014) 51–61.
- [8] T. Adinaveen, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, *Arabian Journal for Science and Engineering* 41 (2016) 55–65.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- [10] Y. Luo, D. Li, Y. Chen, X. Sun, Q. Cao, X. Liu, *Journal of Materials Science* 54 (2019) 5008–5021.
- [11] T. Cordero-Lanzac, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. Bilbao, *Energy & Fuels* 35 (2021) 17008–17031.
- [12] S. Somasundaram, K. Sekar, V.K. Gupta, S. Ganesan, *Journal of Molecular Liquids* 177 (2013) 416–425.
- [13] J.M. Rosas, J. Bedía, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Fuel* 88 (2009) 19–26.
- [14] Y.S. Mohammad, E.M. Shaibu-Imodagbe, S.B. Igboro, A. Giwa, C.A. Okuofu, *Iranica Journal of Energy and Environment* 6 (2015) 20–25.
- [15] E. Aryee, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Topics in Catalysis* 57 (2013) 796–805.
- [16] S. Utsuini, J. Miyawaki, H. Tanaka, Y. Hattori, T. Itoi, N. Ichikuni, H. Kanoh, M.

- Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14319–14324.
- [17] G. Pagona, G. Mountrichas, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, *International Journal of Nanotechnology* 6 (2009) 176–195.
- [18] A. Boyano, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 623–633.
- [19] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir* 16 (2000) 1980–1986.
- [20] M. Takaoka, H. Yokokawa, N. Takeda, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 179–186.
- [21] L. Muniandy, F. Adam, A.R. Mohamed, E.P. Ng, *Microporous and Mesoporous Materials* 197 (2014) 316–323.
- [22] A.-N.A. El-Hendawy, *Applied Surface Science* 255 (2009) 3723–3730.
- [23] E. Kastanaki, D. Vamvuka, P. Grammelis, E. Kakaras, *Fuel Processing Technology* 77–78 (2002) 159–166.
- [24] Z. Li, S. Dai, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1717–1721.
- [25] Y. Peng, H. Liu, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 6483–6488.
- [26] M. Carmo, M. Linardi, J.G.R. Poco, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 132–138.
- [27] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9193–9198.
- [28] D.S. Ahmed, A.J. Haider, M.R. Mohammad, *Energy Procedia* 36 (2013) 1111–1118.
- [29] L.O.L. Gontijo, M.N.B. Junior, D. Santos de Sá, S. Letichevsky, M.J. Pedrozo-Peñafiel, R.Q. Aucélio, I.S. Bott, H. Diniz Lopes Alves, B. Fragneaud, I. Oliveira Maciel, A. Linhares Rossi, L. Savio, G. Carraro, D. Anja, F. Lazaro Freire, G. Khosrow, S. Paciornik, O. Ginoble Pandoli, *Carbon* 213 (2023).
- [30] C. Rong, S. Chen, J. Han, K. Zhang, D. Wang, X. Mi, X. Wei, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 7 (2015).

- [31] X. Song, Y. Zhang, C. Chang, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 15075–15081.
- [32] J. Chen, Q. Chen, Q. Ma, *Journal of Colloid and Interface Science* 370 (2012) 32–38.
- [33] F.R. García-García, E. Gallegos-Suarez, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Applied Catalysis A: General* 544 (2017) 66–76.
- [34] Z. Xianglan, D. Shengfu, L. Qiong, Z. Yan, C. Lei, *Mining Science and Technology* 21 (2011) 181–184.
- [35] D. Tiwari, H. Bhunia, P.K. Bajpai, *RSC Advances* 6 (2016) 111842–111855.
- [36] H. Chen, F. Sun, J. Wang, W. Li, W. Qiao, L. Ling, D. Long, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 8318–8328.
- [37] B. Liu, M. Liu, L. Tian, F. Guo, Y. Xia, T. Wang, W. Hu, R. Guan, *Applied Surface Science* 540 (2021) 148411.
- [38] V.R. Madduluri, K.K. Mandari, V. Velpula, M. Varkolu, S.R.R. Kamaraju, M. Kang, *Fuel* 261 (2020).
- [39] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16869–16878.
- [40] L. Pastor-Pérez, A. Sepúlveda-Escribano, *Fuel* 194 (2017) 222–228.
- [41] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.M. de Lecea, *Carbon* 31 (1993) 895–902.
- [42] M.F. Azcoaga Chort, J.P. Stassi, S.R. de Miguel, N.S. Veizaga, V.I. Rodríguez, *ChemPlusChem* 88 (2023) e202300089.
- [43] B. Xiao, J.P. Boudou, K.M. Thomas, *Langmuir* 21 (2005) 3400–3409.
- [44] H.C. Yao, M. Shelef, *Journal of Catalysis* 44 (1976) 392–403.
- [45] K. Baranowska, J. Okal, *Catalysis Letters* 146 (2016) 72–81.
- [46] S.T. Thompson, H.H. Lamb, *ACS Catalysis* 6 (2016) 7438–7447.
- [47] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, *Journal of Catalysis* 85 (1984) 8–15.
- [48] D.A. Simonetti, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 298–306.

- [49] N.S. Veizaga, Tesis de Doctorado: DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DMFC, Universidad Nacional del Litoral, (2014).
- [50] Z. Liu, S. Kang, M. Shamsuzzoha, D.E. Nikles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 4266–4272.
- [51] E. Drzymała, G. Gruzeł, J. Depciuch, M. Pawlyta, M. Donten, M. Parlinska-Wojtan, *Nano Research* 13 (2020) 832–842.
- [52] A. Ciftci, D.A.J.M. Ligthart, A.O. Sen, A.J.F. Van Hoof, H. Friedrich, E.J.M. Hensen, *Journal of Catalysis* 311 (2014) 88–101.
- [53] A.K. Choudhary, H. Pramanik, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 13300–13321.
- [54] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F22–F31.
- [55] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, T.A. Rocha, M. Bruno, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, E.R. Gonzalez, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F243–F249.
- [56] M. Felischak, T. Wolff, L.A. Perea, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Catalysis* 12 (2022) 1–18.
- [57] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, M. Bruno, S.R. de Miguel, *Electrocatalysis* 10 (2018) 125–133.
- [58] V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F1524–F1533.
- [59] M. Göckeler, C.M. Berger, M. Purcel, R. Bergsträßer, A.P. Schinkel, M. Muhler, *Applied Surface Science* 561 (2021) 150044.
- [60] F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, *Catalysis Today* 172 (2011) 183–188.
- [61] P. Wang, Y. Wen, S. Yin, N. Wang, P.K. Shen, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24689–24696.
- [62] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597–4605.
- [63] V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24785–24796.

- [64] A.K. Choudhary, H. Pramanik, *Korean Journal of Chemical Engineering* 36 (2019) 1688–1707.
- [65] N.S. Veizaga, G. Mendow, A.F. Quintero-Jaime, Á. Berenguer-Murcia, S. de Miguel, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Materials Chemistry and Physics* 275 (2022) 125282.
- [66] A. Nouralishahi, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, M. Choolaei, L.T. Thompson, B.A. Horri, *Applied Surface Science* 467–468 (2019) 335–344.
- [67] S. Zhang, B.Q. Li, J. Bin Zheng, *Analytical Methods* 7 (2015) 8366–8372.
- [68] J. Cao, X. Yin, L. Wang, M. Guo, J. Xu, Z. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 2971–2978.
- [69] S.C. Roy, A.W. Harding, A.E. Russell, K.M. Thomas, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 2323.
- [70] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, (2003).
- [71] T. Kobayashi, J. Otomo, C. ju Wen, H. Takahashi, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 34–39.
- [72] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 439–446.

**CAPÍTULO 5.**  
***POLIANILINA CARBONIZADA.***



*Azulejo*



## 5.1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo 1, existe una amplia variedad de métodos de síntesis y cada uno de ellos presenta diferentes ventajas y desventajas. El desafío en la selección del adecuado radica en equilibrar el proceso de escalado para la síntesis, según la aplicación del material, y la optimización de las propiedades del mismo, especialmente en términos de conductividad eléctrica y estabilidad. En esta Tesis se eligió preparar polianilina carbonizada obtenida a través del método de polimerización química in-situ (secciones 2.2.3. y 2.2.4.). Esta decisión se basó en las siguientes ventajas que presenta el método [1,2]:

- Simplicidad y escalabilidad. No se necesitan equipos especializados, reactivos particulares ni condiciones que requieran un control extremo, lo que hace que el proceso sea viable tanto a escala laboratorio como industrial. Es sencillamente escalable, lo cual lo convierte en una alternativa ideal para aplicaciones comerciales o de producción a gran escala.
- Costos relativamente bajos. Los reactivos que se utilizan tienen un bajo valor y son relativamente sencillos de conseguir, reduciendo así los costos de producción.
- Versatilidad en las formas, estructuras y propiedades del producto. A pesar de obtenerse mayoritariamente la forma emeraldina, las propiedades eléctricas y mecánicas pueden ser modificadas a través de la funcionalización o el dopaje. A su vez, el método permite modificar parámetros como la concentración de reactivos, pH y temperatura, con la finalidad de obtener productos con diferentes formas (polvos, fibras, películas delgadas), morfologías (nanotubos, nanoesferas, nanopartículas) y conductividades eléctricas. Además, posibilita la formación sencilla de “nanocomposites”, compuestos combinados entre la PANI y diferentes materiales como metales, óxidos metálicos o nanotubos de carbón. De esta forma, se logran materiales mejorados, por ejemplo, con una mayor conductividad eléctrica o resistencia mecánica.
- Rendimiento, flexibilidad en las condiciones y eficiencia. La polimerización química puede llevarse a cabo de manera continua y rápida, lo que permite

obtener altos rendimientos de producto. Además, esta técnica puede realizarse en una amplia gama de condiciones, incluyendo diferentes solventes, temperaturas y concentraciones de reactivos.

- Diversas aplicaciones. La PANI producida químicamente se utiliza en una variedad de aplicaciones industriales, como recubrimientos anticorrosión, sensores, dispositivos de almacenamiento de energía, y materiales conductores.

Se analizarán los resultados obtenidos para los distintos soportes, los cuales fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas. Luego, se abordarán los resultados de los catalizadores preparados, destacando su rendimiento y las propiedades clave que influyen en su actividad.

## 5.2. Caracterización del soporte

A través de una polimerización química in-situ en presencia y ausencia de nanotubos de carbón de pared múltiple, se obtuvo polianilina combinada con NT y polianilina, respectivamente. Seguidamente, se carbonizaron los materiales con el fin de obtener los soportes finales, PANI-NT y PANI. Asimismo, para los soportes combinados se adoptaron dos relaciones másicas polianilina:NT, las mismas fueron 80:20 y 50:50 (PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, respectivamente). Todos los soportes obtenidos se caracterizaron a través de las siguientes técnicas fisicoquímicas: mediciones de conductividad eléctrica, fisisorción de N<sub>2</sub>, termogravimetría y análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, desorción a temperatura programada y reducción a temperatura programada.

En este punto, es importante destacar que la síntesis de PANI fue el resultado de un proceso que incluyó diversos ensayos y evaluaciones. Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

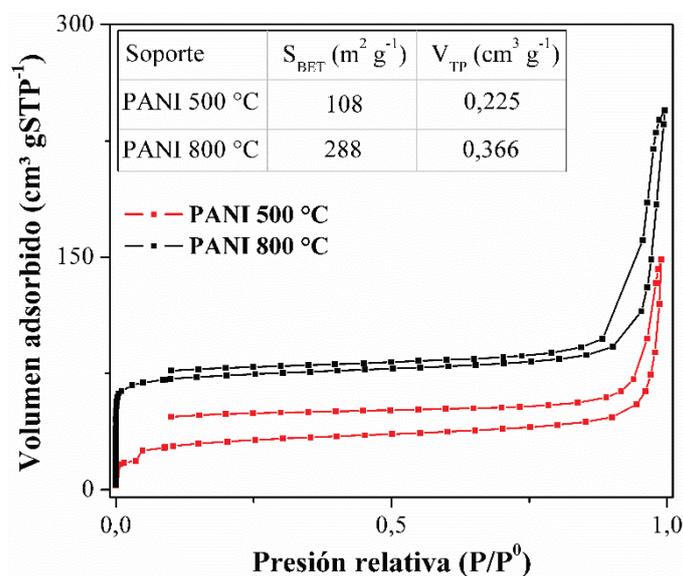
- *Temperatura de secado antes y después del tratamiento con NH<sub>4</sub>OH*

Se estudiaron dos temperaturas de secado para los materiales: 80 y 110 °C.

Mecánicamente, los materiales secados a la temperatura más elevada adquirieron una dureza que los hizo inmanejables en términos de molienda. En contraste, con el secado a 80 °C se logró una estructura compacta pero fácilmente pulverizable. Por lo tanto, se seleccionó la temperatura de 80°C como la más adecuada para el proceso.

- *Temperatura de carbonización*

Se evaluaron cuatro temperaturas de carbonización: 500, 600, 700 y 800 °C. A medida que se incrementó la temperatura de carbonización, se obtuvieron mayores valores de superficie específica y volumen de poros. La Figura 5.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para polianilina carbonizada a las temperaturas extremas de 500 y 800 °C. Asimismo, la Tabla insertada en la Figura 5.1 presenta las propiedades texturales correspondientes a ambos materiales. Cabe destacar que, en este caso, se utilizó 1 g de polianilina para la carbonización, mientras que los estudios sobre la influencia de la cantidad de masa carbonizada se realizaron posteriormente.



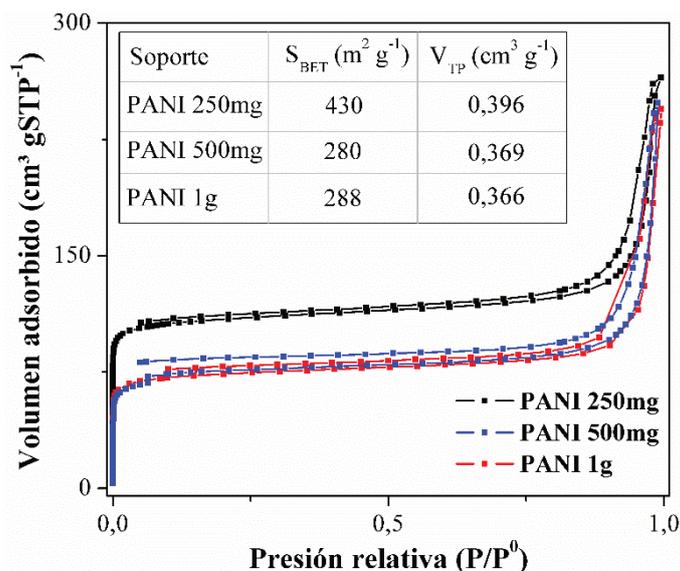
**Figura 5.1.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y valores de propiedades texturales (insertados) del soporte PANI, obtenidos utilizando un 1 g de polianilina para el proceso de carbonización a 500 y 800 °C.

Quilez-Bermejo et al. [3] estudiaron el efecto de la temperatura de

carbonización de la polianilina. En su trabajo, evaluaron el proceso de carbonización a dos temperaturas (600 y 800 °C), en dos atmósferas diferentes (O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>), considerando además un proceso de pasivado previo (tratamiento con NH<sub>4</sub>OH). Independientemente de la atmósfera utilizada y de si la polianilina había sido pasivada previamente o no, los autores observaron que el aumento en la temperatura de carbonización conllevó una mejora en las propiedades texturales del soporte obtenido.

- *Masa a carbonizar*

Se seleccionaron tres cantidades: 250 mg, 500 mg y 1 g. Se realizaron carbonizaciones con las diferentes masas bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> durante 2 h a 800 °C, utilizando una rampa de calentamiento igual a 5 °C min<sup>-1</sup>. Las pruebas texturales de los materiales indicaron que la cantidad óptima a carbonizar es 250 mg, ya que se alcanzaron los valores de superficie específica reportados en bibliografía [3]. Se observó que durante la carbonización de estos materiales se liberó un residuo con una consistencia similar a la de una resina, y su contenido era proporcional a la masa carbonizada. Una posible explicación para las diferencias en las características texturales es que el residuo generado podría obstruir los poros del material carbonizado. En la Figura 5.2 se muestran las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> obtenidas para las diferentes masas seleccionadas, mientras que los valores de superficie específica y de volumen total de poros se presentan en la Tabla incluida en la Figura 5.8.



**Figura 5.2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y valores de propiedades texturales (insertados) del soporte PANI, obtenidos con diferentes masas para el proceso de carbonización a  $800\text{ }^\circ\text{C}$

Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, se seleccionaron, para la síntesis de los materiales, una temperatura de secado de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y una temperatura de carbonización de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando una masa de 250 mg. En adelante, el término “PANI” hará referencia a la polianilina sintetizada y carbonizada bajo dichas condiciones. En las secciones siguientes se profundizará en la caracterización de los soportes preparados.

### 5.2.1. Conductividad eléctrica

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos para los soportes analizados en este capítulo, así como también los parámetros de corrección tenidos en cuenta para el cálculo de la conductividad corregida por densificación.

Analizando los valores de  $\sigma_{\text{corr}}$  obtenidos, se observa que los NT presentan el mayor valor, seguidos por PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, luego por el otro soporte combinado (PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>) y, finalmente por PANI. Esto indica que la conductividad eléctrica disminuye a medida que aumenta con la proporción de PANI en el soporte. Los resultados son

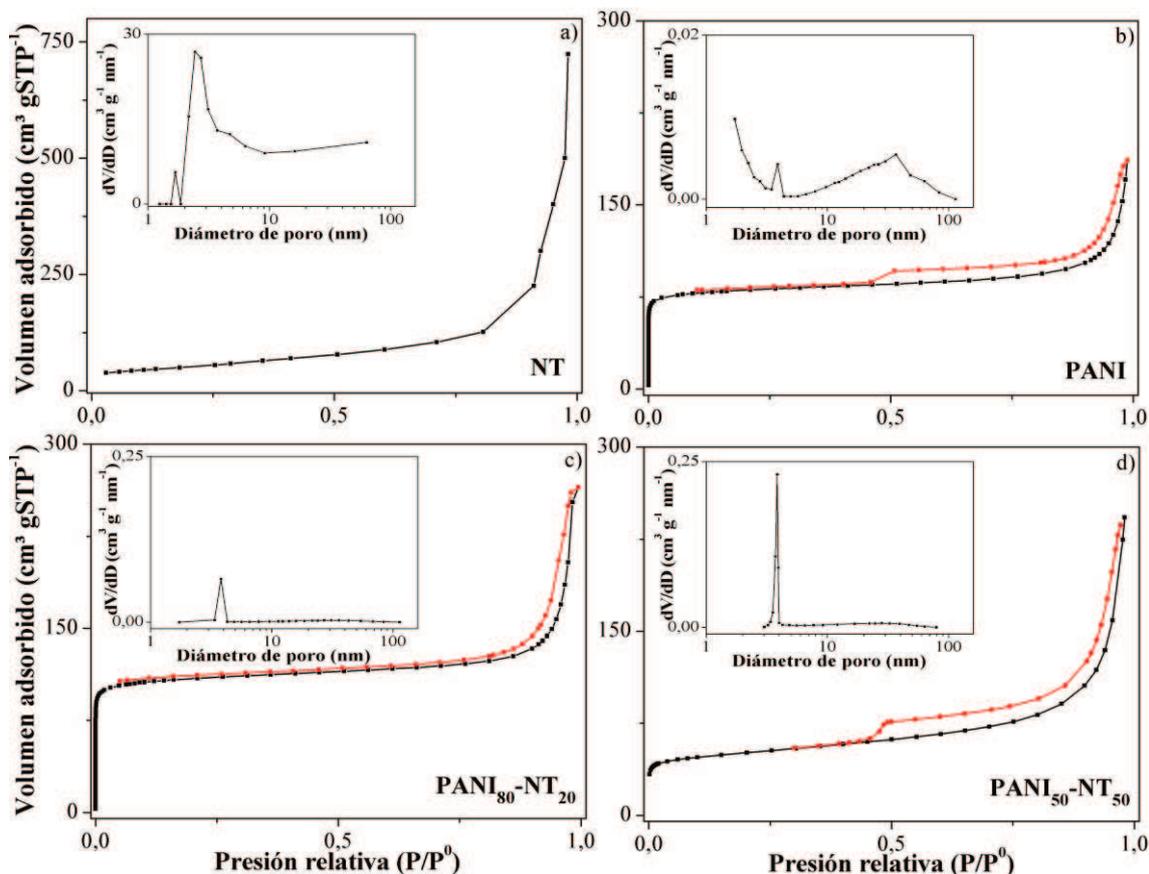
consistentes con lo reportado en bibliografía. Por ejemplo, David et al. [4] sintetizaron materiales combinados de PANI y nanotubos de carbón de pared simple funcionalizados con ácido carboxílico. Al aumentar la cantidad de nanotubos, los autores observaron un fuerte incremento en la conductividad eléctrica de los materiales en comparación con el valor obtenido para PANI. Los autores atribuyeron este aumento a: *i*) la formación de una red permeable entre los materiales, *ii*) las interacciones entre los sitios y grupos superficiales de los anillos pertenecientes a la PANI y los nanotubos, y *iii*) la formación de “puentes conductores” por parte de los nanotubos, acelerando de esta forma la transferencia de carga. A su vez, autores como Maser et al. [5] y Kondawar et al. [6] reportaron comportamientos similares en sus estudios, donde el agregado de materiales carbonosos (nanotubos de carbón) a la PANI resultó en un aumento en la conductividad eléctrica de los materiales combinados finales.

**Tabla 5.1.** Valores de conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), parámetro para la corrección por densificación ( $\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ ) y conductividad eléctrica corregida por densificación ( $\sigma_{corr}$ ) de los soportes NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Soporte	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\rho_{pellet}/\rho_{teo}$ (-)	$\sigma_{corr}$ (S cm <sup>-1</sup> )
NT	$1,1 \times 10^{-1}$	0,500	$5,6 \times 10^{-1}$
PANI	$1,8 \times 10^{-3}$	0,711	$5,8 \times 10^{-3}$
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	$2,8 \times 10^{-2}$	0,869	$6,5 \times 10^{-2}$
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	$2,8 \times 10^{-2}$	0,554	$1,2 \times 10^{-1}$

### 5.2.2. Determinación de propiedades texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> se presentan en la Figura 5.3(a-d). Como puede observarse, dentro de las gráficas de la Figura 5.3(a-d) se encuentran también las distribuciones de tamaño de poro de cada soporte.



**Figura 5.3.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribuciones de tamaño de poros (insertadas) de los soportes: a) NT, b) PANI, c) PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y d) PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

De manera análoga a lo presentado en los capítulos anteriores, las curvas de adsorción se presentan con línea negra y las de desorción con línea roja. En el caso de los nanotubos de carbón, la isoterma corresponde a una de tipo III en el rango de presiones relativas ( $P/P^0$ ) moderadas [7]. Sin embargo, debido a la escasez de puntos disponibles a bajas  $P/P^0$ , no es posible determinar con certeza el tipo de isoterma en ese rango. Para PANI y los soportes combinados, las isothermas presentan una forma de tipo I en el rango de  $P/P^0$  bajas, mientras que a valores medios la forma adoptada es semejante a una de tipo II [7]. Las isothermas correspondientes a los soportes PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> (Figura 5.9(b-d)) presentan un ciclo de histéresis del tipo H4 [7], mientras que los NT no presentan histéresis. Este resultado concuerda con los de Inoue et al. [8], donde la rama de desorción para los NT coincide exactamente con la rama de adsorción, indicando la ausencia de histéresis.

Por otra parte, en la Tabla 5.2 se resumen los valores de superficie específica,

volumen total de poros, volumen de microporos y diámetro medio de poros de los soportes.

**Tabla 5.2.** Valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen total de poros ( $V_{TP}$ ), volumen de microporos ( $V_{microP}$ ) y diámetro medio de poro ( $\bar{d}$ ) para NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Soporte	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{TP}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{microP}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$\bar{d}$ (nm)
NT	179	0,389	n.d.	25,0
PANI	430	0,396	0,043	3,6
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	318	0,279	0,102	3,8
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	187	0,387	0,140	8,0

n.d. no disponible

Los valores de  $S_{BET}$  y  $V_{TP}$  para los soportes “puros”, es decir para PANI y NT, son concordantes con los reportados en bibliografía [9,10]. En el caso de los soportes combinados, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, se observa que el valor de  $S_{BET}$  disminuye con el agregado de los NT. Este resultado es consistente con lo informado por Zhou et al. [11], quienes prepararon soportes combinados de polianilina, nanotubos de carbón y óxido de grafeno. Las superficies específicas reportadas fueron 79, 4 y 222  $m^2 g^{-1}$  para polianilina, óxido de grafeno y nanotubos de carbón, respectivamente. El soporte combinado usando polianilina y óxido de grafeno presentó una superficie específica igual a 50  $m^2 g^{-1}$ , mientras que el combinado empleando polianilina y nanotubos de carbón mostró un valor igual a 77  $m^2 g^{-1}$ . Los autores atribuyeron este último resultado a un crecimiento de la polianilina sobre los nanotubos de carbón durante la polimerización química in-situ, lo que generaría algún taponamiento en los poros o haría inaccesible la entrada a parte de ellos. De manera análoga, Li et al. [12] sintetizaron soportes combinados utilizando polianilina y carbón mesoporoso ordenado. Determinaron que la superficie específica del soporte combinado era inferior a la sumatoria ponderada de las superficies específicas de los soportes puros. Los autores concluyeron que, durante la

polimerización, la anilina probablemente polimerizó dentro de los canales carbonosos, lo que redujo la superficie específica.

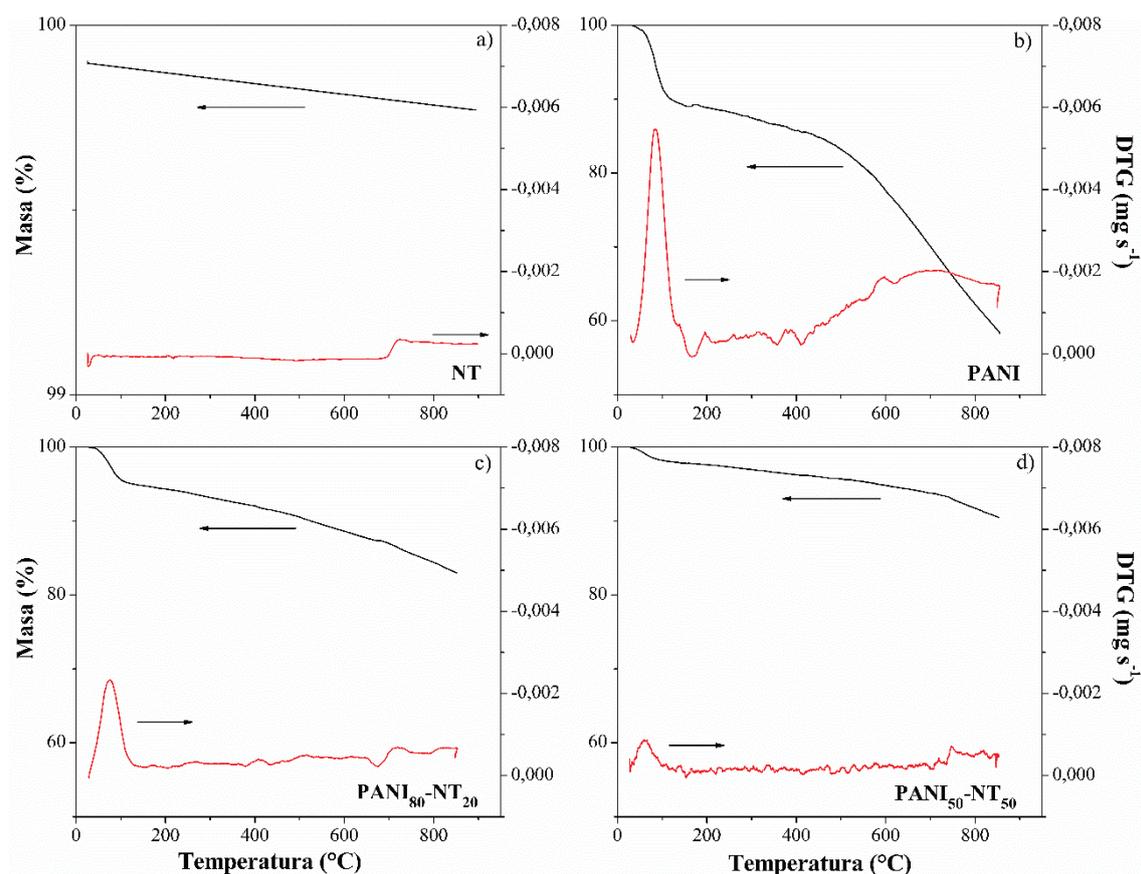
Los valores de  $V_{\text{microP}}$  de PANI y los soportes combinados se presentan en la Tabla 5.2. Se observa que, en los soportes combinados,  $V_{\text{microP}}$  sigue una tendencia opuesta a la de otros parámetros texturales ( $S_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{TP}}$ ), aumentando a medida que se incrementa la proporción de NT.

Respecto al análisis de la distribución de tamaño de poros insertada en la Figura 5.3(a-d), en los casos de los NT se aprecia la presencia de micro y mesoporosidad [13], mientras que en el caso de la PANI se observa micro, meso y macroporosidad. En los soportes combinados se observa un aumento en la cantidad de micro y mesoporos, el cual se incrementa conforme aumenta el porcentaje másico de los NT en el material. Li et al. [12] observaron una tendencia similar, donde la distribución de tamaño de poros para el material combinado presentó una marcada micro y mesoporosidad, atribuida al uso de carbón mesoporoso ordenado.

Como se observa en la Tabla 5.2, el mayor valor para el diámetro medio de poro corresponde a los NT, mientras que el menor se encuentra para PANI, lo cual concuerda con los datos obtenidos de la bibliografía [9,14]. Por su parte, los materiales combinados presentan un comportamiento similar al de otras variables, en las que la proporción de cada soporte puro influye en el valor final. Es así que para PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>, donde la proporción de PANI es mayor a la de los NT, el valor de  $\bar{d}$  es cercano al valor obtenido para PANI pura. En cambio, para PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, con proporciones iguales de PANI y NT, el valor de diámetro medio de poro aumenta respecto al de PANI pura [12].

### 5.2.3. Termogravimetría y análisis térmico diferencial

Los termogramas de NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> se presentan en la Figura 5.4(a-d). En la curva de TGA correspondiente a los NT se aprecia una pérdida de masa despreciable (menor al 0.5% al finalizar la medición).



**Figura 5.4.** Curvas de TGA y DTG de los soportes: a) NT, b) PANI, c) PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y d) PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Por su parte, las curvas correspondientes a PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> presentan una pequeña disminución en el porcentaje de masa (menos del 10, 5 y 2,5%, respectivamente) en el rango de 25 y 150 °C, asociado a la pérdida de agua de las muestras. Posteriormente, se observa una pérdida de masa más pronunciada (entre 150 y 850 °C), que podría deberse a la descomposición térmica de la PANI y/o a la carbonización de intermediarios químicos. Respecto al estudio termogravimétrico de la polianilina, Bhadra et al. [15] realizaron estos análisis antes y después del proceso de carbonización. La polianilina fue sintetizada mediante electropolimerización y se evaluaron diferentes temperaturas de carbonización: 150, 200 y 250 °C. Los autores describen seis escalones y picos en las curvas de TGA y DTG de la polianilina sin carbonizar, respectivamente: *i*) antes de los 150 °C, debido a las pérdidas de agua retenida en el soporte, *ii*) entre 150 y 250 °C, probablemente causado por el HCl no unido (proveniente de la síntesis), *iii*) entre 250 y 310 °C, posiblemente por el agua unida actuando como dopante secundario, *iv*) entre 310 y 390 °C, debido al HCl unido actuando

como dopante primario, v) entre 440 y 650 °C, causado a la descomposición térmica de la polianilina y, finalmente vi) entre 650 y 800 °C, posiblemente por la carbonización final de intermediarios químicos. Los autores notaron que, al aumentar la temperatura de carbonización, algunos de los “escalones” en el TGA y picos en el DTG se hicieron más pequeños o desaparecieron. Al elevar la temperatura de carbonización, las pérdidas debidas al HCl no ligado disminuyen notablemente, lo cual puede estar relacionado a la evaporación del agua o del HCl o a la formación de enlaces entre estos compuestos y la polianilina. A su vez, notaron que a las temperaturas de carbonización iguales a 150 y 200 °C se indujo un dopaje térmico tanto del agua como del HCl. Sin embargo, para una temperatura de carbonización igual a 250 °C observaron que los dopajes térmicos se ven desfavorecidos, predominando entonces el proceso de desdopaje. Por otra parte, concluyeron que la polianilina siempre dejará un residuo a 800 °C, cuanto mayor sea la temperatura en el tratamiento de carbonización, más carácter carbonoso tendrá el residuo.

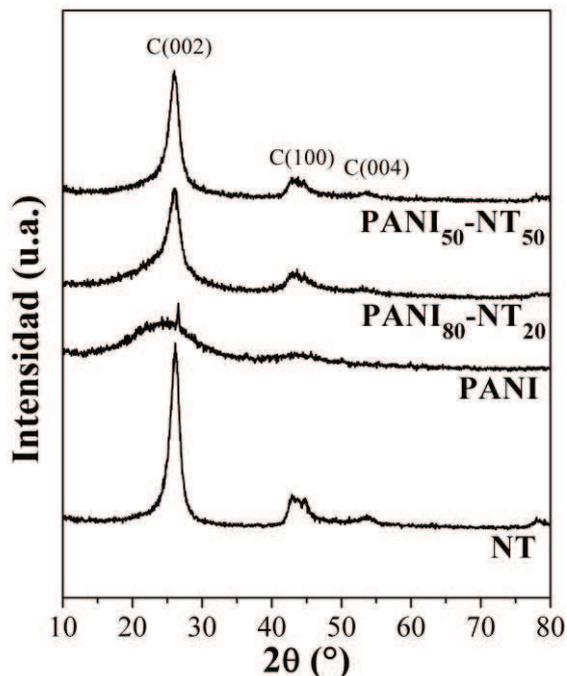
En lo que respecta a los soportes combinados, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, se aprecia en los termogramas que los residuos finales (a 900 °C) son mayores conforme aumenta la cantidad de NT incorporada en el material. Estos resultados concuerdan con lo hallado por David et al. [4], quienes observaron una mayor estabilidad térmica para los materiales combinados, debido a la formación de una estructura más ordenada por la presencia de los NT durante la síntesis.

### 5.2.4. Difracción de rayos X

Los difractogramas de los soportes analizados en este capítulo se muestran en la Figura 5.5. De forma análoga a los observado en los soportes carbonosos de los capítulos anteriores, los difractogramas de estos soportes presentan a 23,5° y 43° los picos característicos del C(002) y C(100) correspondientes al carbono grafitico y turbostrático, respectivamente [16–19]. Esto concuerda con lo hallado por Fan et al. [20] quienes realizaron estudios de caracterización sobre la polianilina sintetizada en presencia de óxido de grafeno (PANI-GO) antes y después de someterla al proceso de carbonización. Para PANI-GO sin el proceso de carbonización hallaron dos picos anchos y solapados a 20 y 25 °, correspondientes a (020) y (200), respectivamente, de la forma emeraldina del polímero. Los picos mencionados son similares a los mostrados en el difractograma de la polianilina prístina [20]. Por otro lado, para PANI-GO luego del proceso de

carbonización, se observaron picos a 25 y 44 °, adjudicados a las fases (002) y (100) del carbono grafitico y turbostrático.

Cabe mencionar que para NT, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> se aprecia un pico en la zona de 54° correspondiente al plano (004) del carbono [21].



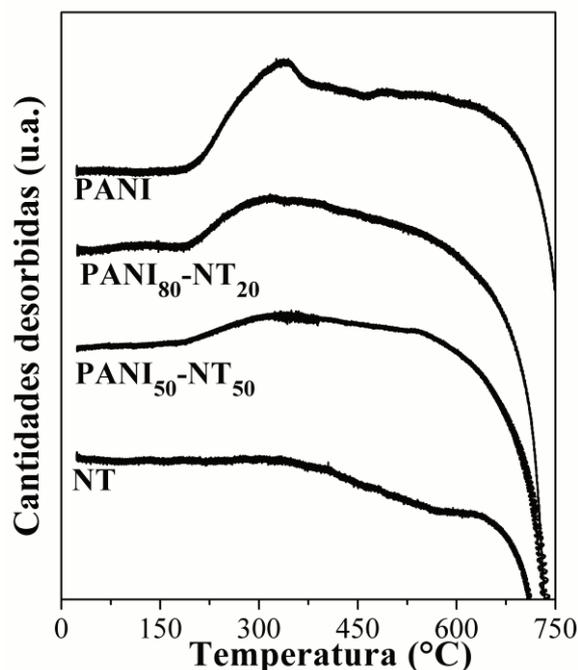
**Figura 5.5.** Difractogramas de los soportes NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

La presencia de carbono grafitico y turbostrático, como se mencionó anteriormente, se traduce en un aumento de la conductividad eléctrica [19]. Además, el agregado de los NT en los materiales combinados favorece al aumento en las señales del carbono grafitico y turbostrático, lo que también se refleja en un incremento de la conductividad eléctrica.

A su vez, es importante destacar que el agregado de NT implica un aumento en la cristalinidad del material, evidenciado por la presencia de picos esbeltos en el patrón de difracción que se intensifican conforme aumenta el porcentaje másico de NT. Este fenómeno se atribuye al crecimiento del polímero sobre la estructura de los NT, lo que resulta en una estructura más ordenada y cristalina [4].

### 5.2.5. Desorción a temperatura programada

En la Figura 5.6 se muestran las curvas de DTP de los soportes analizados en este capítulo. Como se mencionó previamente, esta técnica permite el estudio de grupos funcionales superficiales en los diversos soportes teniendo en cuenta que los mencionados grupos se desorben a temperaturas y en compuestos diferentes (véase Tabla 3.3).



**Figura 5.6.** Perfiles de DTP de los soportes NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

En el caso de los NT, se observa que la curva no presenta picos de desorción en el rango de temperaturas analizado, lo que indica la ausencia de grupos funcionales superficiales. Este resultado es consistente con lo reportado en la bibliografía, como en el trabajo de Veizaga et al. [22].

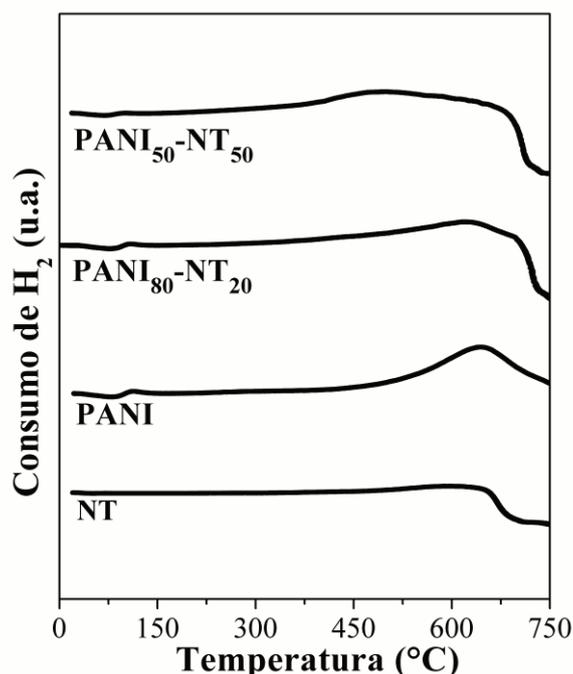
Por su parte, en la curva de DTP correspondiente a la PANI aparecen picos de desorción a partir de los 250 °C. Este material posee grupos funcionales superficiales que se desorben en forma de CO y en CO<sub>2</sub>, es decir carboxilos, lactonas, anhídridos, fenoles y éteres [23,24]. Quílez Bermejo [9] comparó el comportamiento en DTP de la polianilina carbonizada en atmósferas inerte y oxidativa, y atribuyó los picos a altas temperaturas a la presencia de grupos fenólicos en el material. A su vez, corroboró la existencia de grupos que desorben en forma de CO<sub>2</sub>.

En cuanto a los soportes combinados, se evidencia la presencia de grupos funcionales superficiales en ambos casos. Cualitativamente, se observa que los grupos funcionales se encuentran en mayor proporción en el soporte que presenta un mayor contenido de PANI, es decir en PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>. Este resultado concuerda con lo hallado a través de TGA y DTG para dicho soporte (Figura 5.4).

### 5.2.6. Reducción a temperatura programada

Entre los grupos más comúnmente hallados en superficies de soportes funcionalizados químicamente se encuentran los grupos anhídridos carboxílicos, lactonas, quinonas, entre otros. Cada uno de ellos, en presencia de temperatura y H<sub>2</sub>, liberará CO o CO<sub>2</sub> como se explicó en los capítulos anteriores [25,26].

En la Figura 5.7 se muestran los perfiles de RTP de los soportes analizados en este capítulo. La curva correspondiente a los NT no presenta picos de consumo de H<sub>2</sub>, lo que concuerda con lo hallado en bibliografía [10].



**Figura 5.7.** Perfiles de RTP de los soportes NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Por otra parte, el perfil de la PANI muestra un pico a altas temperaturas asociado

a grupos funcionales superficiales, al agotamiento del soporte o a la descomposición del material a altas temperaturas [27]. Respecto a este último punto, es importante recordar que la polianilina (como polímero, antes de su etapa de carbonización) es un material que se descompone de forma considerable con la temperatura. El soporte analizado mediante RTP es la polianilina luego del proceso de carbonización. Sin embargo, es posible que el material carbonizado aún pueda sufrir algún tipo de descomposición térmica que dé lugar a la aparición de picos en mediciones como las de RTP [24,28]. Por otro lado, el consumo de  $H_2$  a altas temperaturas también puede deberse a la presencia de ciertos grupos funcionales ( $HCN$ ,  $NO$  y  $N_2$ ), análogamente a lo observado en capítulos anteriores para el caso de la funcionalización con urea [29]. A su vez, dicha descomposición térmica se evidenció claramente en las mediciones de TGA y DTG.

### 5.3. Caracterización de los catalizadores mono y bimetalicos

Una vez optimizado el proceso de síntesis de los soportes, habiendo comprobado su reproducibilidad y teniéndolos caracterizados, se prepararon los catalizadores mono y bimetalicos mediante el método de polioli.

En este punto es necesario aclarar que se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en capítulos anteriores (3 y 4), donde la formulación de PtRe(3) fue la que presentó el mejor comportamiento. Por lo tanto, en este capítulo, solo se evaluaron los catalizadores monometalicos de Pt y los bimetalicos de PtRe con una carga de Re del 3 % p/p.

Los métodos de caracterización físico y electroquímicos utilizados para estudiar a los catalizadores en este capítulo son los mismos que los implementados anteriormente: quimisorción de  $H_2$ , reacción test de hidrogenación de benceno, RTP, DRX, TEM, voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. De manera análoga a los capítulos de carbón mesoporoso y carbón activado a partir de cáscara de arroz, se seleccionaron los mejores catalizadores para evaluarlos en una DEFC prototipo.

#### 5.3.1. Quimisorción de hidrógeno

La quimisorción de  $H_2$  ha sido una herramienta muy utilizada para la

cuantificación del número y tamaño de átomos o partículas metálicas. En capítulos anteriores se abordaron en detalle trabajos previos sobre Re y las dificultades que presenta en la quimisorción del hidrógeno molecular [30–32]. También se discutieron investigaciones sobre los cambios quimisorptivos al trabajar con la dupla bimetalica PtRe [33,34].

**Tabla 5.3.** Valores de capacidad quimisorptiva (H), energía de activación ( $E_{aBz}$ ) y velocidad inicial ( $R_{Bz}^0$ ) para la reacción de hidrogenación de benceno de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Soporte	Catalizador	H ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$E_{aBz}$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$R_{Bz}^0$ ( $\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ )
NT	Pt	242	7,3	3,4
	PtRe(3)	225	11,1	4,3
PANI	Pt	120	20,5	1,1
	PtRe(3)	77	13,1	1,2
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	Pt	134	15,1	3,0
	PtRe(3)	121	14,0	2,1
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	Pt	170	9,8	3,7
	PtRe(3)	123	10,5	3,4

En la Tabla 5.3 se muestran los valores de capacidad quimisorptiva de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. Los valores obtenidos para los catalizadores bimetalicos son inferiores a los de sus correspondientes monometalicos. En los casos de los catalizadores bimetalicos soportados sobre PANI y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, las diferencias son más pronunciadas, pero para PtRe(3)/NT y PtRe(3)/PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>, a pesar de presentar capacidades quimisorptivas menores que la del monometalico, la diferencia no es tan marcada. Los resultados hallados para estos catalizadores concuerdan con lo analizado en el capítulo 3 de esta Tesis y, también, con lo reportado por Isaacs et al. [33] y Simonetti et al. [34], sugiriendo

una posible interacción entre los metales (Pt y Re).

En cuanto a la variación de las capacidades quimisorptivas según el soporte, se observa claramente que los catalizadores soportados sobre NT presentan los valores más altos, mientras que aquellos soportados sobre PANI muestran los valores más bajos. De manera consistente con lo hallado para otras variables analizadas en este capítulo, los catalizadores preparados sobre los soportes combinados presentan valores de capacidades quimisorptivas intermedios y acorde al contenido de NT y PANI que poseen. Como se mencionó previamente, Veizaga [10] atribuyó las variaciones halladas en las capacidades quimisorptivas a la influencia que posee el soporte en la estructura del metal depositado.

### 5.3.2. Reacción test de hidrogenación de benceno

Los resultados correspondientes a la energía de activación y a la velocidad inicial para la reacción de hidrogenación de benceno se resumen en la Tabla 5.3.

En el caso del catalizador PtRe(3)/NT se puede apreciar que ambos parámetros,  $E_{aBZ}$  y  $R_{BZ}^0$ , aumentan (52% y 26%, respectivamente) en comparación con los obtenidos para Pt/NT. Como se mencionó anteriormente, estos resultados indican que no existen impedimentos geométricos o de bloqueo por parte del Re. Además, evidencian modificaciones electrónicas de los sitios de Pt como consecuencia del agregado de este segundo metal.

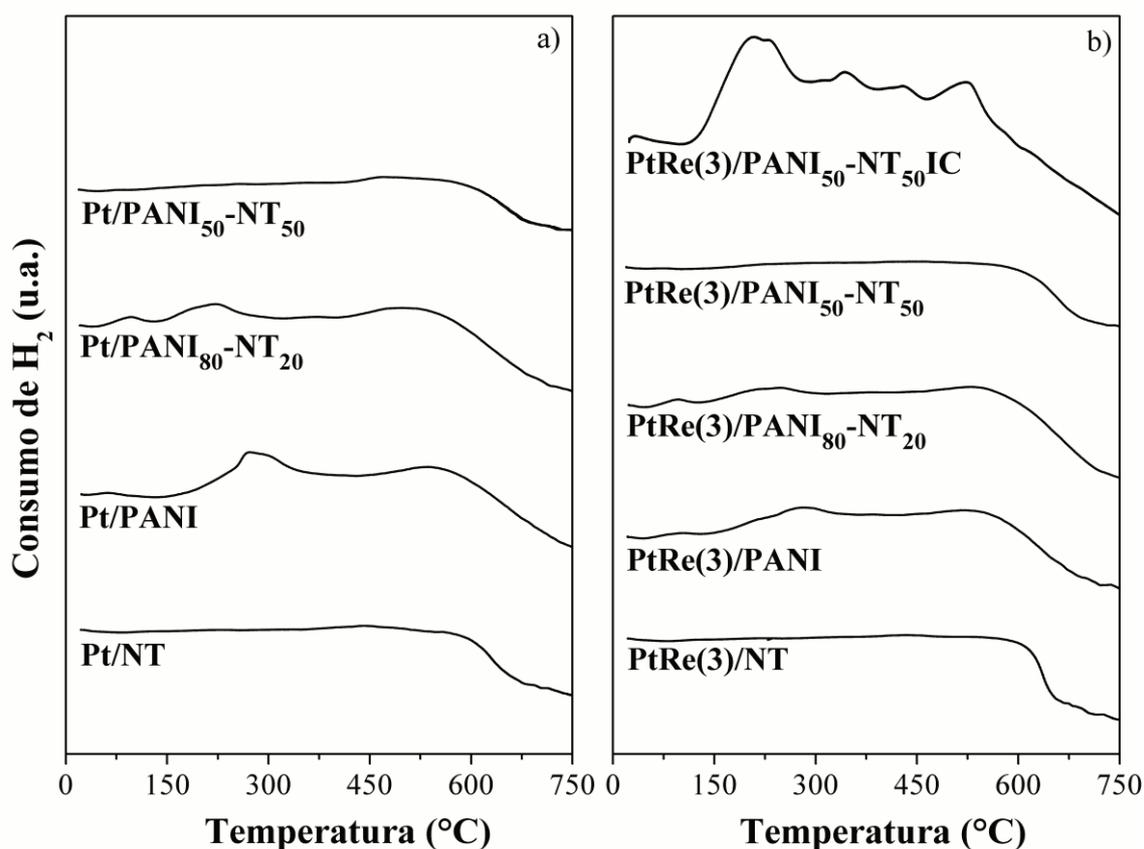
Por su parte, el catalizador bimetalico soportado sobre PANI presenta una disminución de aproximadamente un 35% en el valor de  $E_{aBZ}$  respecto al monometálico. En cambio, el valor de  $R_{BZ}^0$  se mantiene casi constante, con una variación menor al 10% respecto al monometálico. En cuanto a la energía de activación, las variaciones observadas podrían indicar modificaciones electrónicas debido al agregado de Re, así como interacciones del tipo metal-soporte como resultado de la presencia de grupos funcionales en la superficie del soporte.

Los catalizadores bimetalicos soportados sobre PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> exhiben variaciones en  $E_{aBZ}$  respecto a sus correspondientes monometálicos, acorde al contenido de cada soporte puro. Es decir, las variaciones para PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> son similares a las halladas para PANI mientras que las de PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> se asemejan a las de NT. Las modificaciones en los valores de  $E_{aBZ}$  podrían indicar modificaciones del tipo

electrónicas en los sitios de Pt como consecuencia del agregado del promotor. Por su parte, los valores de  $R_{BZ}^0$  disminuyen, para ambos soportes, en comparación con los obtenidos para sus correspondientes monometálicos, lo que podría indicar un leve efecto de dilución o bloqueo.

### 5.3.3. Reducción a temperatura programada

Los perfiles de RTP de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> preparados mediante el método de poliol se presentan en las Figuras 5.8 a y b. Es importante aclarar que solo se preparó el catalizador bimetalico PtRe(3) a través del método de impregnación convencional (IC) soportado sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> y se muestra en la Figura 5.8b.



**Figura 5.8.** Perfil de RTP de los catalizadores de a) Pt y b) PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> preparados mediante el método de poliol.

Los picos de reducción del Pt y Re se presentan en las zonas de 100 - 200 °C y 350 - 450 °C, respectivamente [35,36]. En el catalizador bimetálico PtRe(3)/PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> IC se observa la presencia del fenómeno de co-reducción de Pt y Re, como se mencionó para los catalizadores soportados sobre CM y CAH [37]. También se observa que los picos en la zona de reducción del Re son prácticamente nulos en el catalizador bimetálico analizado.

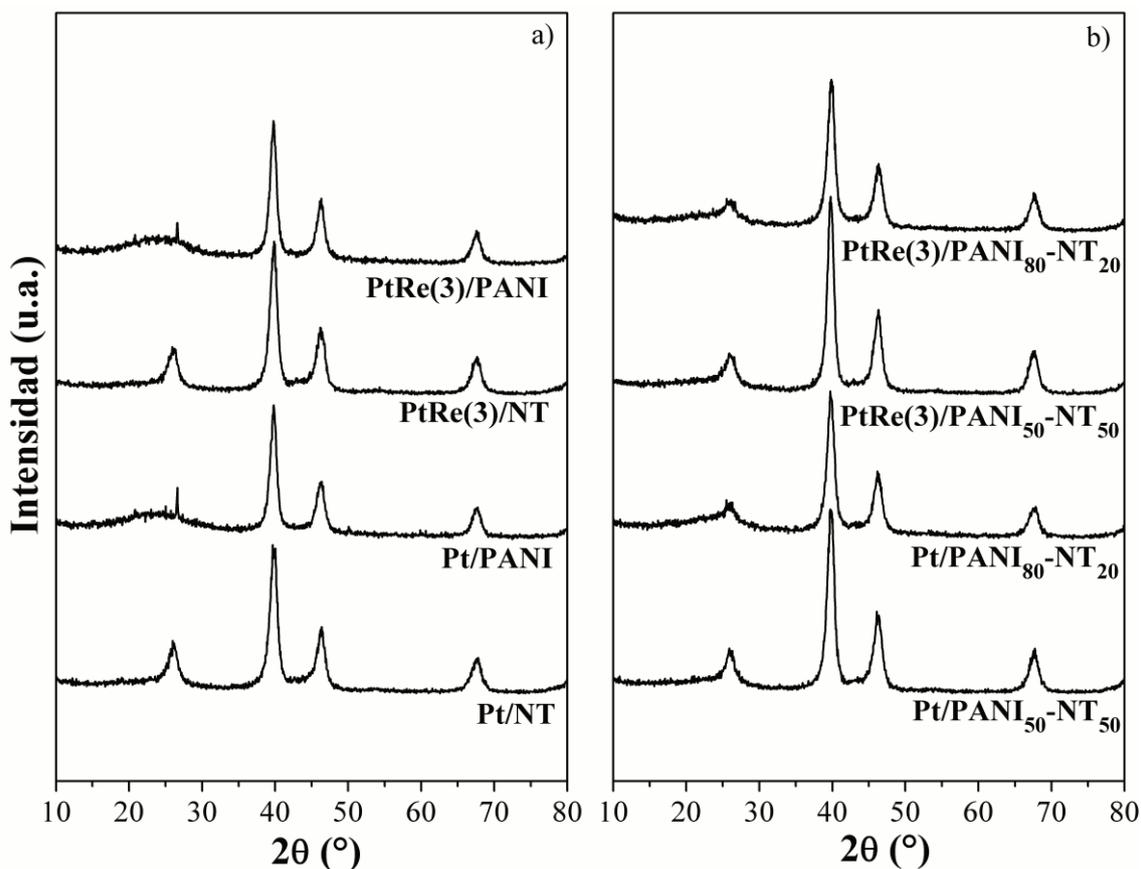
Por otro lado, en los perfiles de los catalizadores sintetizados mediante el método de polirol, no se identifican picos significativos en las regiones de reducción de los metales. Este resultado, en concordancia con lo observado previamente, sugiere que el Pt se encuentra predominantemente en su estado metálico (Pt<sup>0</sup>) [38]. En cuanto al Re, su compleja reducibilidad dificulta la obtención de conclusiones precisas sobre su estado de oxidación a partir de esta técnica. Con el propósito de obtener información complementaria, se realizó un análisis mediante XPS; sin embargo, los datos no fueron concluyentes en relación con este metal. Cabe mencionar que para los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre PANI y PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> se aprecia un pico en la zona 200 - 350 °C que indica que no todo el contenido de Pt pudo ser efectivamente reducido por el método de preparación.

### 5.3.4. Difracción de rayos X

En las Figuras 5.9(a y b) se muestran los difractogramas de los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. Al igual que en los capítulos anteriores, se observan claramente los picos de difracción correspondientes a los planos de reflexión del Pt (111), (200) y (220) en los ángulos 40°, 46° y 68°, respectivamente [39]. En lo que respecta al Re, los picos de difracción alrededor de 39° y 67,8°, correspondientes con los planos (002) y (110) respectivamente, se solapan con los picos de Pt [40].

Los valores de parámetro de red y diámetro medio de cristalita, obtenidos a través del pico de Pt (220), se presentan en la Tabla 5.4. Se observa, en todos los casos, que las variaciones en los parámetros de red de los catalizadores bimetálicos respecto a sus correspondientes monometálicos son nulas o despreciables. Como se explicó anteriormente, debe tenerse en cuenta que los valores de tamaños atómicos del Pt y del Re son similares (1,39 y 1,37 Å, respectivamente) [40] y, al tener valores equivalentes o

similares de parámetros de red, resulta difícil llegar a alguna conclusión sobre la ocupación de átomos de Re en la estructura cristalina del Pt. Además, las variaciones en los soportes no se tradujeron en cambios significativos en los valores de  $P_{red}$ . Al respecto, De et al. [41] evaluaron catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre nanotubos de carbón (NT), polianilina (PANI) y un soporte obtenido a través de la mezcla mecánica de los dos primeros (PANI-NT). Comparativamente, los valores de parámetro de red obtenidos para un catalizador comercial (Pt/C) y Pt/NT son muy similares (3,936 y 3,931 Å), por su parte el valor para el catalizador Pt/PANI-NT presentó una pequeña variación (3,926 Å).



**Figura 5.9.** Difractogramas de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre: a) NT y PANI y b) PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> y PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>.

Por otro lado, los valores de diámetro medio de cristalita no muestran diferencias significativas entre los catalizadores bimetalicos y los monometálicos. En cada soporte, la diferencia es de 0,2 nm, siendo la PANI el único soporte en el cual el catalizador

bimetálico presenta un valor de diámetro de cristalita inferior al valor del monometálico.

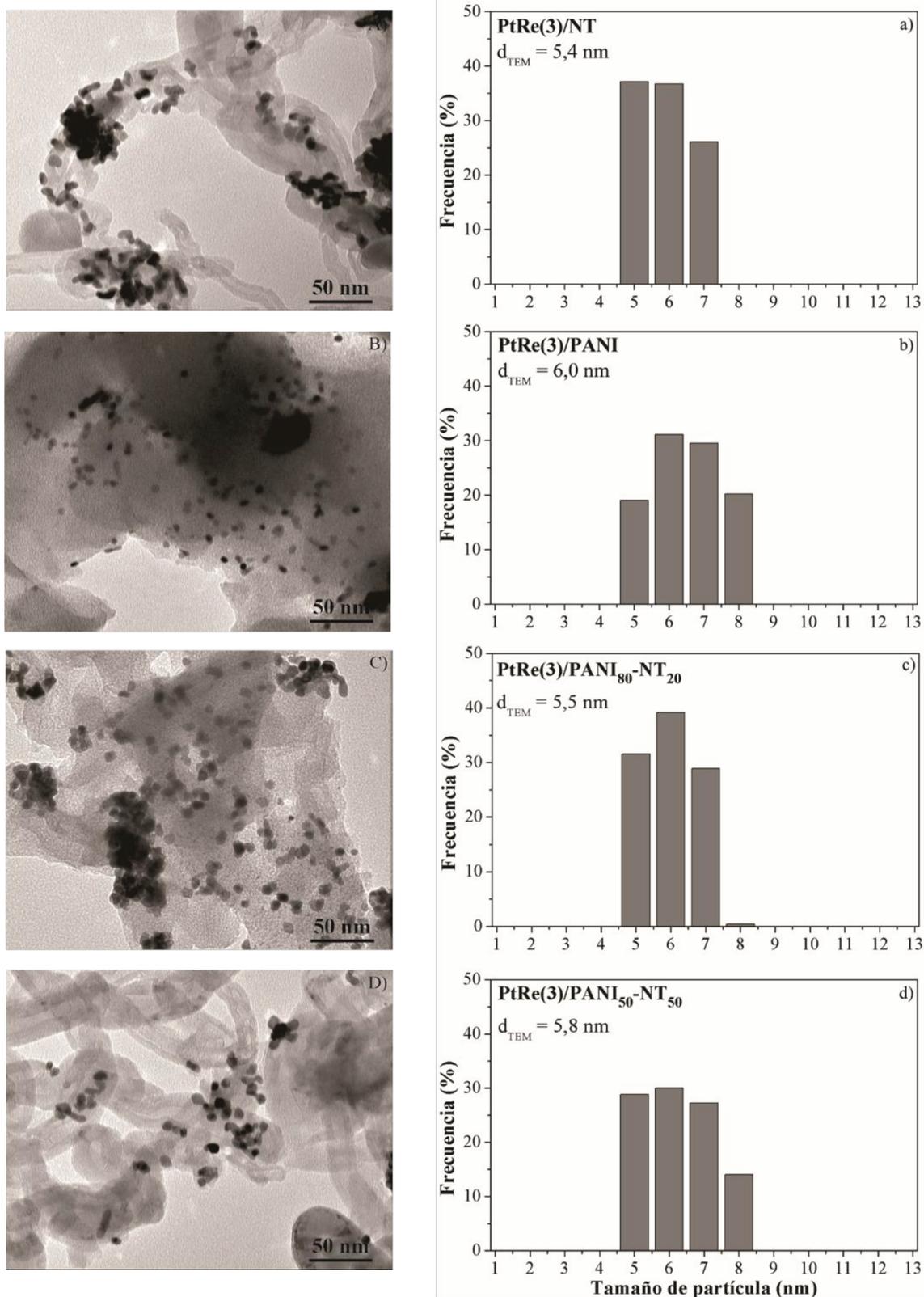
**Tabla 5.4.** Valores del parámetro de red ( $P_{red}$ ) y del diámetro medio de cristalita ( $d_{DRX}$ ) obtenidos mediante DRX y diámetro medio de partícula ( $d_{TEM}$ ) determinado a partir de TEM para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Soporte	Catalizador	$P_{red}$ (nm)	$d_{DRX}$ (nm)	$d_{TEM}$ (nm)
NT	Pt	0,3919	5,3	n.d.
	PtRe(3)	0,3919	5,5	5,4
PANI	Pt	0,3918	6,2	n.d.
	PtRe(3)	0,3918	6,0	6,0
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	Pt	0,3919	5,5	n.d.
	PtRe(3)	0,3916	5,7	5,5
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	Pt	0,3917	5,6	n.d.
	PtRe(3)	0,3919	5,8	5,8

n.d.: no disponible.

### 5.3.5. Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías de los catalizadores de PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> se muestran en la Figura 5.10. Por otro lado, los valores de diámetro medio de las partículas metálicas se presentan en la Tabla 5.4.



**Figura 5.10.** Micrografías (A-D) y distribuciones de tamaño de partícula (a-d) obtenidas mediante TEM para los catalizadores bimetálicos PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Se pueden observar claramente las diferencias morfológicas entre los soportes puros. En la micrografía de los NT, se distingue su forma tubular característica, mientras que para PANI no se observa una morfología definida. En cuanto a los soportes combinados, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> muestra una morfología muy similar a la de PANI. En cambio, para PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, se percibe una combinación más equitativa de las morfologías de los soportes puros, con formas tubulares correspondientes a los NT y crecimientos irregulares alrededor o cercanos a los nanotubos, sin una forma definida, que corresponden a PANI. Se observa que las partículas metálicas están distribuidas de manera homogénea, estos hallazgos son consistentes con los obtenidos en capítulos previos.

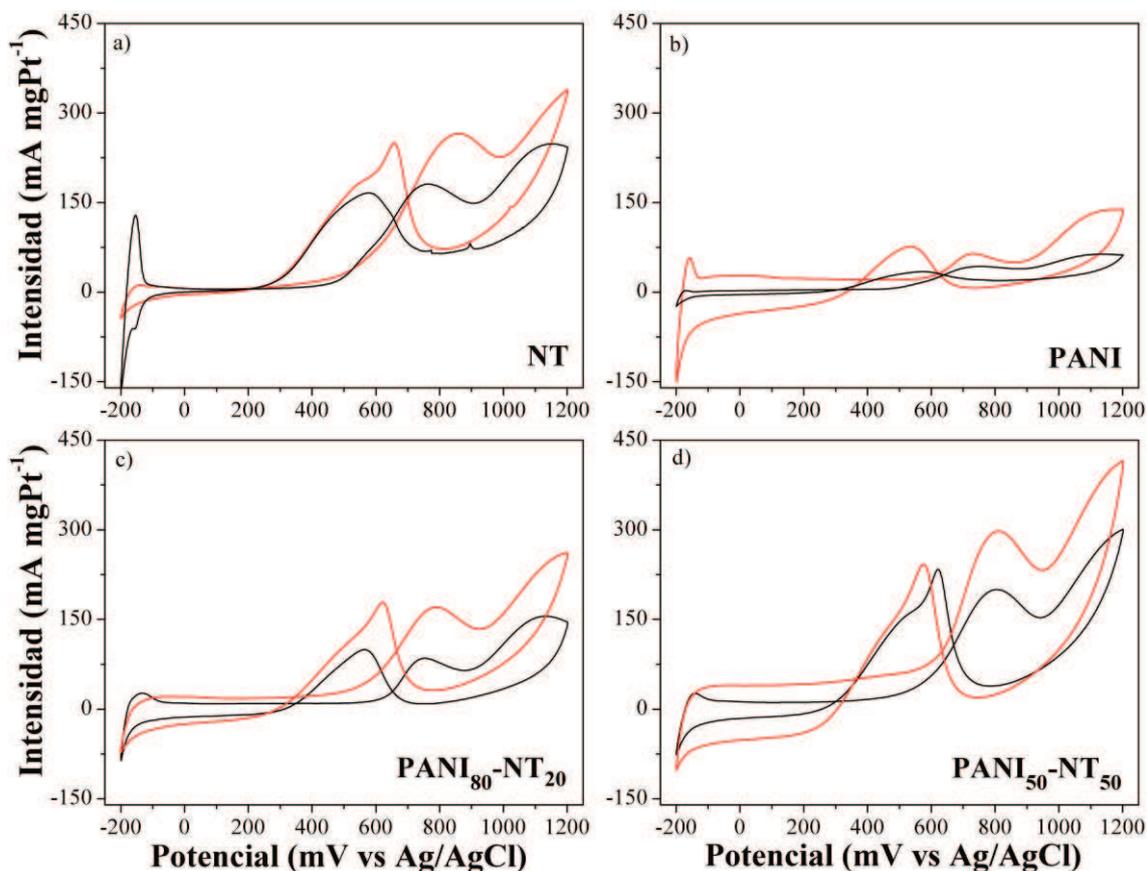
En cuanto al diámetro medio de partícula calculado mediante esta técnica, se observa que el menor valor de  $d_{TEM}$  corresponde al catalizador soportado sobre NT, mientras que el mayor valor corresponde al catalizador soportado sobre PANI. Los valores de  $d_{TEM}$  para los catalizadores bimetálicos soportados sobre PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> no coinciden, en este caso, con las proporciones de los soportes puros. Sin embargo, los valores obtenidos son consistentes con los de diámetro medio de cristalita obtenidos a través de DRX. Similares resultados obtuvieron autores como De et al. [41], Nan et al. [42] y Kim et al. [43], quienes observaron que los tamaños de cristalita y de partícula obtenidos mediante DRX y TEM, respectivamente, fueron muy similares.

### 5.3.6. Voltametría cíclica

En las Figuras 5.11(a-d) se muestran los voltagramas cíclicos correspondientes a los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. A su vez, en la Tabla 5.5 se presentan los valores correspondientes al potencial de inicio de oxidación del etanol, la corriente anódica máxima y el potencial al que la misma se produce.

En las curvas se puede notar que, independientemente del soporte, los picos correspondientes al barrido anódico de los catalizadores bimetálicos son superiores a sus correspondientes monometálicos, lo cual se traduce en corrientes anódicas más elevadas y, por tanto, un mejor desempeño electrocatalítico. En el caso de los catalizadores analizados en este capítulo, también se aprecia un hombro, entre 400y 500 mV, en el pico correspondiente al barrido catódico lo cual puede deberse, como se mencionó

anteriormente, a la oxidación de diferentes especies o en diferentes sitios [44].



**Figura 5.11.** Voltagramas cíclicos de los catalizadores de Pt (línea negra) y PtRe(3) (línea roja) soportados sobre: a) NT, b) PANI, c) PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y d) PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

En cuanto a los valores de  $E_{EtOH,ONSET}$  se observa que, para la mayoría de los soportes, la adición de Re implica una disminución significativa de dicho parámetro. Este efecto puede atribuirse a la interacción entre los metales, como se explicó en capítulos anteriores, y fue reportado por Choudhary et al. [45] y Dryzmalá et al. [46] en sus estudios. En el caso de los catalizadores soportados sobre PANI, se observa que los valores de  $E_{EtOH,ONSET}$  son muy similares aunque el reportado para el catalizador bimetalico es ligeramente mayor que el obtenido para su correspondiente monometálico.

**Tabla 5.5.** Valores correspondientes al potencial de inicio de oxidación de etanol ( $E_{E_{IOH,ONSET}}$ ), potencial máximo y corriente máxima del pico anódico de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80-NT20</sub> y PANI<sub>50-NT50</sub>.

Soporte	Catalizador	$E_{E_{IOH,ONSET}}$ (mV vs Ag/AgCl)	Potencial máximo del pico anódico (mV vs Ag/AgCl)	Corriente máxima del pico anódico (mA mgPt <sup>-1</sup> )
NT	Pt	345	763	179
	PtRe(3)	260	854	267
PANI	Pt	434	747	43
	PtRe(3)	440	731	64
PANI <sub>80-NT20</sub>	Pt	472	751	84
	PtRe(3)	236	793	171
PANI <sub>50-NT50</sub>	Pt	321	804	199
	PtRe(3)	220	810	297

Al comparar los resultados obtenidos de los catalizadores mono y bimetalicos preparados sobre los diferentes soportes, se observó que la incorporación de NT durante la síntesis de PANI resultó en un aumento en el desempeño para la ROE. En lo que respecta a PANI, su capacidad para la reacción en estudio es limitada, mientras que los NT presentan un comportamiento moderado. Evidentemente, la combinación de ambos durante la síntesis genera una estructura más ordenada dando lugar a una sinergia [4] que mejora la actividad catalítica. Además, la presencia de los grupos funcionales proporcionados por la PANI en los soportes combinados induce interacciones electrónicas en la interfase metal-soporte, produciendo efectos positivos en el desempeño electroquímico de los catalizadores [47].

En comparación con lo obtenido para los catalizadores de Pt y PtRe(3) en los capítulos 3 y 4, se puede observar que: *i*) los valores de  $E_{E_{IOH,ONSET}}$  disminuyen para los catalizadores bimetalicos (excepto en el caso del soporte PANI), y *ii*) los valores de corriente máxima del pico anódico aumentan para los catalizadores bimetalicos. Este fenómeno podría indicar que, independientemente del soporte, el Re modifica

electrónicamente los sitios de Pt produciendo un efecto sinérgico que aumenta el desempeño en la ROE. Sin embargo, los valores de corriente máxima del pico anódico obtenidos en este capítulo son considerablemente inferiores a los obtenidos para CM, CAH y sus funcionalizaciones. Esto sugiere que las interacciones establecidas entre los metales y los soportes desempeñan un papel fundamental en el comportamiento electroquímico.

### 5.3.7. Stripping de CO

Los valores de potencial de inicio de oxidación de CO y superficie específica electroquímicamente activa se resumen en la Tabla 5.6, mientras que en la Figura 5.12 se muestran los voltagramas correspondientes al stripping de CO de los catalizadores analizados en este capítulo.

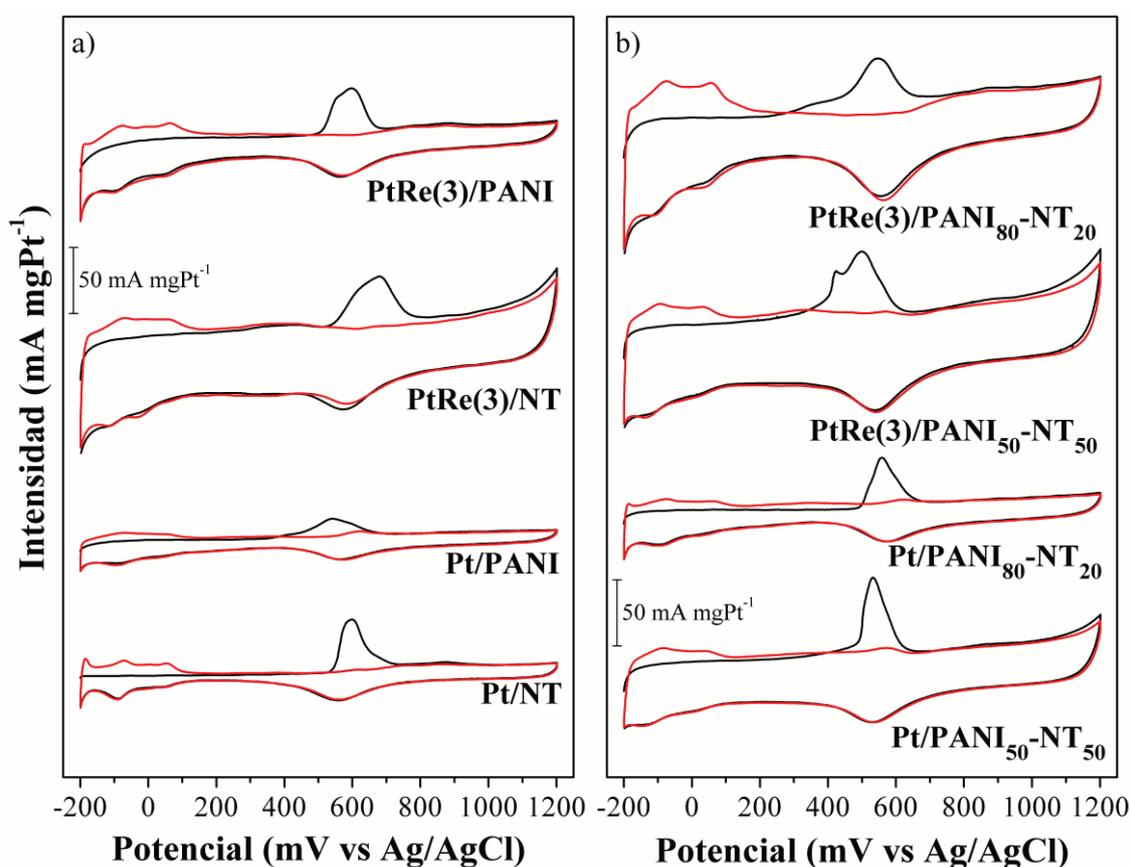
**Tabla 5.6.** Valores de superficie específica electroquímicamente activa (EASS) y potencial de inicio de oxidación del CO ( $E_{CO,ONSET}$ ) de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Soporte	Catalizador	EASS (m <sup>2</sup> gPt <sup>-1</sup> )	$E_{CO,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)
NT	Pt	31,8	522
	PtRe(3)	52,3	500
PANI	Pt	19,7	384
	PtRe(3)	35,1	467
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	Pt	24,7	501
	PtRe(3)	45,7	279
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	Pt	40,7	395
	PtRe(3)	60,4	336

Comparativamente, los valores de  $E_{CO,ONSET}$  de los catalizadores bimetálicos

fueron inferiores a los de sus respectivos monometálicos, con excepción de PtRe(3)/PANI. Como se mencionó anteriormente y concluyeron autores como Choudhary et al. [45], Drzymala et al. [46] y Veizaga et al. [44], estos resultados evidencian un efecto promotor del Re sobre el Pt.

A su vez, al evaluar los valores de EASS de los catalizadores bimetalicos en comparación con sus correspondientes monometálicos, se observó que el agregado de Re resultó en un aumento de este parámetro, independientemente del soporte utilizado. Este fenómeno podría atribuirse a la interacción entre los metales [44–46].



**Figura 5.12.** Voltagramas cíclicos de stripping de CO de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre: a) NT y PANI y b) PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> y PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>.

Por otro lado, al evaluar y comparar el desempeño de los soportes “puros”, es decir la PANI y los NT, se evidencia que el primero posee un área integrada bajo la curva inferior al del segundo, lo que se traduciría en el área expuesta de Pt a ser utilizada en la reacción. En contraposición, los soportes combinados muestran comportamientos

superiores a los de la PANI, y los mismos mejoran a mayores cantidades agregadas de NT. De et al. [41] obtuvieron resultados similares al comparar los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre nanotubos de carbón funcionalizados con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico (CNT) y un soporte combinado entre los mencionados nanotubos y polianilina (CNT-PAN). Los autores concluyeron que la mejora en el desempeño electroquímico en la reacción de oxidación de etanol del catalizador soportado sobre CNT-PAN podría atribuirse a la combinación del alto valor de superficie específica presentada por los CNT y la presencia de la polianilina en la superficie, lo que favorece el pasaje de electrones debido a su estructura de cadena conjugada. Por otro lado, se han evaluado materiales combinados en otros sistemas como, por ejemplo, supercapacitores. Li et al. [12] y Bleda-Martinez et al. [48] prepararon materiales combinando polianilina con carbón mesoporoso ordenado y carbón activado, respectivamente, utilizando el método de polimerización in-situ. En ambos casos, el uso de estos materiales combinados resultó en un mejor comportamiento en las pruebas realizadas para supercapacitores. Los autores concluyeron que la sinergia lograda y la combinación de las propiedades de ambos soportes (polianilina y carbón) contribuyeron de forma beneficiosa a la creación de un único material combinado, lo que se traduce en un mejor desempeño.

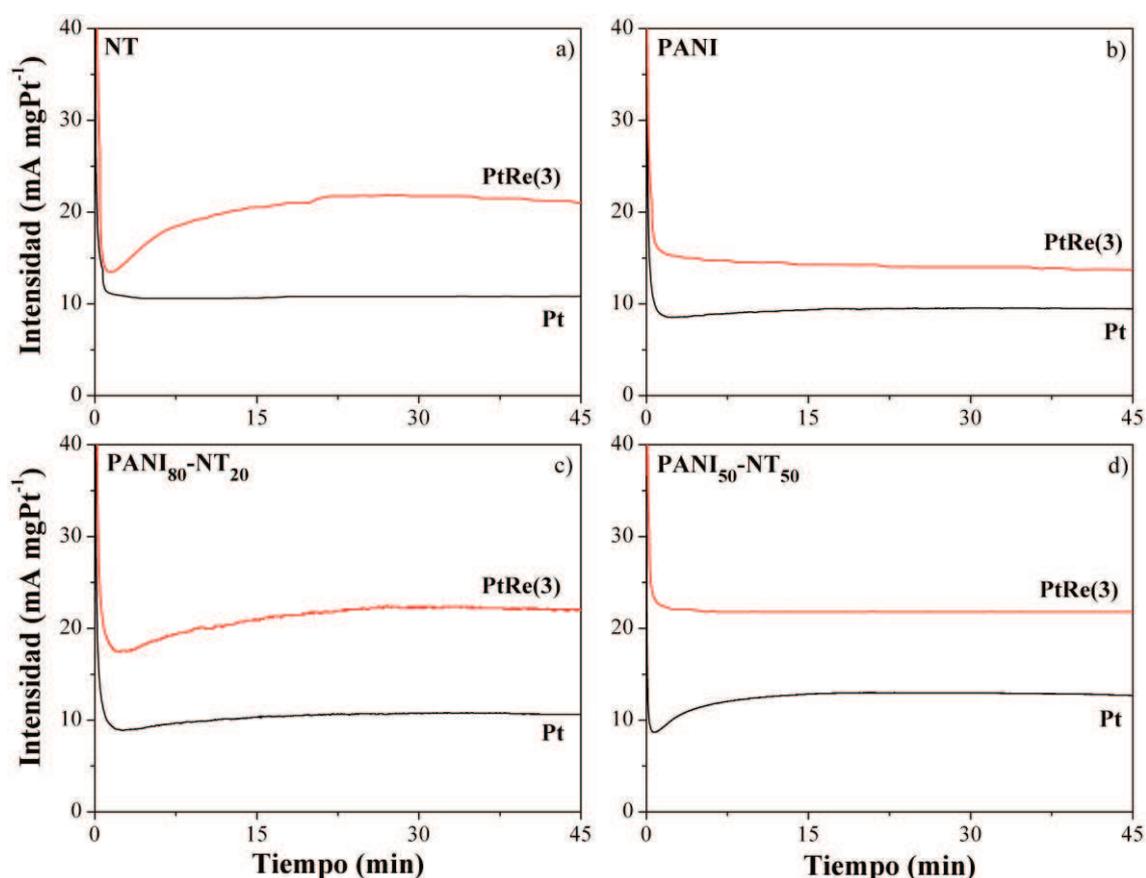
En el caso de los catalizadores analizados en este capítulo, se puede apreciar que PtRe(3)/PANI y PtRe(3)/PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> presentan un “hombro” en el pico de oxidación de CO. Como se mencionó en el capítulo 3, su presencia puede ser atribuida a la oxidación de CO en sitios metálicos diferentes y, posiblemente, modificados por la presencia del segundo metal [35,37].

Al evaluar los valores de  $E_{CO,ONSET}$  y EASS obtenidos para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre CM, CAH y sus funcionalizaciones, y comparándolos con los obtenidos en este capítulo, se observa que, para la mayoría de los catalizadores bimetalicos, los valores de  $E_{CO,ONSET}$  disminuyen, mientras que los valores de EASS aumentan. Este comportamiento pone de manifiesto no solo el efecto promotor del Re sobre el Pt, sino también la importancia de las interacciones metal-soporte. Esto se evidencia en la variabilidad de los valores obtenidos tanto para  $E_{CO,ONSET}$  como para EASS.

### 5.3.8. Cronoamperometría

Los catalizadores analizados en este capítulo fueron evaluados mediante esta técnica para comprobar su estabilidad en el tiempo. Las curvas cronoamperométricas correspondientes se presentan en la Figura 5.13.

La mayoría de los catalizadores muestran un período inicial en el que la corriente disminuye rápidamente, seguido de un descenso gradual hasta alcanzar un valor constante. En algunos casos, este descenso inicial en la corriente es seguido por un leve aumento de la misma para, finalmente, permanecer constante.



**Figura 5.13.** Curvas cronoamperométricas de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre: a) NT, b) PANI, c) PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y d) PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

Comparado con lo hallado en los capítulos 3 y 4, se puede notar que en todos los casos se alcanza la estabilidad después de 45 minutos. Sin embargo, los valores de corriente en estado estacionario encontrados para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> son notablemente inferiores a

los obtenidos en los otros capítulos.

Para todos los soportes, se observó que los catalizadores bimetalicos (carga de Re igual a 3 %p/p) alcanzan una mayor intensidad de corriente en estado estacionario en comparación con los valores obtenidos para sus contrapartes monometálicas.

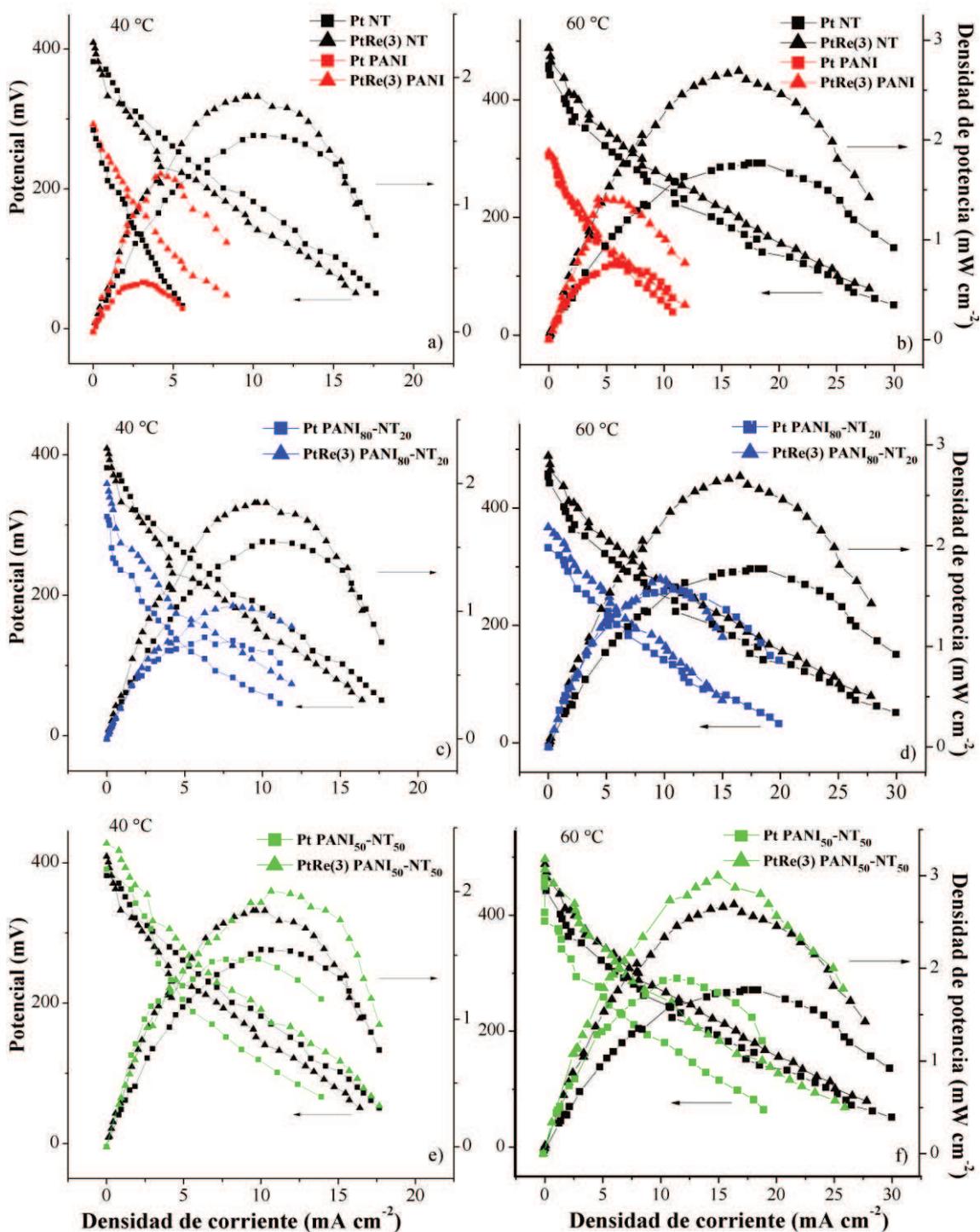
### 5.4. Mediciones en DEFC prototipo

Las curvas de polarización y de densidad de potencia, a 40 y 60 °C, para los catalizadores de Pt y PtRe(3) preparados sobre todos los soportes analizados se presentan en las Figuras 5.14(a-f). A modo comparativo, se muestran las curvas a 40 y 60 °C de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT con cada uno de los restantes soportes.

Las curvas de polarización de los catalizadores a las diferentes temperaturas presentaron, en todos los casos, una caída rápida del potencial a bajas densidades de potencia, las cuales son atribuidas a las mencionadas pérdidas por activación. En el caso del catalizador bimetalico PtRe(3)/NT evaluado a 40 °C, se observa que las pérdidas por activación son más pronunciadas en comparación con su contraparte monometálica.

Al analizar las densidades de corriente más elevadas, se observa un descenso en el potencial, pero con una pendiente más suave (pérdidas óhmicas), para la mayoría de los catalizadores. Sin embargo, en el caso de PtRe(3)/PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> a 60 °C, la pendiente en la curva de polarización a densidades de corriente altas es más pronunciada que en el caso de Pt/PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub>.

Como se mencionó anteriormente, las mejoras en el desempeño al aumentar la temperatura han sido reportadas en trabajos como el de Choudhary et al. [45] En el caso de los catalizadores analizados en este capítulo, también se aprecia una mejora al incrementar la temperatura de operación en todos los casos. En las curvas de polarización, el aumento de la temperatura se traduce en pendientes más suaves, mientras que en las curvas de potencia se evidencia un aumento en los valores de densidades de potencia máximas.



**Figura 5.14.** Curvas de polarización y de densidad de potencia de los catalizadores Pt y PtRe(3) sobre NT comparados con los soportados sobre PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> evaluados a 40 (a,c,e) y 60 °C (b,d,f).

En la Tabla 5.7 se presentan los valores de potencial a circuito abierto y las densidades de potencia y corriente máximas a 40 y 60 °C. Para ambas temperaturas se

alcanzaron valores más elevados de OCV al evaluar los catalizadores bimetálicos. Este resultado confirma lo observado en la semicelda de tres electrodos y lo descrito en los capítulos previos, destacando la interacción sinérgica que ocurre entre los metales. Además, para ambas temperaturas, los catalizadores soportados sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> alcanzaron los valores más altos de OCV en comparación con los otros catalizadores. Esto evidencia que el agregado de NT a la PANI resulta en una sinergia beneficiosa entre los materiales. Por otro lado, al elevar la temperatura los valores de OCV aumentaron tanto para los catalizadores mono como para los bimetálicos, efecto que puede explicarse mediante la ecuación de Nernst [49].

En lo que respecta a los valores de densidad de potencia, en todos los casos y a ambas temperaturas, se observa que el agregado de Re favorece los resultados, obteniéndose valores más altos de dicho parámetro. Además, los mejores desempeños fueron alcanzados por los catalizadores soportados sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, en concordancia con lo observado para OCV y en las curvas de polarización. En el caso de las curvas de densidad de potencia, el aumento de temperatura también resultó en un incremento de este parámetro.

Los catalizadores soportados sobre PANI exhibieron un comportamiento significativamente inferior en comparación con aquellos preparados sobre otros soportes, tanto en el caso del catalizador monometálico de Pt como en el bimetálico PtRe(3). Si bien la adición de Re contribuyó a una mejora en el desempeño electroquímico de los electrocatalizadores soportados sobre PANI, esta mejora no fue suficiente para igualar o superar los resultados obtenidos con los catalizadores soportados sobre NT, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. En cuanto a las curvas de polarización, presentaron pendientes más pronunciadas en comparación con las de los otros catalizadores, lo que indica una mayor resistencia. Además, las densidades de potencia máxima alcanzadas por los catalizadores soportados sobre PANI fueron considerablemente menores en relación con las obtenidas para los catalizadores soportados sobre los demás materiales analizados. Por otro lado, los valores de OCV obtenidos para los catalizadores soportados sobre PANI, a ambas temperaturas evaluadas, fueron sustancialmente inferiores en comparación con los registrados para los otros catalizadores, lo que refuerza la evidencia de su menor desempeño electroquímico.

**CAPÍTULO 5. POLIANILINA CARBONIZADA.**

Los resultados obtenidos en la celda prototipo son concordantes con los resultados observados en la semicelda de tres electrodos, donde los mejores comportamientos se obtuvieron al emplear el soporte combinado PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

**Tabla 5.7.** Valores de potenciales a circuito abierto (OCV) y densidades de corriente y potencia máximas para los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> a 40 y 60 °C.

40 °C				
Soporte	Catalizador	OCV (mV)	Densidad de corriente máxima (mA cm <sup>-2</sup> )	Densidad de potencia máxima (mW cm <sup>-2</sup> )
NT	Pt	382	10,7	1,5
	PtRe(3)	409	9,7	1,9
PANI	Pt	284	3,1	0,4
	PtRe(3)	293	4,3	1,2
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	Pt	312	7,0	0,8
	PtRe(3)	359	8,1	1,0
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	Pt	391	7,9	1,5
	PtRe(3)	428	10,7	2,0
60 °C				
NT	Pt	457	17,1	1,8
	PtRe(3)	488	16,3	2,7
PANI	Pt	304	6,5	0,7
	PtRe(3)	311	5,8	1,4
PANI <sub>80</sub> -NT <sub>20</sub>	Pt	332	11,1	1,5
	PtRe(3)	367	9,6	1,7
PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>	Pt	465	11,5	1,9
	PtRe(3)	496	15,1	3,0

Como se mencionó previamente, la dupla metálica de Pt y Re ha sido estudiada en el pasado. Por ejemplo, en el trabajo de Goel y Sood [50] se investigaron catalizadores trimetálicos de Pt(20)Re(5)Sn(15) preparados sobre diferentes soportes (nitruro de carbón mesoporoso, nanotubos de carbón y carbón Vulcan). En esta ocasión, se evaluaron en celdas de combustible de etilenglicol directo, y el catalizador soportado sobre nitruro de carbón mesoporoso presentó el mejor desempeño electroquímico. Este soporte, a su vez, fue analizado por Goel y Basu [51] en un trabajo previo utilizando una dupla metálica diferente (PtRu). En ese estudio, se evaluaron diferentes soportes, siendo el nitruro de carbón mesoporoso el que obtuvo el mejor desempeño en la reacción de electrooxidación de etanol. Los autores concluyeron que este resultado se debía a las propiedades estructurales únicas y al bajo número de impurezas orgánicas presentes en el soporte.

Por otro lado, en el trabajo de Zhao et al. [52] se investigaron catalizadores de PtSn soportados sobre nanotubos de carbón de pared múltiple, diseñados como ánodo de una DEFC. Se comparó su comportamiento con el de un catalizador equivalente soportado sobre carbón Vulcan, y ambos fueron sintetizados utilizando el método de poliol. El catalizador soportado sobre los nanotubos de carbón presentó una mayor actividad en la electrooxidación de etanol, así como mayores valores de OCV y densidad de potencia máxima en comparación con su análogo soportado sobre carbón Vulcan. Los autores concluyeron que la mejora en el desempeño puede atribuirse, en gran medida, a la influencia del soporte. Hallaron que los nanotubos de carbón, con su estructura tubular, favorecen el transporte de reactivos y productos y poseen una mayor cristalinidad, menos impurezas y mejores propiedades eléctricas en comparación con el carbón Vulcan.

A su vez, Amani et al. [53] investigaron catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre materiales combinados de polianilina dopada con ácido para-toluen-sulfónico y carbón Vulcan (C-PAN) obtenidos de polimerización interfásial. Los catalizadores fueron preparados empleando el método de impregnación convencional, utilizando diferentes relaciones atómicas de Pt y Sn. El objetivo fue evaluar estos catalizadores en la reacción de electrooxidación de metanol y comparar sus desempeños con el de un catalizador comercial (PtRu/C provisto por Electrochem Inc.). Los autores hallaron que el catalizador Pt(70)Sn(30)/C-PAN presentó un excelente comportamiento para la reacción de electrooxidación de metanol, las mediciones de envenenamiento con CO y de estabilidad en comparación con los otros bimetálicos preparados, el monometálico Pt/C-PAN y el catalizador comercial. Además, el desempeño presentado por Pt(70)Sn(30)/C-PAN en la

celda prototipo fue muy satisfactorio, alcanzando el mayor valor de densidad de potencia máxima y el menor de *crossover* de metanol. Estos resultados fueron explicados por la sinergia establecida entre ambos metales (Pt y Sn) y la presencia de las nanofibras de polianilina dopada (facilitan la producción de radicales hidroxilos y los grupos ácidos adheridos a las fibras previenen la adsorción fuerte de CO).

Finalmente, se encontró en bibliografía el trabajo de Purgato et al. [54], en el que prepararon catalizadores utilizando precursores metálicos poliméricos que fueron carbonizados para obtener los catalizadores finales (PtSn/C). Estos últimos fueron evaluados en la reacción de electrooxidación de etanol, y la formulación Pt(80)Sn(20) fue la que obtuvo el mejor desempeño en la DEFC. Los autores concluyeron que uno de los aspectos más relevantes fue el tratamiento térmico aplicado a los precursores poliméricos ya que, controlando esta etapa, es posible lograr tamaños de partículas metálicas determinados.

### 5.5. Conclusiones

En este capítulo se analizaron diversos soportes, de los cuales tres fueron sintetizados y uno es comercial. El primer grupo incluye PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, mientras que en el segundo se encuentran los NT. Para la síntesis de los mencionados materiales carbonosos se utilizó el método de polimerización química in-situ, seguido de un proceso de carbonización en flujo de N<sub>2</sub>. En el caso de PANI-NT se utilizaron dos relaciones másicas, una igual a 80:20 y otra igual a 50:50. Posteriormente, los soportes fueron caracterizados mediante mediciones de la conductividad eléctrica, fisisorción de N<sub>2</sub>, termogravimetría, difracción de rayos X, desorción y reducción a temperatura programada.

A continuación, se prepararon catalizadores monometálicos de Pt y bimetalicos de PtRe(3), basándose en los resultados obtenidos en capítulos anteriores (3 y 4), donde se observó que la formulación con una carga de Re igual a 3 %p/p fue la que presentó el mejor comportamiento. Los catalizadores fueron caracterizados de forma físico y electroquímica mediante quimisorción de H<sub>2</sub>, reacción de hidrogenación de benceno, reducción a temperatura programada, difracción de rayos X, microscopía electrónica de

transmisión, voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría. Finalmente, todos los catalizadores preparados y analizados fueron evaluados en la DEFC prototipo.

A partir de los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización, tanto de los soportes como de los catalizadores, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los análisis texturales indicaron que se sintetizaron materiales (PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>) con micro y mesoporosidad adecuadas. Además, se observó que el aumento de NT en los soportes combinados incrementa la estabilidad y el desempeño electrocatalítico, sugiriendo una sinergia positiva en el soporte PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.
- Los NT presentaron el mayor valor de conductividad eléctrica, mientras que los valores para los soportes combinados evidencian una clara influencia del contenido de los soportes puros (NT y PANI).
- Los perfiles de DTP y RTP de los soportes indicaron la presencia de grupos funcionales en la PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. Las curvas obtenidas para los NT no mostraron la existencia de grupos funcionales superficiales. Los termogramas obtenidos a través de TGA y DTG corroboraron estos resultados.
- Los catalizadores bimetalicos exhibieron capacidades quimisorptivas menores que los monometalicos, lo que se atribuye a una posible interacción entre Pt y Re. Esta interacción se reflejó particularmente en los NT y soportes combinados, donde se observó un aumento en las capacidades quimisorptivas en comparación con la PANI.
- La sinergia entre el Pt y el Re se reflejó en los valores obtenidos en reacción test de hidrogenación de benceno, donde los parámetros variaron para los catalizadores bimetalicos en comparación con los monometalicos. A su vez, también se observó la influencia de las interacciones metal-soporte evidenciada por las variaciones en los valores de  $E_{aBZ}$  y  $R_{BZ}^0$  obtenidos para los diversos soportes.

- Los valores del tamaño medio de cristalita y de partícula, obtenidos mediante DRX y TEM respectivamente, no mostraron variaciones significativas independientemente del soporte analizado.
- Los análisis de voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría revelaron que el catalizador bimetalico PtRe(3) soportado sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> presentó la mayor y mejor actividad electrocatalítica, en comparación con los catalizadores analizados. Estos resultados sugieren una interacción positiva no solo entre Pt y Re, promoviendo la eficiencia en la oxidación de etanol, sino también entre ambos metales y el soporte.
- Los resultados obtenidos en la DEFC prototipo coinciden con los obtenidos en la semicelda de tres electrodos. El catalizador que presentó el mejor desempeño fue el bimetalico PtRe(3) soportado sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. Este resultado sugiere que el soporte combinado optimiza las propiedades de activación y difusión de combustible, comburente y productos necesarias.

A partir de los estudios realizados, analizados y discutidos en este capítulo sobre soportes y catalizadores, se concluyó que el catalizador con el mejor desempeño electrocatalítico fue PtRe(3)/PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>.

### 5.6. Referencias

- [1] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, *Progress in Polymer Science (Oxford)* 34 (2009) 783–810.
- [2] A.H. Majeed, L.A. Mohammed, O.G. Hammoodi, S. Sehgal, M.A. Alheety, K.K. Saxena, S.A. Dadoosh, I.K. Mohammed, M.M. Jasim, N.U. Salmaan, *International Journal of Polymer Science* 2022 (2022).
- [3] J. Quílez-Bermejo, C. González-Gaitán, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Carbon* 119 (2017) 62–71.
- [4] T. David, J.K. Mathad, T. Padmavathi, A. Vanaja, *Polymer* 55 (2014) 5665–5672.
- [5] W.K. Maser, A.M. Benito, M.A. Callejas, T. Seeger, M.T. Martínez, J. Schreiber, J. Muszynski, O. Chauvet, Z. Osváth, A.A. Koós, L.P. Biró, *Materials Science &*

- Engineering 23 (2003) 87–91.
- [6] S. B. Kondawar, M. D. Deshpande, S. P. Agrawal, International Journal of Composite Materials 2 (2012) 32–36.
- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Pure and Applied Chemistry 87 (2015) 1051–1069.
- [8] S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko, Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 4689–4692.
- [9] J.Q. Bermejo, Tesis de Doctorado: Design of N-Doped Carbon Materials for ORR Electrocatalysts through a Combination between Computational Modelling and Chemical Synthesis, Universidad de Alicante, (2020).
- [10] N.S. Veizaga, Tesis de Doctorado: DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DMFC, Universidad Nacional del Litoral, (2014).
- [11] J. Zhou, Y. Sun, C. Zhou, X. Sun, J. Han, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 676 (2023) 132204.
- [12] L. Li, H. Song, Q. Zhang, J. Yao, X. Chen, Journal of Power Sources 187 (2009) 268–274.
- [13] Q.H. Yang, P.X. Hou, H.M. Cheng, Chemical Physics Letters 345 (2001) 18–24.
- [14] L. Tang, C. Song, X. Yang, M. Li, B. Hu, Chinese Journal of Chemistry 31 (2013) 826–830.
- [15] S. Bhadra, D. Khastgir, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1094–1099.
- [16] M. Carmo, M. Linardi, J.G.R. Poco, Applied Catalysis A: General 355 (2009) 132–138.
- [17] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, Applied Surface Science 257 (2011) 9193–9198.
- [18] D.S. Ahmed, A.J. Haider, M.R. Mohammad, Energy Procedia 36 (2013) 1111–1118.
- [19] L.O.L. Gontijo, M.N.B. Junior, D. Santos de Sá, S. Letichevsky, M.J. Pedrozo-Peñañiel, R.Q. Aucélio, I.S. Bott, H. Diniz Lopes Alves, B. Fragneaud, I. Oliveira Maciel, A. Linhares Rossi, L. Savio, G. Carraro, D. Anja, F. Lazaro Freire, G.

- Khosrow, S. Paciornik, O. Ginoble Pandoli, *Carbon* 213 (2023).
- [20] H.S. Fan, H. Wang, N. Zhao, J. Xu, F. Pan, *Scientific Reports* 4 (2014) 1–7.
- [21] H. Bin Zhang, G.D. Lin, Z.H. Zhou, X. Dong, T. Chen, *Carbon* 40 (2002) 2429–2436.
- [22] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F22–F31.
- [23] J. Lu, L. Yang, B. Xu, Q. Wu, D. Zhang, S. Yuan, Y. Zhai, X. Wang, Y. Fan, Z. Hu, *ACS Catalysis* 4 (2014) 613–621.
- [24] B. Gu, S. He, W. Zhou, J. Kang, K. Cheng, Q. Zhang, Y. Wang, *Journal of Energy Chemistry* 26 (2017) 608–615.
- [25] J.M. Calo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea, *Carbon* 35 (1997) 543–554.
- [26] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16869–16878.
- [27] H. Tang, M. Xiang, B. Xu, Y. Li, W. Han, Z. Liu, *Chemical Research in Chinese Universities* 34 (2018) 1004–1008.
- [28] S. Kuroki, Y. Hosaka, C. Yamauchi, *Carbon* 55 (2013) 160–167.
- [29] B. Xiao, J.P. Boudou, K.M. Thomas, *Langmuir* 21 (2005) 3400–3409.
- [30] H.C. Yao, M. Shelef, *Journal of Catalysis* 44 (1976) 392–403.
- [31] K. Baranowska, J. Okal, *Catalysis Letters* 146 (2016) 72–81.
- [32] S.T. Thompson, H.H. Lamb, *ACS Catalysis* 6 (2016) 7438–7447.
- [33] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, *Journal of Catalysis* 85 (1984) 8–15.
- [34] D.A. Simonetti, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 298–306.
- [35] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, T.A. Rocha, M. Bruno, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, E.R. Gonzalez, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F243–F249.
- [36] M. Felischak, T. Wolff, L.A. Perea, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Catalysis* 12 (2022) 1–18.

- [37] N.S. Veizaga, V.I. Rodriguez, M. Bruno, S.R. de Miguel, *Electrocatalysis* 10 (2018) 125–133.
- [38] V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) F1524–F1533.
- [39] P. Wang, Y. Wen, S. Yin, N. Wang, P.K. Shen, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24689–24696.
- [40] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597–4605.
- [41] A. De, R. Adhikary, J. Datta, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 25316–25325.
- [42] L. Nan, W. Yue, *Applied Materials & Interfaces* 10 (2018) 26213–26221.
- [43] S. Kim, S.J. Park, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1915–1921.
- [44] N.S. Veizaga, G. Mendow, A.F. Quintero-Jaime, Á. Berenguer-Murcia, S. de Miguel, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Materials Chemistry and Physics* 275 (2022) 125282.
- [45] A.K. Choudhary, H. Pramanik, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 13300–13321.
- [46] E. Drzymała, G. Gruzeł, J. Depciuch, M. Pawlyta, M. Donten, M. Parlinska-Wojtan, *Nano Research* 13 (2020) 832–842.
- [47] V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24785–24796.
- [48] M.J. Bleda-Martínez, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4962–4968.
- [49] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, (2003).
- [50] J. Goel, A. Sood, 3 (2016) 427–428.
- [51] J. Goel, S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 15956–15966.
- [52] X. Zhao, W. Li, L. Jiang, W. Zhou, Q. Xin, B. Yi, G. Sun, *Carbon* 42 (2004) 3263–

3265.

- [53] M. Amani, M. Kazemeini, M. Hamedanian, H. Pahlavanzadeh, H. Gharibi, *Materials Research Bulletin* 68 (2015) 166–178.
- [54] F.L.S. Purgato, S. Pronier, P. Olivi, A.R. De Andrade, J.M. Léger, G. Tremiliosi-Filho, K.B. Kokoh, *Journal of Power Sources* 198 (2012) 95–99.



**CAPÍTULO 6.**  
***CONCLUSIONES GENERALES Y***  
***TRABAJOS FUTUROS.***



*Lechuza vizcachera*



### 6.1. Conclusiones generales

El presente trabajo de Tesis se desarrolló en torno a tres ejes principales: *I)* la síntesis y funcionalización de materiales carbonosos para su uso como soportes de los electrocatalizadores anódicos; *II)* la preparación de catalizadores mono y bimetálicos utilizando Pt y Re; y *III)* la evaluación de los catalizadores más prometedores en una DEFC prototipo.

En función de estos objetivos, se logró la síntesis de los cuatro soportes propuestos (CM, CAH, PANI y PANI-NT), obteniendo alta reproducibilidad en los métodos de síntesis, así como valores adecuados para los parámetros texturales y estructurales. Además, las estrategias de funcionalizaciones permitieron la incorporación efectiva de grupos funcionales en las superficies tanto de CM como de CAH. En el caso del soporte PANI-NT se lograron sintetizar dos relaciones másicas, 80:20 y 50:50.

A partir del desarrollo de esta Tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones finales:

- **Carbón mesoporoso**

Las funcionalizaciones provocaron cambios en la estructura del carbón, generando nanoventanas en los casos de CM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CM-urea, y destruyendo las paredes de los poros en el caso de CM-HNO<sub>3</sub>. Esto afectó la conductividad eléctrica de los soportes, que disminuyó en comparación con el soporte sin funcionalizar. No obstante, la literatura indica que esta propiedad no es esencial ni determinante para el buen desempeño electrocatalítico. El análisis mediante TGA, RTP y DTP confirmó la incorporación de grupos funcionales en los soportes tratados con HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y urea.

La metodología empleada para preparar los electrocatalizadores permitió una deposición y reducción predominante de Pt, como se evidenció en los análisis de RTP y XPS, y una reducción parcial de Re, identificada en XPS. Se observó una sinergia entre los metales Pt y Re a través de quimisorción de H<sub>2</sub> y reacción test de hidrogenación de benceno. Además, se determinó una carga óptima de Re; sin embargo, no fue posible confirmar su introducción en la red cristalina de Pt debido a la similitud en los radios

atómicos de ambos metales y a los resultados no concluyentes de los parámetros de red obtenidos mediante DRX.

Los tamaños medios de cristalita y de partícula de los catalizadores mono y bimetalicos determinados mediante DRX y TEM, respectivamente, indicaron que las modificaciones en los soportes no tuvieron un impacto significativo en su tamaño. Sin embargo, la literatura reporta hallazgos contradictorios respecto a los efectos de los tratamientos de funcionalización oxidativos: algunos estudios sugieren que los grupos funcionales superficiales favorecen el anclaje y dispersión de partículas metálicas, mientras que otros indican que dichos grupos perjudican la dispersión al destruir sitios básicos.

El desempeño electrocatalítico, evaluado mediante voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría, evidenció una sinergia entre los metales y una carga óptima de Re. Asimismo, los catalizadores soportados en materiales funcionalizados mostraron un rendimiento superior en comparación con aquellos soportados sobre carbón mesoporoso. Este efecto se atribuye a interacciones electrónicas entre los metales y los soportes, los cuales reducen la fuerza de adsorción de especies inhibitorias y facilitan la formación y adsorción de intermediarios oxidados provenientes del agua, favoreciendo así la reacción de oxidación del etanol.

En la celda prototipo, se observaron tendencias similares a las de la semicelda de tres electrodos. No obstante, los resultados en condiciones más reales fueron menos prometedores, aunque consistentes con lo reportado en la literatura para la dupla metálica PtRe. Esta diferencia podría atribuirse a factores como el crossover de combustible o comburente, así como a dificultades en el transporte de reactivos o productos.

- **Carbón activado a partir de cáscara de arroz**

Las determinaciones elementales confirmaron que, a pesar de su alto contenido de sílice, la cáscara de arroz constituye un precursor adecuado para la obtención de carbón activado. El carbón activado resultante (CAH) presentó un incremento significativo en la superficie específica y el volumen de poros en comparación con la cáscara de arroz virgen, efecto atribuido al tratamiento hidrotérmico y a la activación con  $H_3PO_4$ , los cuales favorecen la accesibilidad de los poros al eliminar residuos desordenados y facilitar la apertura de poros cerrados. La incorporación de grupos funcionales se evidenció a través

de las mediciones de TGA, DTP y RTP, con variaciones notables en los parámetros texturales en relación con el CAH.

En términos de conductividad eléctrica, los valores obtenidos para CAH fueron relativamente bajos, y los tratamientos de funcionalización provocaron una reducción adicional en esta propiedad. No obstante, como se menciona en la literatura, la conductividad eléctrica no es un factor determinante para el desempeño electrocatalítico. Por otro lado, todos los soportes presentaron una buena estabilidad térmica.

La técnica empleada para la preparación de los electrocatalizadores permitió una deposición y reducción mayoritaria del Pt, lo que se evidenció mediante RTP. Los resultados de las pruebas de hidrogenación de benceno y quimisorción de H<sub>2</sub> indicaron que la adición de una cantidad óptima de Re al Pt genera un efecto sinérgico que mejora el rendimiento de los catalizadores. Sin embargo, los resultados de DRX no permitieron confirmar que las partículas de Re ingresen en la red cristalina del Pt.

En cuanto al tamaño de las partículas metálicas, los resultados obtenidos mediante DRX y TEM indicaron que los tratamientos de funcionalización de los soportes no ejercieron una influencia significativa en esta propiedad. Los catalizadores bimetalicos con una carga de Re del 3 %p/p presentaron un mejor desempeño electroquímico en comparación con los catalizadores monometálicos y otros bimetalicos, lo que sugiere que esta proporción optimiza el rendimiento. Asimismo, los catalizadores soportados sobre superficies funcionalizadas exhibieron una mejora electrocatalítica respecto a aquellos soportados sobre CAH, lo que indica que los grupos funcionales en la superficie favorecen las interacciones metal-soporte, facilita la adsorción de intermediarios de agua y disminuye la fuerza de adsorción de venenos.

Finalmente, las tendencias observadas en la semicelda de tres electrodos se replicaron en las mediciones realizadas en la DEFC prototipo. No obstante, como se analizó en el capítulo 3, los resultados obtenidos en la celda prototipo fueron menos prometedores que los registrados en la semicelda.

- **Polianilina carbonizada**

Los análisis texturales confirmaron que los materiales sintetizados (PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>) presentan una combinación de micro y mesoporosidad adecuada. Además, se observó que el incremento en el contenido de NT en los soportes

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS.

combinados mejora tanto la estabilidad como el desempeño electrocatalítico, lo que sugiere una sinergia positiva en la composición PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. En términos de conductividad eléctrica, los NT exhibieron el mayor valor registrado, mientras que los soportes combinados mostraron valores intermedios, lo que evidencia la influencia de la proporción de los componentes puros (NT y PANI).

Los perfiles obtenidos mediante DTP y RTP permitieron identificar la presencia de grupos funcionales en los soportes PANI, PANI<sub>80</sub>-NT<sub>20</sub> y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>, mientras que las curvas correspondientes a los NT no evidenciaron la existencia de grupos funcionales superficiales. Estos hallazgos fueron corroborados a través de los termogramas obtenidos mediante TGA y DTG.

Por otro lado, los catalizadores bimetalicos mostraron menores capacidades quimisorptivas en comparación con los monometalicos, lo que puede atribuirse a una interacción entre Pt y Re. Esta interacción se manifestó particularmente en los NT y en los soportes combinados, donde se observó un aumento en las capacidades quimisorptivas en comparación con la PANI. El efecto sinérgico entre Pt y Re también se reflejó en los resultados obtenidos en la reacción test de hidrogenación de benceno, en la cual se evidenciaron modificaciones en los valores de los parámetros de los catalizadores bimetalicos respecto a los monometalicos. Asimismo, se observó la influencia de las interacciones metal-soporte.

Los valores de tamaño medio de cristalita y de partícula indicaron que la variación en la naturaleza de los soportes no tuvo un impacto significativo en el tamaño de las partículas metálicas.

Desde el punto de vista electroquímico, los análisis de voltametría cíclica, stripping de CO y cronoamperometría mostraron que el catalizador bimetalico PtRe(3) soportado sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> presentó la mayor y más estable actividad electrocatalítica en comparación con los demás catalizadores estudiados. Estos resultados sugieren no solo una interacción sinérgica entre Pt y Re, promoviendo la eficiencia en la oxidación de etanol, sino también una interacción favorable entre los metales y el soporte.

Finalmente, los resultados obtenidos en la DEFC prototipo fueron consistentes con los registrados en la semicelda de tres electrodos, destacándose el catalizador bimetalico PtRe(3) soportado sobre PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> como el de mejor desempeño. Este resultado indica que la composición del soporte optimiza las propiedades de activación y

difusión del combustible, del comburente y de los productos de reacción, lo que favorece la eficiencia del sistema.

De manera general, y a modo de resumen, los catalizadores que mostraron el mejor comportamiento electroquímico, tanto en la semicelda de tres electrodos como en la celda prototipo analizada en cada capítulo, fueron PtRe(3) soportado sobre CM-HNO<sub>3</sub>, CAH-urea y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub>. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos para cada uno de ellos: potencial de inicio de oxidación de etanol ( $E_{EtOH,ONSET}$ ), corriente máxima del pico anódico, superficie específica electroquímicamente activa (EASS), potencial de inicio de oxidación del CO ( $E_{CO,ONSET}$ ), potencial a circuito abierto (OCV) y densidad de potencia máxima a 40 y 60 °C.

**Tabla 5.1.** Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos para los catalizadores PtRe(3) soportados sobre diferentes materiales.

Parámetro		PtRe(3)/CM-HNO <sub>3</sub>	PtRe(3)/CAH-urea	PtRe(3)/PANI <sub>50</sub> -NT <sub>50</sub>
$E_{EtOH,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)		189	129	220
Corriente máxima del pico anódico (mA mgPt <sup>-1</sup> )		1048	1128	297
EASS (m <sup>2</sup> gPt <sup>-1</sup> )		102,5	182,6	60,4
$E_{CO,ONSET}$ (mV vs Ag/AgCl)		500	279	336
OCV (mV)	40 °C	573	701	428
	60 °C	816	908	496
Densidad de potencia máxima (mW cm <sup>-2</sup> )	40 °C	1,9	3,3	2,0
	60 °C	3,1	5,5	3,0

Del análisis de la Tabla 5.1 surgen las siguientes conclusiones:

- *Potencial de inicio de oxidación de etanol:* El catalizador soportado sobre CAH-urea mostró el menor valor de  $E_{EtOH,ONSET}$  (129 mV vs Ag/AgCl), lo que indica una mayor facilidad para la activación de la reacción comparado con los catalizadores preparados sobre CM-HNO<sub>3</sub> (189 mV vs Ag/AgCl) y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> (220 mV vs Ag/AgCl). Este comportamiento sugiere que el catalizador PtRe(3)/CAH-urea es más eficiente para facilitar la reacción de electrooxidación de etanol.
- *Corriente máxima del pico anódico:* El catalizador PtRe(3)/CAH-urea también alcanzó la corriente máxima más alta (1128 mA mgPt<sup>-1</sup>), seguido de PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> (1048 mA mgPt<sup>-1</sup>), y finalmente PtRe(3)/PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> (297 mA mgPt<sup>-1</sup>), lo que refleja una mayor actividad catalítica para los primeros dos soportes. Esta tendencia destaca la importancia de la estructura del soporte y su interacción con los metales en la mejora de la actividad electrocatalítica.
- *Superficie específica específicamente activa:* Los resultados mostraron que el catalizador soportado sobre CAH-urea presenta la mayor EASS (182,6 m<sup>2</sup> gPt<sup>-1</sup>), seguido de CM-HNO<sub>3</sub> (102,5 m<sup>2</sup> gPt<sup>-1</sup>) y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> (60,4 m<sup>2</sup> gPt<sup>-1</sup>). Este resultado sugiere que el mayor número de sitios activos disponibles en el catalizador PtRe(3)/CAH-urea podría ser responsable de su mejor desempeño electrocatalítico.
- *Potencial de inicio de oxidación de CO:* El valor de  $E_{CO,ONSET}$  fue más bajo para el catalizador soportado sobre CAH-urea (279 mV vs Ag/AgCl) en comparación con CM-HNO<sub>3</sub> (500 mV vs Ag/AgCl) y PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> (336 mV vs Ag/AgCl). Estos valores indican que el catalizador PtRe(3)/CAH-urea también muestran una mayor resistencia a la adsorción de CO, lo que es beneficioso para mantener la actividad del catalizador durante la electrooxidación de etanol.
- *Voltaje de circuito abierto:* El OCV a 40 °C y 60 °C mostró que el catalizador soportado sobre CAH-urea tiene el mejor desempeño, con valores de 701 mV a 40 °C y 908 mV a 60 °C. En comparación, el catalizador PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> alcanzó un OCV de 573 mV a 40 °C y 816 mV a 60 °C, mientras que

PtRe(3)/PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> presentó el valor más bajo en ambas temperaturas (428 mV a 40 °C y 496 mV a 60 °C). Este resultado resalta que el PtRe(3)/CAH-urea es más efectivo para mantener un OCV alto, lo que es indicativo de una mejor estabilidad y rendimiento electroquímico.

- *Densidad de potencia máxima:* En cuanto a la densidad de potencia máxima, el catalizador soportado sobre CAH-urea también superó a los demás, alcanzando 3,3 mW cm<sup>-2</sup> a 40 °C y 5,5 mW cm<sup>-2</sup> a 60 °C. Los valores obtenidos para PtRe(3)/CM-HNO<sub>3</sub> fueron 1,9 mW cm<sup>-2</sup> a 40 °C y 3,1 mW cm<sup>-2</sup> a 60 °C, mientras que para PtRe(3)/PANI<sub>50</sub>-NT<sub>50</sub> se encontraron las densidades de potencia más bajas (2,0 mW cm<sup>-2</sup> a 40 °C y 3,0 mW cm<sup>-2</sup> a 60 °C). Este resultado refuerza la superioridad del catalizador PtRe(3)/CAH-urea en términos de eficiencia energética.

Como se ha observado a lo largo de esta de Tesis y de manera resumida en la Tabla 5.1, la cantidad óptima de Re (3 %p/p) es un factor determinante para lograr la sinergia adecuada entre los metales. En este sentido, la moderada oxofilia del Re y su capacidad para adsorber especies OH desempeñan un papel fundamental en la mejora del desempeño en la reacción de electrooxidación de etanol.

Otro aspecto relevante es la interacción metal-soporte, cuya influencia quedó evidenciada en los resultados obtenidos. Dado que se emplearon distintos tipos de soportes, los comportamientos electroquímicos observados también fueron variados. Estas diferencias pueden atribuirse a múltiples factores, entre ellos, la morfología de los soportes, las interacciones entre los grupos funcionales y la estructura carbonosa, la presencia de defectos estructurales, y la variación en la densidad electrónica en los diferentes sitios de anclaje de las partículas metálicas.

Sin dudas esta temática requiere un análisis y una caracterización exhaustivos de la morfología y la química de los soportes, a fin de identificar con precisión los factores responsables de las variaciones en el desempeño electroquímico.

## 6.2. Trabajos futuros

Con la perspectiva de continuar el estudio de los soportes carbonosos, formulaciones metálicas y su desempeño en las DEFCs, se proponen las siguientes tareas futuras:

- *Caracterización más exhaustiva de la morfología y fisicoquímica de los soportes preparados en esta tesis, utilizando técnicas como espectroscopía de absorción de rayos X, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X de bajo ángulo, entre otros métodos.*
- *Sintetizar carbón mesoporoso utilizando el método de soft template, empleando un agente estructurante alternativo, y el método de hard template, utilizando sílices mesoporosas como plantillas, para evaluar cómo las diferencias en el proceso de síntesis afectan las propiedades estructurales y catalíticas del material.*
- *Sintetizar carbón activado a partir de cáscara de arroz mediante el método hidrotermal, seguido de la extracción de sílice de su estructura, con el fin de obtener un material poroso adecuado para el soporte de catalizadores de alto rendimiento.*
- *Sintetizar carbón activado a partir de cáscara de arroz utilizando agentes básicos como NaOH y ZnCl<sub>2</sub> en el proceso hidrotermal, evaluando su capacidad para generar superficies altamente porosas y su aplicabilidad como soporte en electrocatalizadores.*
- *Sintetizar carbón activado a partir de otros residuos de biomasa, como yerba mate y cáscara de maní, utilizando tanto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como NaOH y ZnCl<sub>2</sub>. Esta tarea permitirá comparar la efectividad de diferentes residuos biomásicos como precursor de carbono activado.*
- *Preparar catalizadores de PtRe con los nuevos soportes obtenidos y evaluar su rendimiento en la DEFC, realizando estudios detallados sobre su actividad electroquímica, estabilidad y eficiencia, con el fin de determinar el impacto de los diferentes soportes sobre el desempeño de la celda.*

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS.

- *Incorporar un tercer metal, Sn, en la formulación óptima de los catalizadores PtRe, con el objetivo de mejorar la sinergia entre los metales y optimizar el rendimiento en la reacción de electrooxidación de etanol, evaluando cómo este cambio afecta tanto la actividad como la durabilidad del catalizador.*
- *Montar y poner en operación una celda de combustible directa de etanol (DEFC) prototipo en los laboratorios del grupo de investigación, con el fin de realizar pruebas a escala piloto y estudiar el comportamiento de los nuevos catalizadores y soportes en condiciones operativas reales.*