

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química



TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE MATERIALES DE ELECTRODO PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES AMBIENTALES

MARCELA A. BAVIO

2011

Bavio, Marcela A.

Estudio de materiales de electrodo para la detección de contaminantes ambientales. -
1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2011.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0799-8

1. Electrodo. 2. Tesis de doctorado. 3. Contaminantes Ambientales. I. Título
CDD 541.372 4

Fecha de catalogación: 11/11/2011

ESTUDIO DE MATERIALES DE ELECTRODO PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES AMBIENTALES

Tesis para optar por el grado de Doctor por

Marcela Alejandra Bavio

Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

Director de Tesis: Dra. Ana María Castro Luna

Co-director de Tesis: Dra. Teresita Kessler

2011



A mis pequeñas y a mi amor

Catalina, Camila y Juan

Este trabajo de Tesis fue realizado con el apoyo de:

- ◆ **CONICET - Beca Interna de Postgrado Tipo I y Tipo II**
- ◆ **INIFTA - Facultad de Ciencias Exactas - UNLP**
- ◆ **Facultad de Ingeniería - U.N.C.P.B.A.**

Agradecimientos

- ☺ A mi directora Dra. Ana María Castro Luna y codirectora la Dra. Teresita Kessler por la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral bajo su tutela y apoyo.
- ☺ A mi amor Juan por acompañarme y apoyarme en todo momento, y por sobre todas las cosas, por existir.
- ☺ A mis hijas, que siendo aún pequeñas, lograron entender que su “mami” a veces no podía acompañarlas todo lo que ellas y yo queríamos.
- ☺ A mi mamá, mi abuela y mi suegra que supieron apoyarme y ayudarme con el cuidado de mis niñas cuando hacía los cursos del doctorado, el trabajo se complicaba o la escritura de la Tesis demoraba.
- ☺ A mis hermanos de la vida, mis amigos que siempre me apoyaron en este largo camino Bettu, Gastón y Yami.
- ☺ A mis compañeras de trabajo y amigas, Karu y Alicia, por estar siempre al lado mío y prestarme una oreja cuando las cosas no salían tan bien.
- ☺ A todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la U.N.C.P.B.A. por los buenos momentos compartidos.
- ☺ Al CONICET por las becas recibidas para realizar el doctorado.
- ☺ A mis compañeras de trabajo que me ayudaron con las medidas de FTIR y RDX.
- ☺ A los investigadores del INIFTA por brindarme su espacio, colaboración y por hacerme sentir “como en casa”.
- ☺ A aquellos que de alguna manera u otra colaboraron para la realización de esta Tesis.

Índice

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. El hombre y el medio ambiente.....	2
1.1.1. Monóxido de carbono en la atmósfera.....	3
1.1.2. Efectos sobre la salud del monóxido de carbono.....	3
1.2. Electroquímica.....	4
1.2.1. Conceptos teóricos básicos.....	4
1.2.2. Formación de intermediarios adsorbidos.....	10
1.2.3. Sensores.....	15
1.3. Electrooxidación de monóxido de carbono.....	18
1.3.1. Modelos de oxidación de una monocapa de monóxido de carbono.....	19
1.4. Electrooxidación de metanol.....	21
1.5. Objetivos de la Tesis.....	24
1.6. Estructura de la Tesis.....	25
1.7. Bibliografía.....	29

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas electroquímicas.....	34
2.1.1. Voltamperometría cíclica.....	34
2.1.2. Cronoamperometría.....	40
2.1.3. Equipamiento utilizado.....	42
2.2. Otras técnicas de caracterización físicas.....	42
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	45
2.2.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.2.4. Difracción de Rayos X (DRX).....	48

2.3. Reactivos químicos y disoluciones.....	50
2.3.1. Purificación de la anilina por destilación.....	51
2.4. Celdas y Electroodos.....	52
2.5. Bibliografía.....	57

CAPÍTULO 3. SOPORTES POLIMÉRICOS COMPUESTOS. SU PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

3.1. Polímeros conductores.....	59
3.1.1. Electrocatálisis con polímeros conductores.....	59
3.1.2. Polianilina.....	60
3.1.3. Mecanismo de oxidación de PANI.....	64
3.2. Síntesis de polianilina por métodos electroquímicos sobre diferentes sustratos.....	64
3.3. Síntesis de películas poliméricas compuestas polianilina-partículas de carbón.....	70
3.3.1. Acerca de las partículas de carbón utilizadas para la síntesis de PANI compuesta.....	70
3.3.2. Estabilidad de las partículas de carbón en agua.....	71
3.3.3. Electropolimerización de PANI-Partículas de carbón.....	74
3.4. ANEXO: Desarrollo de los nanotubos de carbono preparados por métodos térmicos en el laboratorio.....	78
3.5. Bibliografía.....	84

CAPÍTULO 4. SUSTRATOS POLIMÉRICOS COMPUESTOS PARA LA INCORPORACIÓN DE PARTÍCULAS CATALÍTICAS.

4.1. Incorporación de las partículas metálicas a los sustratos poliméricos desarrollados.....	88
4.1.1. Depósito espontáneo de Pt.....	88
4.1.2. Depósito espontáneo de PtRu.....	89
4.2. Preparación y caracterización de los electrodos poliméricos compuestos.....	89

4.2.1. Efecto del tiempo de depósito de Pt a circuito abierto. (Depósito de Pt sobre Nicrom/PANI y Nicrom/PANI-NTC _{lab}).....	89
4.2.2. Efecto del contenido de partículas de carbón incorporadas en el electrodo de PANI, en el depósito de Pt. (Depósito espontáneo de Pt sobre Nicrom/PANI-PC).....	90
4.2.3. Influencia del metal depositado a circuito abierto (Depósito espontáneo de Pt o Ru sobre Ni/PANI-NTC _{lab}).....	95
4.2.4. Efecto del depósito simultáneo de catalizadores de PtRu. (Depósito espontáneo a partir de una solución de precursores de Pt-Ru sobre Ni/PANI-NTC _{lab}).....	98
4.2.5. Influencia del contenido de la película de PANI sobre el depósito espontáneo de PtRu. (Electrodos de Nicrom/PANI y Nicrom/PANI-NTC _{lab}).....	102
4.3. Bibliografía.....	106

CAPÍTULO 5. ELECTRODOS SOPORTADOS

5.1. Preparación de catalizadores bimetalicos.....	109
5.1.1. Preparación de catalizadores Pt o PtSn soportados sobre nanotubos de carbono (Pt/NTC _{lab} y PtSn/NTC _{lab}) utilizando ácido fórmico como agente reductor. Caracterización.....	111
5.1.2. Preparación de catalizadores Pt/NTC _{lab} , PtRu/NTC _{lab} y Pt/Vu por el método del etilenglicol. Caracterización.....	113
5.2. Preparación de los electrodos con el material catalítico.....	117
5.3. Bibliografía.....	120

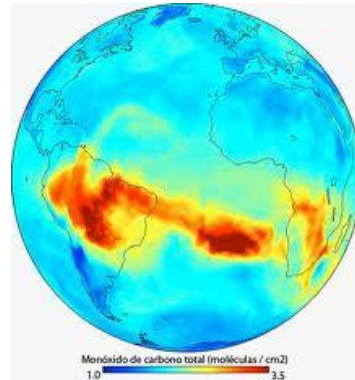
CAPÍTULO 6. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y ELECTROOXIDACIÓN DE CO SOBRE LOS ELECTRODOS DESARROLLADOS.

6.1. Electrooxidación de CO sobre electrodos poliméricos compuestos.....	123
6.1.1. Influencia del agregado de diferentes partículas de carbón (Electrodos de Nicrom/PANI-PC/Pt).....	123
6.1.2. Influencia del tiempo de depósito del catalizador, Pt. (Electrodos de Nicrom/PANI/Pt y Nicrom/PANI-NTC _{lab} /Pt).....	125
6.1.3. Influencia del agregado de co- catalizador: Ru. (Depósito espontáneo	

de Pt-Ru sobre Ni/PANI-NTC _{lab}).....	126
6.1.4. Influencia del sustrato primario cuando el catalizador es PtRu. (Depósito espontáneo de PtRu sobre Nicrom/PANI y Nicrom/PANI-NTC _{lab}).....	129
6.1.5. Influencia del tipo de catalizador Pt o Ru sobre Ni/PANI/NTC _{lab}	130
6.2. Electrooxidación de CO sobre electrodos soportados.....	132
6.2.1. Catalizadores NTC _{lab} -Pt y NTC _{lab} -PtSn preparados por el método del ácido fórmico.....	132
6.2.2. Catalizadores NTC _{lab} -Pt, NTC _{lab} -PtRu y Vulcan-Pt por el método del etilenglicol modificado.....	133
6.3. Determinación de sensibilidad de materiales a los cambios de concentración de CO.....	136
6.3.1. Experiencias con CO en solución.....	137
6.3.2. Materiales poliméricos compuestos Ni/PANI-NTC _{lab} /PtRu.....	138
6.3.3. Catalizadores soportados.....	142
6.4. Bibliografía.....	145
CAPÍTULO 7. APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DESARROLLADOS PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL.	
7.1. Electrooxidación de metanol sobre electrodos poliméricos.....	147
7.1.1. Determinación del área activa.....	149
7.1.2. Electrodos Nicrom/PANI-PC/Pt. (Efecto del agregado de partículas de carbón).....	150
7.1.3. Electrodos Nicrom/PANI-NTC _{lab} /Pt. (Efecto del tiempo de depósito).....	151
7.1.4. Influencia del agregado de un co-catalizador a Pt: Ru. (Depósito espontáneo de Pt-Ru sobre Ni/PANI/NTC _{lab}).....	155
7.2. Bibliografía.....	158
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.....	160
PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS.....	165

Capítulo 1.

Introducción.



El hombre y el medio ambiente

Electroquímica

Electrooxidación de monóxido de carbono

Electrooxidación de metanol

Objetivos de la Tesis

Estructura de la Tesis

1.1. El hombre y el medio ambiente

Procurando satisfacer necesidades vitales, el hombre ha descuidado el lugar donde vive, principalmente en las áreas urbanas. Como resultado de esto, en la actualidad, el agua se encuentra contaminada, el aire está cargado de poluentes, y el suelo es utilizado como depósito de numerosos residuos no degradables. Consecuentemente, los recursos naturales (minerales, agua potable, tierras de cultivo, bosques y combustibles fósiles) han disminuido notablemente o han sido dañados en alto grado en un período de tiempo breve [1].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) determina que el aire está contaminado cuando “en su composición existen una o varias sustancias extrañas, en cantidades y durante un período de tiempo tal, que pueden resultar nocivas para el hombre, los animales, las plantas o la tierra” .

Estos contaminantes del aire pueden clasificarse en:

- Contaminantes primarios: son los directamente emitidos por fuentes identificables. Ejemplo: plomo, hidrocarburos, partículas, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre.
- Contaminantes secundarios: son las sustancias formadas “de novo” por combinaciones químicas de los contaminantes primarios o por interacción con radiación solar. Ejemplo: ozono.

Con respecto al origen de dichos contaminantes, se pueden identificar fuentes de contaminación tales como:

- Fuentes fijas: son las centrales termoeléctricas, las industrias y los incineradores de residuos.
- Fuentes móviles: son las correspondientes al transporte automotor, los colectivos, los camiones, los autos, las motos [2].

La degradación ambiental ha sido reconocida como un problema mundial durante las últimas décadas. Varias naciones se han ocupado de aplicar medidas

dirigidas a reducir la contaminación del aire y el agua, como así también a disminuir los efectos de residuos peligrosos dispuestos inadecuadamente.

En nuestro país, la legislación medioambiental no se revisaba desde la década del 70. Con el advenimiento del nuevo milenio y como resultado de investigaciones realizadas, se han establecido los valores mínimos de contaminantes permitidos en el ambiente, y actualmente se alienta el desarrollo de energías limpias como una manera de moderar deterioros [3].

1.1.1. Monóxido de carbono en la atmósfera

El monóxido de carbono es un componente natural de la atmósfera y un contaminante cuando está presente por encima de una concentración específica. Este contaminante causa problemas en los casos de concentraciones localmente altas, debido a su toxicidad. La concentración atmosférica global promedio de CO es de aproximadamente 0.1 ppm, lo que corresponde a una cantidad en la atmósfera terrestre de ca. 500 millones de toneladas métricas de CO con un tiempo medio de residencia que se extiende de 36 a 110 días. Una de las principales fuentes de CO es la proveniente de las emisiones de los automóviles (aproximadamente el 80%) y en particular de los autos a gasolina. En las últimas décadas el porcentaje ha disminuido, debido a un mejor ajuste y menor consumo de los vehículos, y la implementación de una reglamentación de circulación urbana.

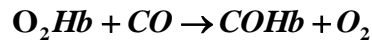
Otra fuente de emisión de CO proviene de la degradación de la clorofila, que contribuye con un 20% de la descarga anual de CO. El resto del CO atmosférico se debe a la actividad de plantas y organismos marinos [4-6].

1.1.2 Efectos sobre la salud del monóxido de carbono

Debido a las emisiones de CO de los motores de combustión interna, los niveles más altos de este gas se localizan en áreas urbanas congestionadas, en momentos en que está expuesto el mayor número de personas, principalmente en las denominadas

horas pico. En esas ocasiones se han alcanzado niveles extremadamente altos y peligrosos para la salud, ca de 50-100 ppm.

El CO al combinarse con la hemoglobina de la sangre impide que ésta transporte el oxígeno a los tejidos. Una vez inhalado, el CO entra al torrente sanguíneo en los alvéolos pulmonares. En la sangre reacciona con la hemoglobina (Hb) para convertir la oxihemoglobina (O₂Hb) en carboxihemoglobina (COHb):



En este caso, la hemoglobina es el receptor en el que actúa el monóxido de carbono. La carboxihemoglobina es mucho más estable que la oxihemoglobina, por lo que su formación impide a la hemoglobina unirse al oxígeno y así su transporte hacia los tejidos [1,7].

1.2. Electroquímica.

1.2.1. Conceptos teóricos básicos

En forma general, una reacción de electrodo simple involucra sucesivamente tres etapas fundamentales:

- 1) Transporte de los reactivos desde el seno de la solución al electrodo.
- 2) Transferencia electrónica en la interfase electrodo-solución.
- 3) Transporte de masa de los productos de reacción desde la interfase electrodo-solución hacia el seno de la solución.

Estos tres pasos pueden estar acompañados por reacciones químicas previas o posteriores a la transferencia electrónica y/o por fenómenos de adsorción-desorción sobre o desde la superficie del electrodo.

Cualquiera de las etapas puede ser la determinante de la velocidad de reacción o puede influir significativamente sobre la cinética de la reacción global.

Cuando un electrodo se sumerge en una solución conductora, se crea una interfase metal/solución; las fases se cargan eléctricamente con igual valor pero con signos opuestos, lo que origina la aparición de una diferencia de potencial. Las causas que pueden originar esa diferencia de potencial son:

a- que una de las fases sea un conductor electrónico y la otra un conductor iónico.

b- que el conductor electrónico pueda cargarse intencionadamente mediante un flujo de electrones procedente de una fuente externa de electricidad. La parte del electrolito que enfrenta el conductor electrónico responde con una carga igual y de sentido opuesto.

Las propiedades de un material dependen del tipo de partículas que lo constituyen y de las interacciones que actúan entre ellas. Dado que en la interfase las interacciones son diferentes a las del seno de cada fase, las propiedades de la zona de la interfase diferirán de las del seno del electrolito. Las interacciones que actúan entre las partículas también determinan su ordenamiento (estructura). Así, en el límite de fases se originará una estructura diferente de aquella en el interior de cada fase. Los iones y las moléculas sometidas a interacciones diferentes adoptarán ordenamientos de compromiso, que constituirán una característica de la región de la interfase.

En la interfase se origina una redistribución de las especies cargadas y de los dipolos del solvente que causan en la interfase una densidad de carga neta, significando que en la parte del límite de fases formada por el electrolito se destruye la electroneutralidad. Esta carga en exceso que adquiere la parte de la región de la interfase formada por el electrolito genera a través del límite de la interfase un campo eléctrico. Todas las partículas cargadas experimentan la acción de un campo eléctrico. Por lo tanto, todas las partículas cargadas del electrodo responderán a dicho campo.

El electrodo (conductor electrónico) está formado por un retículo tridimensional periódico de iones positivos y electrones móviles; éstos últimos son sensibles al campo eléctrico. Los iones positivos no pueden moverse fácilmente en

respuesta al campo producido por la parte de la interfase correspondiente al electrolito, pero los electrones pueden desplazarse, y se acercarán o alejarán del límite de la interfase según el sentido del campo. La interfase electrizada (doble capa) es característica de todos los límites entre fases, y en los límites de fases se genera una diferencia de potencial [9,10].

Dado que la corriente en una celda electroquímica fluye a través de los electrodos y el electrolito, en cada interfase electrodo/solución se causa una caída de potencial. Para el análisis de la reacción global se establece el valor del potencial del electrodo respecto al correspondiente a un electrodo de referencia cuyo potencial no varía con el flujo de corriente.

El potencial de equilibrio de una reacción electroquímica se define como el potencial de electrodo, $E = E_o$, al cual la densidad de corriente $j = 0$, dado que el estado de equilibrio requiere que la velocidad de reacción neta sea cero. Bajo condiciones de reacción, $j \neq 0$, $E \neq E_o$. La diferencia entre el potencial de electrodo real, E , y su valor de equilibrio, E_o , se llama sobrepotencial, η , y está dado por:

$$\eta = E - E_o \quad (1)$$

Se pueden distinguir diferentes sobrepotenciales según sea su origen; entre los posibles se mencionan :

- Sobrepotencial de transferencia de carga, η_{ct} , cuando el paso de transferencia de carga es el que determina la velocidad.
- Sobrepotencial de difusión, η_d , cuando el transporte de masa de las especies reactivas al electrodo es la etapa lenta de la reacción.
- Sobrepotencial óhmico, η_{Ω} relacionado con la conductividad de la solución.
- Sobrepotencial de cristalización, η_{cr} , cuando la supresión de un átomo o su inclusión en una red cristalina es el paso que determina la velocidad en una reacción de disolución o de depósito, respectivamente.

Los diferentes sobrepotenciales se suman y el sobrepotencial total es:

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_{\Omega} + \eta_{cr} \dots \quad (2)$$

A continuación, sólo el sobrepotencial de transferencia de carga será discutido en detalle.

Consideremos la reacción general de transferencia de carga en la que un componente reducido, R_{ed} , es oxidado para formar la especie oxidada, O_x , dando n electrones, o que un componente oxidado O_x sea reducido por n electrones para formar R_{ed} .



donde j_{ox} y j_{red} son las densidades de corrientes parciales de la reacción de oxidación y de reducción respectivamente, siendo $j = i/A$ donde i es la intensidad de la corriente y A es el área del electrodo.

Las densidades de corriente escritas en la ecuación (3) son proporcionales a la velocidad de reacción y pueden expresarse en términos de la constante de velocidad, k :

$$j_{ox} = nFc_{red}k_{ox} \quad (4)$$

$$j_{red} = nFc_{ox}k_{red} \quad (5)$$

donde c_{red} y c_{ox} son las concentraciones de las especies reducidas y oxidadas, respectivamente, en la superficie del electrodo; k_{ox} y k_{red} son las constantes heterogéneas de velocidad de la reacción de oxidación y de reducción, respectivamente.

La influencia del potencial del electrodo con las constantes de velocidad pueden expresarse de la siguiente manera de acuerdo a la Teoría de Arrhenius [9] :

$$k_{ox} = k_{ox}^0 \exp\left(\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}\right) \quad (6)$$

con

$$k_{ox}^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G_{ox}^\#(E_0)}{RT}\right) \quad (7)$$

Debido a la condición de equilibrio, se establece que $\Delta G_{ox}^\#(E_0) = \Delta G_{red}^\#(E_0)$ y por lo tanto, $k_{ox}^0 = k_{red}^0 = k^0$. Sustituyendo en las ecuaciones se obtienen las expresiones correspondientes de las densidades de corriente parciales. Por convención la corriente de oxidación o anódica tiene signo positivo mientras que la corriente de reducción o catódica tiene signo negativo. Así, se usará j_+ y j_- en lugar de j_{ox} y j_{red} , respectivamente:

$$j_+(E) = nF c_{red} k_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}\right) \quad (8)$$

$$j_-(E) = nF c_{ox} k_0 \exp\left(\frac{-\alpha nF(E-E_0)}{RT}\right) \quad (9)$$

En equilibrio se cumple que $E = E_0$ y la corriente neta es cero; así las velocidades de reacción anódica y catódica deben de ser iguales (equilibrio dinámico):

$$j_+ = |j_-| = j_0 \quad (10)$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio. Los términos exponenciales en las ecuaciones (8) y (9) llegan a ser igual a la unidad.

Podemos sustituir los factores preexponenciales con j_0 para escribir:

$$j_+ = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (11)$$

$$j_- = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (12)$$

Estas ecuaciones expresan las densidades de corriente parciales. Sin embargo, no es posible establecer la velocidad de la reacción en una sola dirección: esto se aplica especialmente en electroquímica en donde solamente las velocidades totales se determinan con una corriente macroscópica. La corriente total, la cual ahora es una

cantidad medible, es la suma de las densidades de corriente parciales anódicas y catódicas:

$$j = j_+ + j_- = j_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Butler-Volmer; representa la relación corriente-potencial para las condiciones en que el proceso de transferencia de carga es el que determina la velocidad [8,9].

Para sobrepotenciales $|\eta| > 100$ mV la corriente total puede aproximarse a la corriente parcial anódica ó catódica:

para $\eta \ll 0$,

$$j \approx j_+ = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (14)$$

Y, para $\eta \gg 0$.

$$j \approx j_- = -j_0 \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (15)$$

Estas expresiones corresponden a la aproximación de sobrepotenciales suficientemente alejados de la condición de equilibrio. Aplicando logaritmos a ambos miembros de la ecuación anterior y despejando η , obtenemos:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln j_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |j| \quad (16)$$

y

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln |j| \quad (17)$$

Estas dos ecuaciones pueden generalizarse en la siguiente expresión:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (18)$$

conocida como aproximación de Tafel. La relación $\log|j|$ vs. η es lineal. El valor de j_0 puede obtenerse por cálculos a partir del valor de la ordenada al origen “a” y de la pendiente “b”, esto es gráficamente con la extrapolación de la recta a $\eta = 0$.

A potenciales muy cercanos al equilibrio (± 10 mV) la curva corriente-potencial presenta una relación lineal j vs η . Si aproximamos la ecuación de Butler-Volmer para valores pequeños de η , desarrollando la función exponencial en serie ($\exp[x] = 1 + x + \dots$), se obtiene:

$$j \approx j_0 \left[1 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta - 1 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \quad (19)$$

Finalmente, se obtiene una relación lineal (20), con una pendiente con las dimensiones de una resistencia, comportándose la interfase como un conductor que obedece a la ley de Ohm.

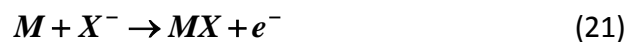
$$j \approx j_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (20)$$

1.2.2. Formación de intermediarios adsorbidos

Dentro de los pasos elementales que pueden ocurrir en una reacción electroquímica, son importantes aquellos que conducen a la formación o desaparición de intermediarios adsorbidos en la superficie del electrodo, M [10-12].

Estas especies adsorbidas pueden presentarse debido a:

i) un paso de descarga de una molécula o ión.



La concentración de esas especies sobre la superficie del electrodo depende del potencial a través de las constantes de velocidad electroquímicas de los pasos que las producen o eliminan.

ii) un paso químico que precede al proceso electroquímico de transferencia de carga, como sería el ejemplo de la reacción de oxidación de metanol.



Las propiedades de la superficie metálica y la velocidad de la reacción electroquímica global se encuentran relacionadas en el marco de la electrocatálisis. Puede ser definida como la catálisis heterogénea afectada por la diferencia de potencial en la interfase electrodo/electrolito. Esta diferencia de potencial puede cambiar las velocidades de los pasos intermedios de la reacción y, de esta manera, variar la concentración de reactantes, intermediarios y productos adsorbidos sobre la superficie. En las reacciones electrocatalíticas, a diferencia de lo que ocurre con otras reacciones heterogéneas, la formación de intermediarios adsorbidos, hasta una cierta concentración superficial, generalmente requiere el pasaje de carga eléctrica a través de la interfase

La adsorción de especies sobre el electrodo como resultado de una transferencia de carga es equivalente a un almacenamiento de carga en la interfase, que puede asociarse al concepto de capacidad eléctrica. Se la denomina pseudocapacidad para distinguirla de la capacidad de la doble capa, C_{dl} , estrictamente no faradaica. La C_{dl} se relaciona con la capacidad de un condensador de placas planas paralelas cuando la concentración del electrolito soporte es alta y no hay adsorción específica. Esta representación es adecuada cuando el electrodo se comporta como idealmente polarizable, es decir, cuando no hay transferencia de carga eléctrica a través de la interfase, y la cantidad de carga sobre el metal y sobre el electrolito es proporcional a la diferencia de potencial entre ambas fases, expresándose como:

$$C_{dl} = \frac{dq_{dl}}{dE} \quad (24)$$

con dq_{dl} es el diferencial de carga acumulado al variar el potencial en dE .

La pseudocapacidad aunque actúa eléctricamente como una capacidad se origina por el pasaje de cargas a través de la interfase, es decir, mediante un proceso faradaico que produce un intermediario adsorbido.

Para cubrir el electrodo con intermediario en una fracción θ de su superficie, se requiere una cantidad de carga q :

$$q = k \theta \quad (25)$$

donde k es el valor de q para $\theta = 1$, es decir, la carga faradaica necesaria para la formación de una monocapa de intermediario por unidad de área. La dependencia de esta carga con el potencial da lugar a la pseudocapacidad de adsorción, C_{ads} :

$$C_{ads} = \frac{dq}{dE} = k \frac{d\theta}{dE} \quad (26)$$

El grado de cubrimiento de la superficie del electrodo por la especie adsorbida depende del potencial a través de la cinética del proceso de electrodo y del tipo de isoterma que gobierna la adsorción de la especie.

En consecuencia la dependencia de la pseudocapacidad con el potencial brinda información sobre la existencia y el comportamiento cinético de los intermediarios formados.

La variación de la pseudocapacidad con el potencial depende del tipo de isoterma de adsorción que satisface las especies que se adsorben ya que la concentración superficial de intermediario depende de la temperatura, la presión y el potencial.

- Tipos De Isotermas Para Intermediarios Adsorbidos

Para el caso simple de una reacción anódica en dos pasos consecutivos, con un único intermediario adsorbido:



las velocidades de las reacciones directa e inversa en los dos pasos dependen de las características de adsorción del sistema, puesto que la concentración superficial del intermediario depende de su energía libre de adsorción.

a) ISOTERMA LANGMUIR

Su expresión matemática viene dada por:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a \exp(FE / RT) \quad (29)$$

donde a está relacionada con la energía libre normal de adsorción. El modelo teórico del cual se deduce la ecuación anterior es un sistema bidimensional ideal, donde se establece un equilibrio de adsorción. Estadísticamente, el término $\theta/(1-\theta)$ aparece al asignar en la función de partición un término de probabilidad relacionado las formas en las cuales un número N_a de partículas indistinguibles pueden acomodarse en sitios equivalentes [13].

La energía libre normal de adsorción entonces no depende del grado de cubrimiento. Este hecho significa que:

- i) las partículas adsorbidas están unidas a la superficie del adsorbente en sitios localizados.
- ii) cada sitio sobre el electrodo puede acomodar solamente una partícula adsorbida.
- iii) la energía de la partícula adsorbida es igual en todos los sitios de la superficie y resulta independiente tanto de la presencia como de la ausencia de otras partículas adsorbidas en sitios vecinos.

La isoterma de Langmuir constituye una buena aproximación para el comportamiento de ciertos sistemas, en particular, en condiciones límites de bajos o altos grados de cubrimiento.

b) ISOTERMA TEMKIN

Temkin propuso que las desviaciones experimentales del comportamiento “tipo Langmuir” podrían explicarse en términos de heterogeneidades intrínsecas de la superficie. El modelo propuesto consiste en dividir el área total de sustrato en una suma de pequeñas zonas de igual tamaño para las cuales se cumple independientemente una isoterma de Langmuir. De esta manera es posible suponer que la energía libre normal de adsorción decrece linealmente con el grado de cubrimiento. Esto se puede expresar:

$$\Delta G_{\theta}^0 = \Delta G_0^0 - r\theta RT \quad (31)$$

donde ΔG_0^0 y ΔG_{θ}^0 son las energías libres normales de adsorción correspondientes a $\theta = 0$ y a un valor cualquiera de θ respectivamente, tomando como estado normal el correspondiente a $\theta = 0$, es decir la superficie desnuda del electrodo y r se define en forma diferencial [10].

El modelo de Temkin constituye una modificación favorable respecto al modelo de Langmuir pero no representa completamente la situación real.

Gieadi y Srinivasan [14] desarrollaron la teoría de las curvas corriente - potencial para barridos lineales de potencial para una reacción del tipo:



siendo M la superficie del electrodo y X una especie adsorbida que se forma en el proceso de transferencia de carga. Además, se supone que la energía de activación para la reacción es independiente del grado de cubrimiento superficial, o sea el cubrimiento de X obedece a una isoterma de Langmuir. Esto significa que la energía libre electroquímica de activación solo depende del potencial,

$$\Delta G_{ox}^{0\#} = \Delta G^{0\#} + \alpha FE \quad (33)$$

$$\Delta G_{red}^{0\#} = \Delta G^{0\#} + (1-\alpha) FE \quad (34)$$

siendo $\Delta G^{0\#}$ la parte química de la energía de activación.

Si el cubrimiento del intermediario se aproxima mejor con una isoterma de Temkin, la energía libre normal electroquímica de activación varía con el potencial y con el cubrimiento

$$\Delta G^{0\#}_{ox} = \Delta G^{0\#} + \alpha FE + \alpha RT r\theta \quad (35)$$

1.2.3. Sensores

Un sensor puede ser definido como un dispositivo que transforma los cambios físicos o químicos que ocurren en un sistema en una señal útil que pueda ser procesada y que facilite información de una manera rápida y sencilla [15].

Existen dos tipos de sensores, clasificados según la información que sean capaces de transformar [16, 17]:

- Físicos: Dispositivos que detectan cambios en parámetros físicos (temperatura, presión, flujo de masa, etc.)
- Químicos: Reconocen cambios de pH, concentración, composición, etc.

En el campo de la Química Analítica, la tendencia es simplificar el protocolo de análisis de una muestra determinada, reduciendo los tiempos de análisis.

Tradicionalmente se utilizó instrumentación analítica sofisticada y costosa, tal como cromatógrafos, espectrofotómetros, ICP-masas, etc., que necesitan conocimiento especializado por parte del operario. Una desventaja importante de estos equipos es que resultan incompatibles para su aplicación en análisis en continuo o pruebas de campo [16].

Si bien los sensores químicos se presentan como una clara alternativa, ya que permiten realizar análisis on-line, en cambio, su sensibilidad y fiabilidad es mucho menor que la ofrecida por la instrumentación analítica convencional.

Los sensores químicos han tenido una mayor aplicación en biomedicina, control ambiental y en la industria alimentaria. Constan de dos componentes básicos: un receptor que reconoce selectivamente la información química presente en la muestra,

y la convierte de forma que pueda ser reconocida por un transductor que la transforma de una señal primaria a una señal secundaria, generalmente eléctrica u óptica.

Los sensores pueden ser clasificados de acuerdo a diferentes criterios, como son: el tipo de receptor utilizado, la metodología empleada para inmovilizar este receptor o el tipo de transductor utilizado. De acuerdo al transductor se clasifican en: ópticos, piezoeléctricos, térmicos y electroquímicos. Los sensores basados en transductores electroquímicos [18, 19] son dispositivos de fabricación simple que poseen un amplio intervalo de linealidad y tiempos de respuesta muy cortos y pueden ser:

i- Transductores conductimétricos. Miden cambios de conductividad (o alguna propiedad asociada a ésta) provocados por el analito, ya sea en la solución de medida o en la membrana selectiva. En algunos casos, se pueden llegar a medir incluso cambios de conductividad del propio analito.

La conductividad es proporcional a la concentración de iones según la ecuación:

$$\Lambda = \frac{k}{C} \quad (36)$$

siendo k la conductividad específica ($S\text{ cm}^{-1}$) y C la concentración de iones (mol cm^{-3}). Las medidas de resistividad en corriente continua son las más comunes para el funcionamiento de estos sensores. Se utiliza corriente alterna para registrar medidas de impedancia, para caracterizar algunos líquidos y/o superficies de electrodos modificadas [20, 21].

Estos dispositivos tienen una configuración muy simple, consistente en dos electrodos que pueden ser de diferentes materiales. Generalmente, son de algún metal noble sin modificar, tal como oro que puede detectar cambios de concentración del ácido sulfhídrico; o como platino, paladio o rutenio, que pueden ser utilizados para la detección de hidrógeno [22].

ii- Transductores potenciométricos. Las medidas potenciométricas consisten en la determinación de una diferencia de potencial en condiciones de circuito abierto entre un electrodo de trabajo y uno de referencia.

La diferencia de potencial medida entre los electrodos se relaciona con la concentración del analito de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_i + \sum_{i,j} k_{i,j}^{pot} a_j^{Z_i/Z_j} \right) \quad (37)$$

donde a_i es la actividad del ión principal, a_j la actividad del ión interferente, Z_i y Z_j son las cargas de los iones principal e interferente, y

$k_{i,j}^{pot}$ es el coeficiente de selectividad.

iii- Transductores amperométricos.

Se aplica un potencial fijo sobre un electrodo de trabajo, generalmente de platino, oro o grafito, respecto a un electrodo de referencia. Un tercer electrodo, denominado auxiliar, es necesario en la mayoría de los casos. También es posible realizar análisis variando el potencial de trabajo de forma controlada.

Los transductores amperométricos se fundamentan en la proporcionalidad existente entre la concentración de una determinada especie electroactiva y la corriente eléctrica registrada al oxidarse o reducirse sobre la superficie del electrodo. Esta relación intensidad-concentración se describe según el modelo que proviene de la Ley de Fick:

$$I = nFAD_0 \frac{\delta(C_0(0,t))}{\delta x} \quad (38)$$

donde A es el área del electrodo de trabajo, D_0 y C_0 son el coeficiente de difusión y la concentración del analito, respectivamente, y x representa la espesor de la doble capa. En el caso de que la solución esté agitada constantemente, se puede considerar que x se mantiene constante y se corresponde con el tamaño de la capa de difusión (δ). Así,

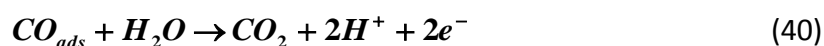
la ecuación anterior puede simplificarse obteniéndose una relación lineal entre la intensidad de corriente medida y la concentración del analito:

$$I = \frac{nFAD_0}{\delta} C_0 \quad (39)$$

Este tipo de sensores ha sido ampliamente estudiados, debido a su aplicación como biosensores (medidas en sangre y suero), y como sensores duales para detección de CO y NO [23].

1.3. Electrooxidación de monóxido de carbono

La reacción general de oxidación de monóxido de carbono puede escribirse como:



El estudio de esta reacción sobre metales nobles y, especialmente sobre superficies bimetálicas, tales como Pt-Ru [24], Pt-Rh [25], y últimamente Pt-Sn [26], es considerado de especial interés en electrocatálisis. La electrooxidación de CO usando Pt como catalizador necesita de potenciales elevados ya que el CO se adsorbe fuertemente en los sitios activos de Pt y es necesario alcanzar potenciales suficientemente positivos para que las especies oxigenadas provenientes de la descomposición del agua se desarrollen en la superficie de Pt y permitan la oxidación de CO.

Para aumentar la actividad catalítica del Pt para la oxidación CO se introduce un segundo metal cuyo efecto puede ser explicado:

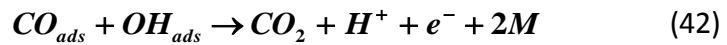
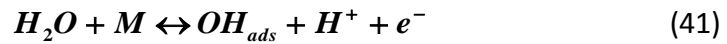
-mediante la modificación de las vacancias en la banda d del Pt; se habla de un factor electrónico. El CO está así menos fuertemente adsorbido y resulta más fácil su eliminación del sitio activo.

-por el mecanismo bifuncional; esto es, constituir una fuente de oxígeno a bajos potenciales que favorezcan la oxidación del CO adsorbido.

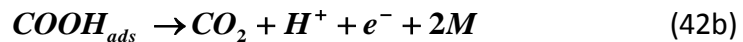
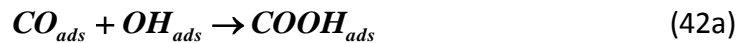
Se han propuesto combinaciones binarias de tipo Pt-M donde M es Ru, Mo, Sn, etc. La combinación PtRu logra oxidar el CO a potenciales inferiores a los que lo hace con Pt como catalizador. Este mejor comportamiento catalítico por la presencia de Ru se explica considerando que hay una modificación de la estructura electrónica del Pt que debilita la unión de CO con los átomos de Pt facilitando su oxidación y/o que proporciona las especies oxigenadas necesarias para lograr la oxidación total de CO a CO₂.

1.3.1. Modelos de oxidación de una monocapa de CO

Basado en que la reacción de oxidación de CO obedece el mecanismo de reacción de Langmuir-Hinselwood sobre electrodos de Pt, se plantea que el CO_{ads} reacciona con especies superficiales que contienen oxígeno, OH_{ads}, para formar CO₂, a través de:



Se ha postulado que la reacción (42) puede ser desglosada en una etapa química que actuaría como la etapa limitante (42a), seguida por una reacción que involucra una transferencia electrónica rápida (42b) [27,28]:



Se ha sugerido que el CO adsorbido se mueve en la superficie del electrodo. Así, puede ocurrir que la movilidad superficial de CO_{ads} sea muy alta y por lo tanto las especies CO_{ads} y OH_{ads} resulten intermezcladas. Se postula, entonces, un mecanismo Langmuir-Hinselwood llamado 'aproximación de medio campo', en el cual la velocidad de reacción es proporcional al producto de los cubrimientos de OH_{ads} y CO_{ads} ($v \propto \theta_{OH}\theta_{CO}$). El modelo predice corrientes transitorias simétricas con un máximo correspondiente a la conversión de la mitad de la monocapa de CO y describe

adecuadamente la oxidación de una monocapa de CO sobre superficies monocristalinas (escalonadas) de Pt. Suponiendo una cinética Langmuir-Hinselwood, en una aproximación de medio campo, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$v = k_2 \theta_{OH} \theta_{CO} = k_2 \theta_{CO} (1 - \theta_{CO}) \frac{k_1}{k_1 + k_{-1} + k_2 \theta_{CO}} \quad (43)$$

donde k_1 , k_{-1} y k_2 donde son las constantes de velocidad de adsorción de especies OH, de desorción de OH_{ads} y de la interacción OH_{ads} + CO_{ads}, respectivamente. k_1 y k_{-1} obedecen la ecuación de Butler-Volmer:

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (44)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right) \quad (45)$$

k_2 puede o no, ser una función del potencial de electrodo, dependiendo de la oxidación de CO_{ads} por vía electroquímica (ecuación 42) o mediante un paso químico (ecuación 42a).

El segundo modelo se basa en el supuesto de que la reacción se produce a través de un mecanismo de nucleación y crecimiento de islas de especies OH_{ads}. En los sitios libres de la superficie del metal cubierto con CO, las especies OH_{ads} crecen a través del consumo de especies CO_{ads} en los bordes de las islas. Así, cuando la formación de OH_{ads} es rápida, la superficie se cubrirá con islas de OH_{ads} separadas por las áreas de CO_{ads} que aún no han reaccionado; finalmente, las islas de OH_{ads} se superpondrán en su crecimiento. La velocidad de reacción está controlada por la nucleación, el crecimiento y la superposición de las islas OH_{ads}.

Dos casos han sido descritos para este modelo:

-una nucleación instantánea, con una velocidad de reacción v , que responde a

$$v \propto N_n k_G^2 t \exp(-\pi N_n k_G^2 t^2) \quad (46)$$

-una nucleación progresiva con v , expresada como:

$$v \propto N_n k_N k_G^2 t^2 \exp\left(-\pi k_N k_G^2 t^3 / 3\right) \quad (47)$$

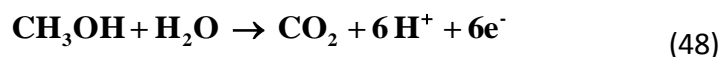
En las expresiones, N_n es el número de centros de nucleación, k_N es la constante de velocidad de la nucleación y k_G es la constante de velocidad de crecimiento. Este modelo de nucleación y crecimiento ha demostrado ser adecuado para el estudio de oxidación de CO sobre Pt (pc) y Pt(1 0 0), Pt(3 1 1) y Pt(1 1 1). Normalmente la corriente (y como consecuencia la carga) aumenta después de un período de inducción, que se interpreta en términos de una progresiva nucleación y crecimiento.

El modelo “clásico” de nucleación y crecimiento se basa en el supuesto de que las especies CO_{ads} son inmóviles; el frente de propagación de la reacción se da a lo largo de la superficie mediante el crecimiento de las islas OH_{ads} . La formación de islas CO_{ads} en superficies de Pt (que supone movilidad reducida de CO) ha sido demostrada por ejemplo por Espectroscopía FTIR.

Recientemente se ha propuesto que los defectos superficiales (steps) desempeñan un papel importante en la oxidación de la monocapa. Este modelo asume una rápida difusión superficial de CO_{ads} , pero implica que la reacción tiene lugar sólo en sitios específicos de las superficies, es decir, entre las especies OH_{ads} adsorbidas en steps y los CO_{ads} que difunden desde las terrazas. Este modelo respalda algunos resultados cuantitativos obtenidos mediante cronoamperometría sobre superficies de Pt escalonado [$n(1\ 1\ 1) \times (1\ 1\ 1)$].

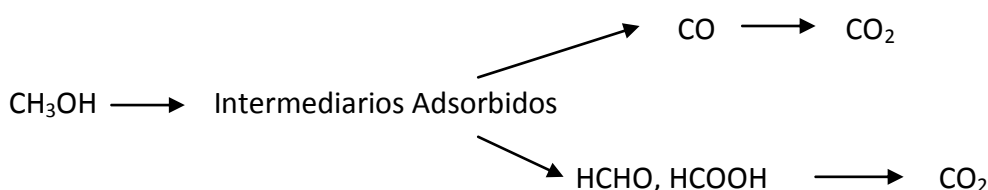
1.4. Electrooxidación de metanol

En principio, el metanol puede oxidarse espontáneamente cuando el potencial del ánodo de Pt es superior a 0.046 V, con respecto a un electrodo reversible de hidrógeno. La reacción global de electrooxidación de metanol puede expresarse como:



El alto contenido energético de este combustible se explica por la producción de seis electrones por cada molécula de metanol oxidada. Este hecho lo hace un combustible atractivo para usar en una celda de combustible de metanol que funcione a bajas temperaturas y use una membrana polimérica conductora de protones como electrolito que separa el ánodo, donde el metanol se oxida, del cátodo donde el oxígeno se reduce [29].

La oxidación de metanol sobre Pt se puede escribir como:

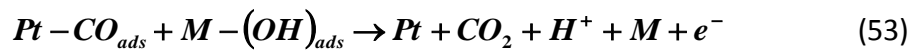
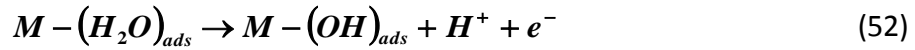
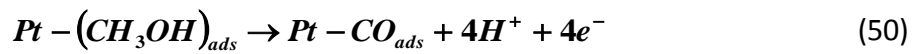


Ambos caminos necesitan de un catalizador capaz de disociar el enlace C-H y facilitar la interacción de los residuos con especies oxigenadas para formar CO_2 . El metal Pt es muy buen catalizador para romper el enlace C-H. En una primer etapa, el metanol se adsorbe disociativamente sobre Pt, para lo cual requiere de varios sitios activos vecinos. Los residuos adsorbidos resultantes necesitan de especies oxigenadas para convertirse en CO_2 . La interacción del agua con el catalizador es sólo posible a potenciales mayores a 0.50 V.

Los electrodos que se usan para oxidar metanol en una celda son del tipo soportado, en los cuales el catalizador se dispersa en un material conductor inerte de alta área como el negro de carbón. Existen numerosos métodos de preparación de catalizadores soportados, la mayoría usan una reacción química de reducción de precursores metálicos. Se pueden mencionar los métodos de impregnación [30-32], microemulsión [33-35] y coloidales [36, 37]. La electroreducción de precursores ha sido también utilizada [38]. Wiecekovski ha estudiado depósitos espontáneos de Ru sobre Pt [39] que empleó en la oxidación de metanol. También se logró depositar Pt espontáneamente sobre nanopartículas de Ru [40].

El factor limitante para la comercialización y difusión en cuanto a su empleo, de las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) lo constituye el envenenamiento del catalizador por especies de CO_{ads} que se producen durante la electrooxidación de metanol así como el transporte de metanol a través de la membrana polimérica desde el ánodo al cátodo donde se realiza la reducción de oxígeno [41].

Un mecanismo de reacción para la oxidación de metanol sobre una aleación de PtM sería:



Cuando en la aleación PtM, M es Ru se obtiene una mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol, con respecto a Pt, debido a que logra eliminar a bajos potenciales las especies tipo CO adsorbidas sobre Pt. La combinación PtRu es ampliamente usada en la celda de metanol directo DMFC [42].

La influencia del material que hace de soporte catalítico ha sido también estudiado intensivamente. Los polímeros conductores, tales como polipirrol y polianilina, han jugado un rol importante en el desarrollo de nuevos materiales de electrodo para celdas de metanol ya sea en medio ácido como básico [43-46]. En las últimas décadas, con la síntesis de nanotubos y nanofibras de carbón, se han desarrollado investigaciones que establecieron la influencia del soporte en las características finales de los depósitos catalíticos.

Los carbones clásicos como negro de carbón, carbono vítreo y grafito, compiten ahora con los nuevos materiales de carbón como soportes del material catalítico en estudios de oxidación de alcoholes [47- 52] .

1.5. Objetivos de la Tesis

Dada la importancia de los temas relacionados con la contaminación del medio ambiente y su incidencia en la salud, se estableció el marco general del tema de Tesis en el estudio, desarrollo, caracterización y prueba de materiales de electrodo que permitan la detección electroquímica de monóxido de carbono. Se establecieron los siguientes objetivos.

Objetivo general. Desarrollar y caracterizar por técnicas físicas y fisicoquímicas nuevos materiales compuestos del tipo sustrato primario/polímero conductor y/o negro de carbón y/o nanotubos de carbono/material catalítico de interés en la determinación de sustancias contaminantes y de posible aplicación como sensores.

Objetivos específicos

- * Preparación de electrodos poliméricos compuestos utilizando diferentes materiales como sustrato primario; una vez sintetizada la película polimérica, se dispersa en la misma el material catalítico que permitirá la detección y determinación cuantitativa de contaminantes, especialmente de CO. Las etapas consisten en:
 - 1) a. Electrosíntesis de polianilina, PANI, sobre un sustrato primario dado.
 - b. Electrosíntesis de PANI con agregado de partículas de carbón.
 - 2) Incorporación del material catalítico.
 - 3) Caracterización física de los electrodos poliméricos compuestos.
 - 4) Estudios electroquímicos usando electrodos de material compuesto para la detección de CO adsorbido y en solución.

- * Preparación de catalizadores soportados sobre partículas de carbón para la detección y determinación de CO.

Las etapas son:

- 1) Preparación del catalizador sobre diferentes soportes de carbón, como negro de carbón de gran área (Vulcan XC-72R) y nanotubos de carbono, NTC.
 - 2) Construcción del electrodo de trabajo que consiste en una película delgada del material catalítico soportado sobre un disco de carbón vítreo.
 - 3) Caracterización física de los electrodos.
 - 4) Estudios electroquímicos de detección de CO adsorbido y en solución.
- * Estudio de la potencial aplicación de los electrodos desarrollados para la electrooxidación de metanol. Comparación del comportamiento electrocatalítico de los diferentes materiales preparados y determinación de la mayor actividad catalítica.

1.6. Estructura de la Tesis

La presente Tesis ha sido organizada en 8 capítulos en los que se relata el trabajo realizado aplicando diferentes técnicas experimentales, se expone la discusión de los resultados y se puntualizan las conclusiones que se derivaron del tratamiento integral de los desarrollos y ensayos realizados. La actualización bibliográfica permitió cimentar este trabajo sobre una base de referencias de textos de base y de publicaciones periódicas que se encuentran citadas al final de cada capítulo para facilitar su lectura. Los capítulos de la Tesis son los siguientes:

Capítulo 1: Introducción

En este capítulo se introducen conceptos importantes en cuanto al medio ambiente, a los contaminantes en general y en particular al monóxido de carbono y su

efecto sobre la salud humana. Se hace referencia a sensores de gases contaminantes, y en especial a la detección electroquímica de monóxido de carbono. Se realiza una revisión teórica de la reacción de electrooxidación. También se analiza la reacción de electrooxidación de metanol en cuyo mecanismo el CO juega un papel importante.

Se presentan los objetivos generales y particulares de la presente Tesis.

Capítulo 2: Metodología experimental

En este capítulo se realiza una breve introducción de las técnicas experimentales utilizadas para el estudio y desarrollo de los electrodos. Se aplicaron mayoritariamente técnicas electroquímicas complementados con otros de caracterización física, detallándose los métodos y los equipamientos utilizados. Se mencionan los materiales y reactivos utilizados en la preparación de los electrodos y en las soluciones de trabajo. Se describen las celdas electroquímicas, los electrodos y el sistema experimental necesario para la determinación de la sensibilidad de los materiales desarrollados a la detección de CO y al establecimiento del material de mejor actividad catalítica para la reacción de electrooxidación de metanol.

Capítulo 3: Soportes poliméricos compuestos. Su preparación y caracterización.

En este capítulo se hace una revisión de los polímeros conductores en general y de la polianilina, PANI, en particular. Se detalla el estudio de la síntesis electroquímica de películas de polianilina de espesor controlado sobre diferentes sustratos primarios, entre otros oro, níquel, nicrom, etc. y se analiza y discute el efecto de estos metales sobre la electrosíntesis de PANI. Se analizan los resultados obtenidos en la síntesis de PANI con la incorporación de diversas partículas de carbón, tales como grafito, nanotubos de carbono, negro de carbón y carbón activado. Se describe en detalle la obtención en el laboratorio de nanotubos de carbono y su caracterización.

Capítulo 4: Sustratos poliméricos compuestos para la incorporación de partículas catalíticas.

Este capítulo se refiere a los depósitos metálicos realizados sobre las películas poliméricas compuestas. Se analiza la incorporación por depósito autocatalítico de Platino, Rutenio y de Platino-Rutenio a los sustratos poliméricos. Se estudia cómo influye el tiempo de inmersión en las soluciones de trabajo sobre la cantidad, dispersión y tamaño de las partículas de los catalizadores. Se establecen las diferencias de las características de los depósitos de PtRu en función de las rutinas aplicadas. Se recogen los resultados de la caracterización de los electrodos poliméricos compuestos mediante diferentes técnicas fisicoquímicas.

Capítulo 5: Electrodo soportados.

En este capítulo se detalla la preparación de electrodos soportados aplicando técnicas de reducción química para el agregado del material catalizador. Se analiza el depósito de Pt y PtSn sobre nanotubos de carbono. También se examinan depósitos de Pt y PtRu sobre dos sustratos de carbón diferentes, el negro de carbón y los nanotubos de carbono. Se caracterizan los electrodos desarrollados mediante varias técnicas fisicoquímicas.

Capítulo 6: Estudio de la adsorción y electrooxidación de CO sobre los electrodos desarrollados.

En este capítulo se recogen los resultados para la adsorción y electrooxidación de CO sobre los distintos electrodos poliméricos compuestos y electrodos soportados, analizando el efecto de las diversas variables de preparación de los catalizadores. Se seleccionan los electrodos que reúnen los requisitos necesarios para su potencial aplicación como materiales de sensores de CO. Se estudia la posibilidad de la detección de CO en soluciones saturadas a partir de técnicas electroquímicas. Se determina la

cuantificación de CO a partir de la variación de las concentraciones de este gas en las soluciones de trabajo.

Capítulo 7: Aplicación de los electrodos desarrollados para la electrooxidación de metanol.

A partir de los resultados obtenidos para la electrooxidación de CO en soluciones saturadas sobre los electrodos desarrollados, y siendo ésta una reacción importante en el mecanismo de electrooxidación de metanol, en este capítulo se estudia la respuesta electrocatalítica de los materiales poliméricos compuestos en soluciones ácidas de metanol, analizando la influencia del tiempo de depósito del material catalítico, el tipo de catalizador utilizado, y el efecto de la rutina de depósito realizada. Se llevan a cabo mediciones voltamperométricas y cronoamperométricas de los electrodos compuestos desarrollados a lo largo del presente trabajo de tesis.

Capítulo 8: Conclusiones.

Este capítulo reúne las conclusiones a las que se arriba mediante el desarrollo de la Tesis respondiendo a los objetivos de la misma. Se detallan los resultados más relevantes en cuanto a:

- la preparación y caracterización de los electrodos poliméricos compuestos y electrodos soportados en materiales carbonosos como negro de carbón o nanotubos de carbono.
- la electrooxidación de CO sobre los electrodos desarrollados.
- la cuantificación de CO en soluciones ácidas.
- la aplicación para la electrooxidación de metanol.

1.7. Bibliografía

1. S.E. Manahan, "Introducción a la química ambiental", Editorial Reverté (2006).
2. A.J. Tolcachier, "Salud Ambiental". Libro Virtual Intramed. <http://www.librovirtualintramd.net>.
3. Legislación ambiental de la República Argentina. <http://www.ambiente.gov.ar/> Ley 20284/73.
4. J. Vernier, "El medio ambiente", Presses Universitaires de France. (1998).
5. E. Martínez Ataz, Y. Díaz de Mera Morales, "Contaminación atmosférica", Ediciones de la Universidad de Castilla – La Mancha (2004).
6. R.A. Bailey, H.M. Clark, J.P. Ferris, S. Krause, R.L. Strong, "Chemistry of the environment", Harcourt- Academic Press (2002).
7. S.T. Holgate, J.M. Samet, H.S. Koren and R. L. Maynard, "Air Pollution and Health", Elsevier Ltd (1999).
8. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electroanalytical Methods", John Wiley & Sons, New York (1999).
9. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, "Principles of Electrochemistry", John Wiley&Sons (1993).
10. N.S. Rodriguez. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata (1974).
11. H.R. Thirsk, J.A. Harrison. "A guide to the study of electrode kinetics". Academic Press (1972).
12. J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan. "Surface Electrochemistry. A molecular level approach". Plenum Press (1993).
13. R. I. Masel. "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces". John Wiley & Sons (1996).
14. S. Srinivasan, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* 11(1966) 321.
15. L. Ristic, "Sensor Technology and Devices", Ed. I. Artech House, Norwood (1994).

16. D. Patranabis, "Sensors and Transducers", Prentice-Hall (2004).
17. J. Fraden, "Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs and Applications", Springer (2004).
18. M. Cano Luna. "Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras". Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba (2008)
19. J. Riu, A. Maroto, F. Xavier Rius, *Talanta* 69 (2006) 288.
20. T. Hofmann, K. Schroder, J. Zacheja, *Sensors and Actuators B-Chemical* 37 (1996) 37.
21. E. Katzy, I. Willner, *Electroanalysis* 15 (2003) 913.
22. E. Souteyrand, D. Nicolas, E. Queau, *Sensors and Actuators B-Chemical* 26 (1995) 174.
23. Y. Lee, J. Kim, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7669-7675.
24. J.J. Jowa, S.W. Yanga, H. R. Chena, M.S. Wua, T.R. Lingb, T.Y. Weic. *Int. J. Hyd. Energy* 34 (2009) 665.
25. T.H.M. Housmans, J.M. Feliu, R. Gómez, M.T.M. Koper, *Chem.Phys. Chem.* 6 (2005)1522.
26. E. Grantscharova-Anderson, A.B. Anderson, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4543.
27. F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 221.
28. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 241.
29. J.O'M. Bockris, S. Srinivasan, "Fuel cells: their electrochemistry", Ed. McGraw-Hill, pp. 403, 548, (1969).
30. A.J. Dickinson, I.P.I. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3733.
31. Y. Zhang, A.M. Valiente, I.R. Ramos, Q. Xin, A.G. Ruiz, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 619.

32. W.D. King, J.D. Corn, O.J. Murphy, D.L. Boxall, E.A. Kenik, K.C. Kwiatkowski, S.R. Stock, C.M. Lukehart, *J. Phys.Chem.B* 107 (2003) 5467.
33. X. Zhang, K. Chan, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 451.
34. J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5079.
35. M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.
36. H. Bönnemann, K.S. Hagabhusana, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 7 (2004) 93.
37. T.J. Schimidts, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.H. Behm, P. Britz, W. Bbrijoux, H. Bönnemann, *Langmuir* 13 (1997) 2591.
38. P. Waszczuk, J. Solla, H.S. Kim, Y.Y. Tong, A. Aldaz, A. Wieckowski, *J. Catal. Priority Commun.* 203 (2001) 1.
39. S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adz'ic', *J. Electroanal. Chem.* 503 (2001) 99.
40. Y.H. Chu, Y.G. Shul, W.C. Choi, S.I. Woo, H.S. Han, *J. Power Sources* 118 (2003) 334.
41. D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 197.
42. S. Kim, S.J. Park, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1915.
43. G. Wu, L. Li, J.H. Li, B.Q. Xu, *Carbon* 43 (2005) 2579.
44. T. Kessler, A.M. Castro Luna, *J.Appl. Electrochem.* 32 (2002) 825.
45. J.H. Choi, K.W. Park, H.K. Lee, Y.M. Kim, J.S. Lee, Y.E. Sung, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2781.
46. L. Aguí, P. Yáñez-Seden, J. M. Pingarrón, *Analytica Chimica Acta* 622 (2008) 11.
47. G. Wu, D. Li, Ch. Dai, D. Wang, N. Li, *Langmuir* 24 (2008) 3566.
48. M. Carmoa, V.A. Paganina, J.M. Rosolenb, E.R. Gonzaleza, *J. Power Sources* 142 (2005) 169.
49. R. Chetty, S. Kundua, W. Xiaa, M. Brona, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandld, T. Reineckec, M. Muhlera, *Electrochim.Acta* 54 (2009) 4208.

50. A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski, D. A. Schiraldi, *Carbon* 45 (2007) 1506.
51. Y. Yasuka, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Saaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, J. *Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4421.
52. E.S. Steigerwalt, G.A. Delugam, D.E. Cliffel, C.M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8097.

Capítulo 2.

Metodología Experimental



Técnicas electroquímicas

Otras técnicas de caracterización física

Reactivos químicos y disoluciones

Celdas y Electroodos

2.1. Técnicas electroquímicas

2.1.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas de uso frecuente en el laboratorio de electroquímica. La disposición de un equipo estándar y las conexiones necesarias para la aplicación de esta técnica se muestran en la Figura 2.1. Para medir el perfil intensidad de corriente vs potencial correspondientes a un solo electrodo (electrodo de trabajo, ET), se coloca en la celda un segundo electrodo (electrodo de referencia, ER) ubicado muy próximo al primero para disminuir la contribución ohmica del electrolito al potencial medido. El electrodo restante, cuyas características no deben influir en la medida, se denomina contraelectrodo (CE) y es necesario para cerrar el circuito eléctrico. Se utiliza un potenciostato, conectado a un generador de barrido, para establecer una dada diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. Una corriente circula continuamente por el circuito para mantener el potencial en el valor deseado. El potenciostato mide el potencial del electrodo de trabajo respecto al potencial del electrodo de referencia, compara ese potencial con el valor previamente seleccionado en el potenciostato y cambia la diferencia de potencial entre el CE y el ET hasta que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (ET-ER) llegue al valor deseado. Registrando para cada potencial aplicado la intensidad de corriente que resulta, se obtienen las gráficas intensidad de corriente-potencial, conocidas como voltamperogramas [1].

Se denomina voltamperometría cíclica a la técnica que aplica al electrodo de trabajo de la celda electroquímica un potencial, E , (relativo al electrodo de referencia) que varíe linealmente con el tiempo a una velocidad $v = dE / dt$ y que registra la magnitud de la intensidad de corriente resultante [2].

En el caso que la variación o el barrido de potencial se desarrolle desde un potencial inicial E_i hasta un potencial E_λ durante un tiempo $t = \lambda$ y luego se invierta la dirección de barrido hasta volver al potencial inicial, conservando una velocidad de barrido (v) $dE/dt = \text{constante}$, se tiene una gráfica potencial vs tiempo en forma de

“diente de serrucho” (Figura 2.2) y la técnica se denomina voltamperometría cíclica. El potencial en cada instante de tiempo será (suponiendo que la dirección de barrido es hacia potenciales decrecientes):

$$\text{para } 0 \leq t \leq \lambda \quad E = E_i - vt$$

$$\text{para } \lambda \leq t \leq 2\lambda \quad E = E_i - 2v\lambda + vt$$

Pueden cambiarse el sentido inicial del barrido de potencial y la amplitud de éste, así como también la velocidad de barrido de todo el ciclo o de alguna de sus partes por separado usando los controles del generador de barrido.

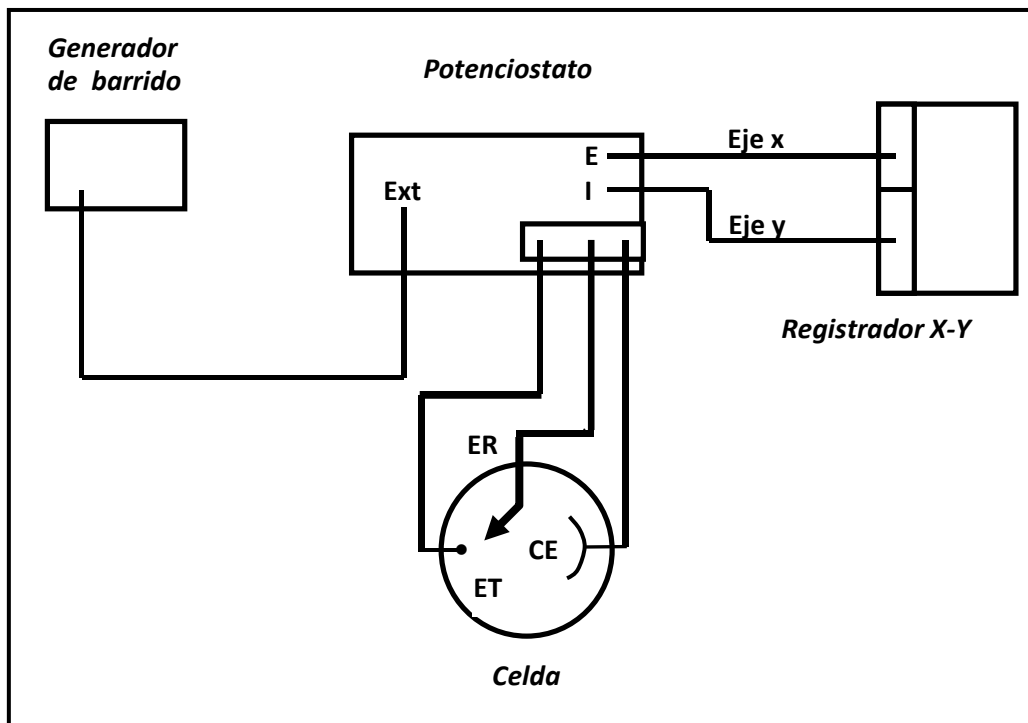
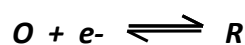


Figura 2.1. Disposición de un equipo estándar para VC.

Los voltamperogramas obtenidos con esta técnica tienen ciertas características cualitativas típicas (Figura 2.2). Supóngase una celda conteniendo una sustancia (O) que puede reducirse según la ecuación:



El continuo cambio de potencial causará una pequeña intensidad de corriente de carga del capacitor variable constituido por la interfase entre el electrodo y la solución. Cuando el valor alcanzado por el potencial sea suficiente para que la transferencia electrónica tenga lugar, se podrá registrar la intensidad de corriente faradaica, debida a la reducción electroquímica de la especie.

La intensidad de corriente de reducción alcanza un valor máximo (pico catódico, I_p^C), pudiéndose establecer el potencial de dicho pico (E_p^C) y luego disminuye (Figura 2.2).

Si se invierte el sentido del barrido de potencial, se observará un pico anódico (pico anódico, I_p^A) correspondiente a la electrooxidación de R a O^1 , obteniéndose el potencial del pico anódico (E_p^A) [1,3-4].

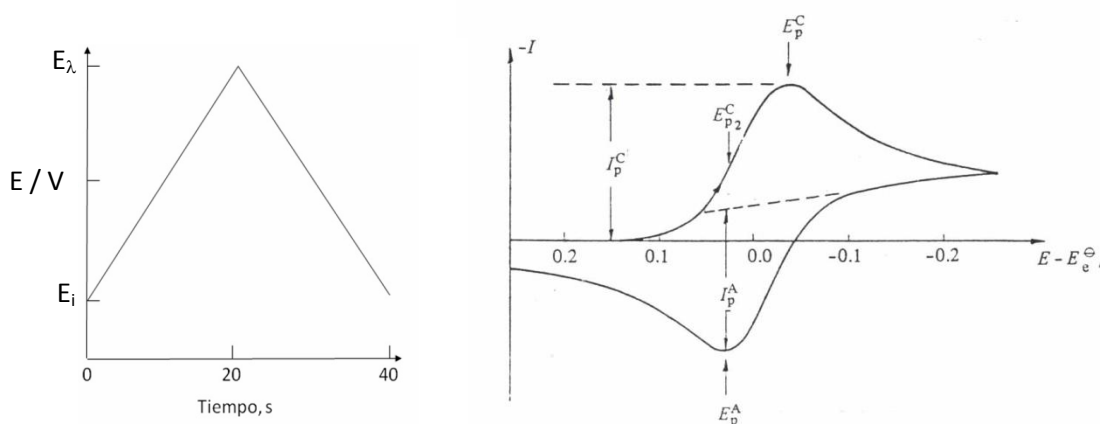


Figura 2.2. Voltamperograma cíclico característico de un proceso reversible [1].

Es posible hallar una solución matemática que describa las curvas voltamperométricas. Esto es hallar una ecuación que vincule la cinética de la reacción electroquímica (es decir, la intensidad de corriente faradaica) con el potencial aplicado. La forma de la ecuación depende del tipo de proceso electroquímico

¹ Por convención, una corriente de reducción (catódica) es negativa, y una corriente de oxidación (anódica), positiva.

considerado. Los procesos electroquímicos se clasifican como reversibles e irreversibles, correspondiendo estas denominaciones a dos de los posibles modelos de comportamiento observados experimentalmente.

Un proceso reversible es aquel cuya etapa de transferencia electrónica es mucho más rápida que las demás etapas del proceso². Por lo tanto, dicha etapa se halla siempre en el equilibrio, siendo válida la Ecuación de Nernst. Un proceso es denominado irreversible cuando la etapa de transferencia de carga es lenta en relación con las demás, y por lo tanto se encuentra desplazada de su estado de equilibrio [5].

- Para sistemas Reversibles, se tienen como ecuaciones principales:

$$\frac{I_P^C}{I_P^A} = 1$$

$$I_P = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{ecuación de Randles-Sevcik})$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, A el área del electrodo (cm^2), C la concentración de reactivo en el seno de la disolución (mol cm^{-3}), y D el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) de las especies oxidada y reducida (supuestos iguales).

$$\Delta E_p = E_p^A - E_p^C \cong \frac{59 \text{mV}}{n}$$

En estos sistemas, E_p es independiente de la velocidad de barrido, mientras que I_p es proporcional a $v^{1/2}$.

- Para sistemas Irreversibles:

$$I_P = (2.99 \cdot 10^5) n (\alpha n_A)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

En estos sistemas no hay pico en el sentido inverso del barrido de potencial. Además, E_p es una función de la velocidad de barrido. A partir de la altura del pico se

² El proceso global puede incluir, entre otras, etapas de adsorción, reacciones químicas acopladas, formación de fases (electrodeposición). Se supone que el proceso se compone únicamente de una etapa de transferencia de masa, otra de transferencia de carga, y finalmente otra transferencia de masa. Esto implica que la cinética de un proceso reversible está controlada por el primer proceso difusivo.

puede obtener información acerca del número de electrones, del área del electrodo y del coeficiente de difusión del electrolito.

Uno de los aspectos más interesantes de la VC es que permite distinguir entre los procesos relacionados con especies adsorbidas en la superficie del electrodo de trabajo y aquellos debidos a las especies en disolución, proporcionando además información acerca de la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de transferencia de carga, número de electrones transferidos en una reacción de óxido-reducción, constantes de velocidad, constantes de formación y coeficientes de difusión, entre otros parámetros.

Uno de los motivos de su amplia difusión y empleo es la posibilidad de visualizar rápidamente los aspectos cualitativos generales de los procesos de electrodo y de las reacciones asociadas a ellos. El comportamiento de un sistema puede observarse sobre un amplio intervalo de potencial en un único voltamperograma; muchos intermediarios pueden detectarse directamente y a veces es posible identificarlos por los valores de potencial a los cuales se reducen u oxidan.

La voltamperometría cíclica es especialmente sensible a los procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo y es una herramienta útil para la caracterización de los mismos. La adsorción de una especie electroactiva suele favorecer la reacción de electrodo que tiene lugar a bajos potenciales [4].

Cuando se tienen especies electroactivas de la forma O y R adsorbidas sobre la superficie del electrodo, se obtienen picos voltamperométricos agudos y simétricos; es decir, la corriente inicia desde cero hasta un valor máximo y luego cae a cero. Los valores de E_p , i_p y el ancho del pico dependen del tipo de isothermas de adsorción y de la fuerza relativa de adsorción de las especies oxidadas y reducidas sobre la superficie del electrodo.

De acuerdo a los diferentes modelos de adsorción, se puede obtener la relación de la cantidad de sustancia adsorbida sobre el electrodo por unidad de área, Γ_i .

Si se consideran válidas las consideraciones propuestas por Langmuir con respecto a la no interacción de las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, se tiene:

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} = \beta_i a_i^b$$

Para el caso de considerar las interacciones laterales entre los adsorbatos, y la heterogeneidad superficial, se pueden aplicar las isothermas de Frumkin o Temkin:

Isoterma logarítmica de Temkin:

$$\Gamma_i = \frac{RT}{2g} \ln(\beta_i a_i^b) \quad (0.2 < \theta < 0.8)$$

Isoterma de Frumkin:

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} \exp\left(\frac{2g\Gamma_i}{RT}\right) = \beta_i a_i^b$$

donde: $\beta_i = \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_i^0}{RT}\right)$ siendo $\Delta\bar{G}_i^0$ la energía libre estándar de adsorción.

a_i^b es la actividad de la especie en el seno de la solución

θ es el cubrimiento fraccional de la superficie

g es un parámetro que representa las fuerzas de interacción (repulsivas o atractivas) de los adsorbatos.

La corriente de pico viene dada por [2,4,5]:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_i}{4RT} \nu$$

2.1.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que permite conocer el valor de la corriente alcanzado el estado estacionario para un dado potencial. Para ello, se aplica una perturbación de potencial instantánea al electrodo de trabajo y se monitorea el sistema a medida que se relaja hacia su nuevo estado estacionario. Como resultado de esta perturbación se registra la intensidad de corriente en función del tiempo, obteniéndose un cronoamperograma.

Se inicia la experiencia en un valor de potencial E_1 en el cual no se produce ningún proceso faradaico, y sólo se determina la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la solución. Entonces, a un tiempo igual a cero, se provoca una variación instantánea de potencial, desde E_1 a un potencial E_2 . A este último valor de potencial la especie de interés en la inmediata vecindad del electrodo o sobre la superficie del mismo, se oxida o se reduce. El potencial E_2 se mantiene constante hasta que finaliza la experiencia.

Cuando se produce la variación de potencial, la doble capa eléctrica tiene que reorganizarse, de manera tal que al registrarse la corriente en el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. A continuación, al producirse el proceso faradaico de oxidación o reducción, la concentración en las proximidades del electrodo disminuye, estableciéndose un gradiente de concentración y pasando a estar el proceso regido por la difusión de la especie que se oxida o reduce hacia el electrodo. La corriente para un electrodo plano semiinfinito, viene dada por la siguiente ecuación:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}c_{sen}}{(\pi t)^{1/2}} + \frac{\Delta E}{R} e^{\left(-\frac{t}{RC}\right)}$$

El primer término corresponde a la ecuación de Cottrel, n es el número de mol de electrones, F la constante de Faraday, A el área del electrodo, D el coeficiente de difusión de las especies en disolución, c_{sen} es la concentración de la especie en el seno de la solución y t es el tiempo desde que se realizó el salto de potencial. El segundo término representa la corriente capacitiva, siendo ΔE la diferencia de potencial aplicado, R la resistencia de la solución y C la capacidad de la doble capa. Esta corriente

capacitiva tiende a cero en menos de $50\mu\text{s}$, por lo que se puede despreciar en tiempos más largos.

Pueden utilizarse también múltiples saltos de potencial. En el caso de un doble salto, se inicia la experiencia a un valor de potencial E_1 en el cual no se produce ningún proceso faradaico y sólo ocurre la carga de la doble capa, y a un tiempo igual a cero, se provoca una variación instantánea hasta un potencial E_2 durante un tiempo t_1 , para luego saltar a otro potencial E_3 durante un tiempo t_2 , y volver al potencial de partida E_1 . Esta variación de potencial permite regular la reacción estudiada en la superficie del electrodo, complicándose las expresiones analíticas al aumentar el número de pulsos [4].

La cronoamperometría puede ser usada para la evaluación de coeficientes de difusión, velocidades de procesos de electrodo, parámetros de adsorción y velocidades de reacciones químicas acopladas. Las mediciones deben ser hechas en un largo período de tiempo. Durante los primeros $100\text{-}300\ \mu\text{s}$ la corriente es debida a la carga de la doble capa [5]. En la figura 2.3 se observa una respuesta típica de esta técnica.

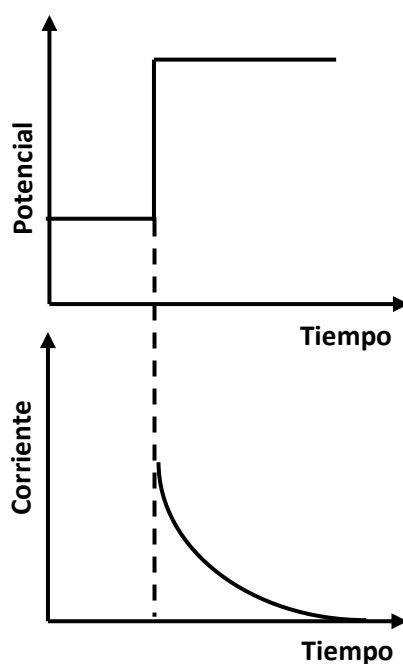


Figura 2.3. Curvas típicas E/t e i/t para una experiencia de cronoamperometría, con un salto de potencial [1].

2.1.3. Equipamiento utilizado.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas utilizando como equipamiento básico un potenciostato-galvanostato con rampa incluida, EG&G Princeton Applied Research. Model 362 (Scanning potentiostat) acoplado a un osciloscopio Nicolet 4094C (Digital Oscilloscope) con una placa de adquisición de datos bajo el programa Nicolet, que permite procesar los datos desde un ordenador. El programa utilizado para digitalizar los datos fue el Origin 8.0.



Figura 2.4. Equipamiento utilizado para las medidas electroquímicas.

Algunas medidas fueron realizadas con un potenciostato PAR 273, generador de función rampa LYP y registrador Houston X-Y. La Figura 2.4 muestra la disposición del equipamiento utilizado para las medidas electroquímicas.

2.2. Otras técnicas de caracterización físico-química

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre una muestra, y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. La interacción del haz con la muestra produce una gran variedad de emisiones; entre ellas se encuentran la reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, sonido, calor, electrones secundarios, Auger, rayos x (Figura 2.5.a). Por otro lado se tiene un segundo haz en un tubo de rayos catódicos, que es visto por el operador. Las

interacciones entre el primer haz y la muestra son recogidas, detectadas, amplificadas y usadas para modular y formar la imagen (Figura 2.5.b).

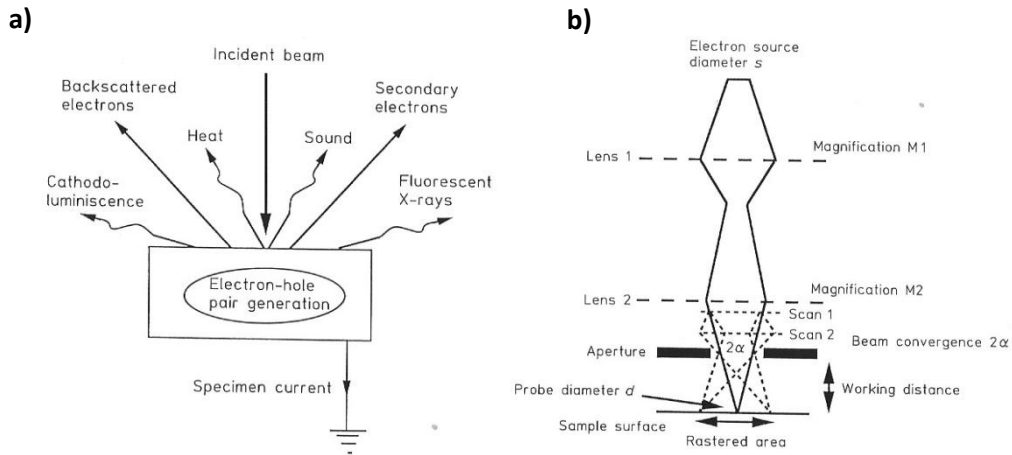


Figura 2.5. a) Posibles interacciones del haz de electrones con la muestra. b) Esquema de equipo SEM.

El haz incidente se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en dos direcciones X e Y, de manera tal que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un punto determinado de una pantalla. Las imágenes obtenidas corresponden a electrones secundarios o retrodispersados, emitidos tras la interacción con la muestra del haz incidente. El poder de penetración está estrechamente relacionado con el voltaje del haz incidente (5 – 30 KeV); cuanto mayor es el voltaje, mayor es el poder de penetración, obteniendo así la información de un área mayor de la muestra.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa de la superficie de la muestra, del orden de los 50 a 100 Å, con los electrones arrancados a la muestra por acción del bombardeo con el haz incidente. Los electrones secundarios son los más utilizados para formar imágenes. Esto se debe a que son de baja energía, por lo que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están en la misma línea del detector – muestra. Esta característica permite formar imágenes “en relieve”. La apariencia de las

imágenes es interpretada como imágenes reflejadas, esto es, como si se estuviese iluminando desde el detector y observando desde el cañón de electrones [6].

Otro complemento importante en la microscopía electrónica de barrido es la asociación a una microsonda electrónica que permite análisis cuali- y cuantitativos de los elementos presentes en la muestra bajo estudio. Esto se debe a que, como ya se ha mencionado anteriormente, cuando el haz principal de electrones incide en la muestra pueden obtenerse como resultado emisión de rayos X. Así, con la longitud de onda o la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas. El uso de un haz de electrones muy finamente focalizado consigue seleccionar un área muy pequeña para ser analizada.

Los análisis cualitativos que permiten identificar los elementos presentes suponen la grabación del espectro mediante un espectrómetro de rayos X, por encima del rango de longitudes de onda o energías dentro de las cuales las líneas relevantes pueden estar presentes. Las líneas son identificables por referencia a datos propios del equipo.

Los análisis cuantitativos pueden determinar la cantidad de los componentes. Con esta finalidad, las intensidades de las líneas de rayos X de la muestra son comparadas con aquellas originadas por estándares de composición conocida.

En los análisis de microsonda, el espectro de rayos X es grabado con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (wavelength-dispersive spectrometers, WDS), o de dispersión de energía (energy-dispersive spectrometers, EDS).

Para examinar las muestras que se desarrollaron en este trabajo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM-6460LV. La composición fue analizada con la técnica de Espectroscopía de rayos X por Dispersión de Energía (EDS). El sistema usado fue un EDAX Genesis XM4 - Sys 60, equipado con analizador multicanal EDAX mod EDAM IV, detector de zafiro Si (Li) y ventana de Be super ultra delgada, y software EDAX Genesis versión 5.11.

2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica consiste en enviar un haz de electrones desde una fuente, como la de un cañón de electrones, hacia la muestra, los electrones son dispersados al pasar a través de la muestra y se enfocan con un lente objetivo, se amplifican mediante un lente (proyector) y finalmente producen la imagen deseada (Figura 2.6).

La longitud de onda de los electrones en el haz incidente se expresa por la ecuación:

$$\lambda = \frac{0.0388}{\sqrt{V}} \text{ nm}$$

donde V es el voltaje de aceleración expresado en kilovoltios. Si la muestra presenta átomos pesados muy separados, domina la dispersión, con ángulos de dispersión promedio θ , dados por la expresión $\theta \sim \lambda/d$, donde d es el diámetro atómico promedio.

Así, para un voltaje de aceleración de 100 kV y un diámetro atómico promedio de 0.15 nm, se obtiene que $\theta \sim 0.026$ radianes o 1.5°. Las imágenes se forman porque los diferentes átomos interactúan y absorben electrones en diferente región. La situación en la que átomos individuales de los elementos pesados se separan más que varios parámetros de red se puede resolver mediante la técnica TEM.

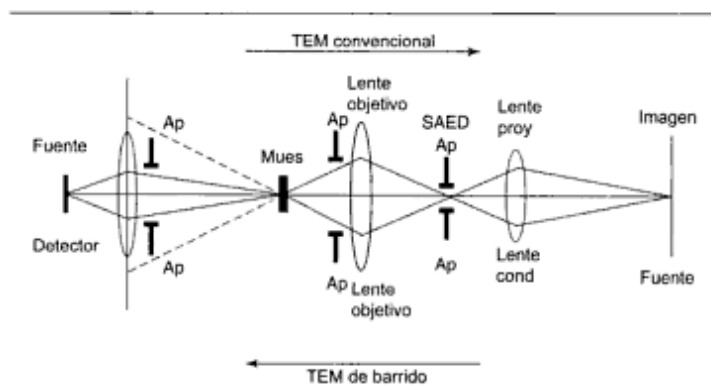


Figura 2.6. Partes principales del microscopio electrónico de transmisión. Diagrama del rayo en un TEM convencional (flecha superior) y en un TEM de barrido (flecha inferior).

Los electrones interactúan con más fuerza con la materia de lo que lo hacen los rayos X o los neutrones que posean energías similares o longitudes de onda comparables.

Para una dispersión normal de electrones de unos 100 keV, la distancia promedio atravesada por los electrones se llama paso libre promedio, que varía desde varias docenas de nanómetros para elementos ligeros hasta decenas o quizás centenas de nanómetros para elementos pesados. Para obtener buenos resultados en TEM, es necesario trabajar con películas de grosores comparables al paso libre promedio. Las películas mucho más finas exhiben una dispersión demasiado pequeña para poder ofrecer imágenes útiles, mientras que en las películas gruesas domina el fenómeno de dispersión múltiple, que provoca una imagen borrosa y difícil de interpretar. Las muestras gruesas se pueden estudiar por la detección de los electrones dispersados hacia atrás [6,7].

Las muestras fueron examinadas en un microscopio electrónico de transmisión JEM 1200 EX II (Jeol). El análisis de tamaño de partículas fue realizado mediante el procesador de imagen ImajeJ 1.45b) proporcionado por el mismo laboratorio de microscopía.

2.2.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces aplicadas a problemas de caracterización estructural. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras incidir sobre la muestra.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región del microondas. Esta región suele ser dividida en tres porciones definidas que se conocen como infrarrojo cercano (12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}), medio (4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1}) y lejano (667 cm^{-1} - 10 cm^{-1}). La espectroscopía de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y

rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma [8].

La Figura 2.8 muestra el esquema de un espectrómetro de IR con transformada de Fourier. Consta de un espejo móvil, un espejo fijo y un divisor del haz. La radiación de la fuente de infrarrojo es colimada por un espejo y el rayo resultante se divide en el divisor del haz; la mitad del rayo pasa al espejo fijo y la otra mitad se refleja sobre el espejo móvil. Después de reflejarse, los dos rayos se recombinan en el divisor del haz. Para una longitud de onda dada, interfieren constructiva o destructivamente, dependiendo de las diferencias de las trayectorias ópticas entre los dos brazos del interferómetro. Para una velocidad de espejo constante, la intensidad de la radiación emergente, a una longitud de onda particular, se modula sinusoidalmente de manera regular.

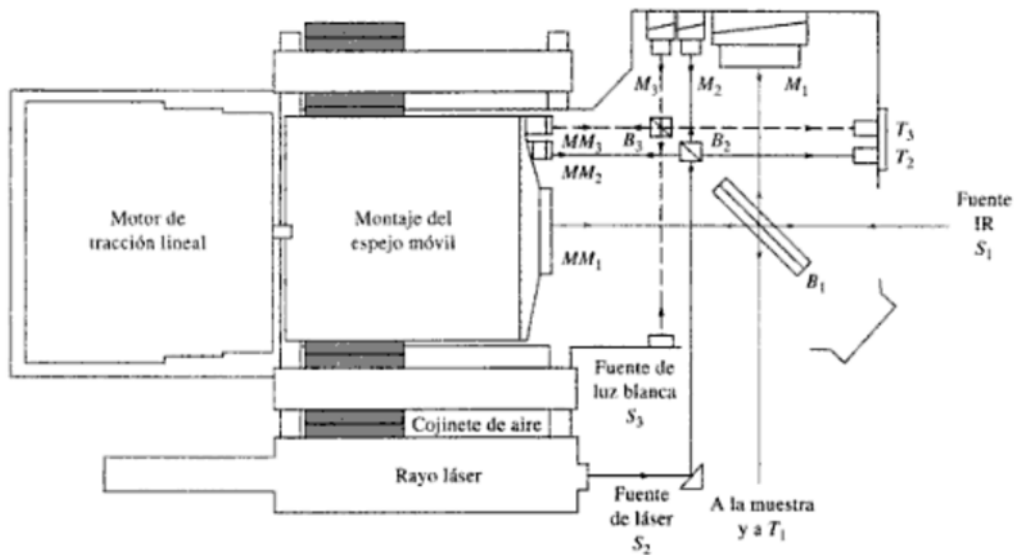


Figura 2.8. Esquema de un espectrómetro de IR con transformada de Fourier.

En el caso de una fuente de banda ancha, el rayo emergente es una mezcla compleja de modulación de frecuencias que se enfoca sobre el detector después de pasar a través del compartimiento de la muestra. La señal de este detector es muestreada a intervalos precisos durante el barrido del espejo. Tanto la rapidez de muestreo como la velocidad del espejo se controlan mediante una señal de referencia incidente en un detector, que se produce por la modulación de un rayo laser de He-Ne.

La señal resultante en el detector se conoce como interferograma (que se almacena en la memoria) y contiene toda la información requerida para reconstruir el espectro por medio de un procedimiento matemático conocido como transformación de Fourier [9].

Los espectros FTIR fueron registrados utilizando un equipo Nicolet, Magna 500 (250 - 4000 cm^{-1}) con óptica de Csl. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas por dispersión en KBr y los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm^{-1} .

2.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos-X es una técnica muy útil para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula.

En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde una fracción es

dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy semejante al fenómeno que se observa cuando la radiación visible es difractada por una red de difracción. Los requisitos para la difracción son:

- ✓ El espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.
- ✓ Los centros de dispersión deben estar distribuidos espacialmente en forma muy regular.

Las condiciones para que la interferencia sea constructiva sobre un haz con un ángulo θ están agrupadas en la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

donde d es la distancia interplanar del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo de incidencia (Figura 2.9).

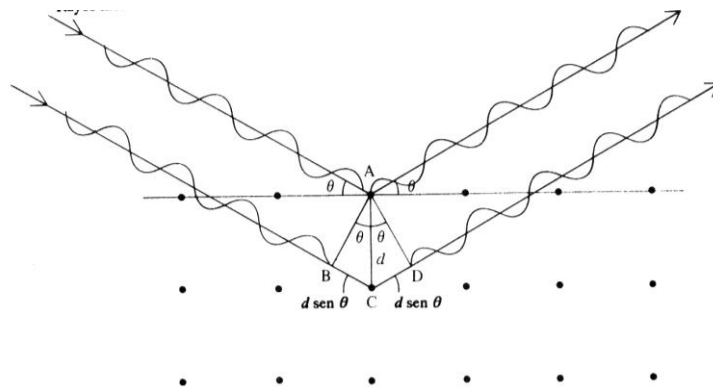


Figura 2.9. Esquema de deducción de Ley de Bragg por diferencia de camino óptico.
Interacción Rx - sólido.

Los instrumentos utilizados para esta técnica contienen componentes análogos en su función a los cinco componentes de instrumento para medidas de espectroscopía óptica; éstos son: una fuente, un dispositivo para restringir el intervalo

de longitud de onda utilizado, un portamuestras, un detector de radiación o transductor y un procesador de señales y dispositivo de lectura.

Mediante esta técnica se pueden identificar fases presentes en la muestra, y determinar el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del espectro XRD.

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}$$

donde B es la anchura del pico, λ es la longitud de onda empleada, D es el diámetro de la partícula, k es un parámetro dependiente de la morfología y $\cos \theta$ es el valor para la difracción de la reflexión hkl considerada [6, 9 - 11].

Para el registro de los espectros de rayos X se utilizó un equipo Philips PW 3710, con ánodo de cobre. El generador usado es de 40KV y 20 mA. El "slit" de divergencia usado es de 1° y el de recepción 0.2. Los difractogramas se registraron entre $2\theta = 10$ a 60° , con la técnica por pasos con un tiempo del paso 1 segundo.

2.3. Reactivos químicos y disoluciones

El agua utilizada para la preparación de las disoluciones es agua doblemente destilada.

Como electrolitos soporte se emplearon soluciones de H_2SO_4 y HCl, generalmente 0.50 M preparadas a partir del ácido concentrado de calidad para análisis, suministrados por la casa Merck.

Los precursores metálicos utilizados para obtener los catalizadores metálicos fueron $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) y $SnCl_2$ (Merck). La anilina utilizada para la síntesis de las películas poliméricas, fue provista por Aldrich. Para trabajar con anilina pura fue necesario destilarla a presión reducida (descripción en el punto 2.3.1).

Tanto para la síntesis de las películas poliméricas compuestas como para los catalizadores soportados, se utilizaron diversos materiales carbonosos como negro de

carbón (Vulcan XC-72R), carbón activado (Merck), polvo de grafito (Merck), nanotubos de carbono de pared múltiple (Aldrich) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC_{lab}) desarrollados en el laboratorio (descripción en el capítulo 3).

Para la reducción química de los precursores, se utilizó etilenglicol, borohidruro de sodio (NaHB₄), ácido fórmico (HCOOH) de calidad para análisis (Merck). Para evitar que las partículas metálicas crezcan mas allá de algunos nanómetros se utilizó polivinilpirrolidona (PVP) Merck, como agente dispersante.

Para inmovilizar el material catalítico sobre el carbón vítreo y simular las condiciones de un electrodo en la celda de metanol directo se adicionó al depósito de catalizador soportado sobre el carbón vítreo, 84 microlitros de una solución al 5% en peso de Nafion en isopropanol (Aldrich).

Los gases utilizados en las mediciones fueron CO y N₂ proporcionados por la casa Praxair. Se utilizaron flotámetros (Schillig MB 60V con un máximo caudal de 25 l/h y una exactitud de $\pm 5\%$) para regular y medir el caudal de gases.

2.3.1. Purificación de la anilina por destilación.

Se realizó una destilación fraccionada a presión reducida de la anilina antes de ser usada en la síntesis del polímero. Inicialmente se eliminó el H₂O del monómero dejándolo en contacto durante dos días en KOH antes de proceder a destilarlo. Las condiciones del proceso de destilación fueron: a presión reducida de 55 mm Hg y a una temperatura de 100-105 °C. En la Figura 2.10 se muestra una imagen del equipo de destilación. El control de la pureza del destilado se realizó por medidas del índice de refracción.



Figura 2.10. Dispositivo utilizado para la destilación de anilina a presión reducida.

2.4. Celdas y Electroodos

Para las medidas electroquímicas, se utilizaron celdas de vidrio con camisa para termostatación, de tres electrodos: electrodo de referencia³ (ER), electrodo trabajo (ET) y contraelectrodo (CE) (Figura 2.11). Se usaron como electrodos de referencia un electrodo de Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$ (Figura 2.12, a) y el electrodo dinámico de hidrógeno⁴ (Figura 2.12, b).

En la celda electroquímica, para disminuir al mínimo la resistencia de la solución a la intensidad de corriente, o sea para tornar despreciable el sobrepotencial óhmico, el electrodo de referencia se aproxima al electrodo de trabajo mediante el capilar de Luggin. Como contraelectrodo se utilizó una chapa de Pt de $1,1 \text{ cm}^2$ de área.

Todas las medidas electroquímicas se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C .

³ Un ER es aquél que tiene un valor de potencial que se mantiene constante y es no polarizable, resultando reversible, reproducible y estable, ej Ag/AgCl (solución saturada de KCl $E= 0.22 \text{ V}$).

⁴ El electrodo de referencia fue el electrodo reversible de hidrógeno sumergido en la misma solución electrolítica. Consiste en un alambre de platino encerrado en un tubo cilíndrico de vidrio conteniendo la solución electrolítica, compartimento en el cual se genera hidrógeno por electrólisis. De acuerdo a la forma de este electrodo, termina en una punta capilar denominada de Luggin-Haber, cuya distancia al electrodo de trabajo se coloca a la menor distancia posible para disminuir al máximo la resistencia óhmica.

Se utilizaron dos tipos diferentes de electrodos de trabajo:

A) Electrodos de polianilina electrosintetizados mediante voltamperometría cíclica (con y sin agregado de partículas de carbón) sobre diferentes sustratos (alambres de Au (Aldrich), Ni (Goodfellow), acero inoxidable (Driver-Harris) de diámetro 0.5 mm, y Nicrom 80 (Driver-Harris, 80% Ni – 20% Cr) de diámetro 0.2 mm, y una barra de grafito de 3 mm de diámetro) sobre los cuales se realizó el depósito a circuito abierto del material catalítico (descripción completa en los capítulos 3 y 4).

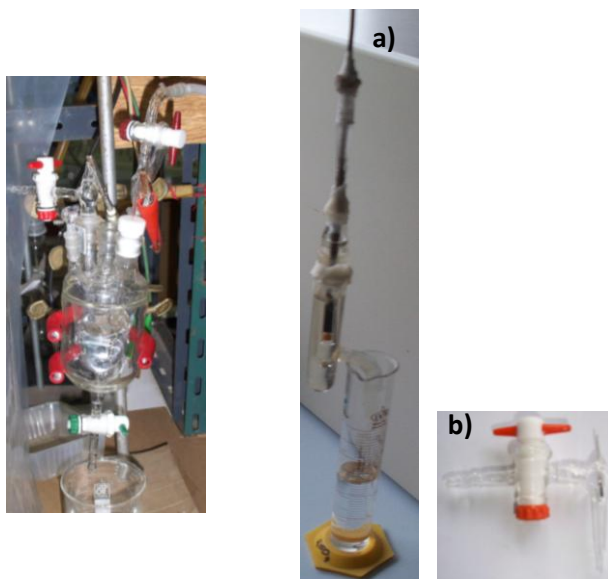


Figura 2.11. Celda de vidrio con
camisa de termostatación

Figura 2.12. Electrodos de referencia
a) Ag/AgCl (sat) b) electrodo de hidrógeno

B) Electrodos soportados sobre nanotubos de carbono (NTC_{lab}) y negro de carbón (Vulcan XC-72R). Se hizo uso de dos técnicas para depositar el material catalítico sobre los carbones (descripción completa en el capítulo 5).

Método del ácido fórmico: se suspende una determinada cantidad de los NTC_{lab} o Vulcan en ácido fórmico que actúa como agente reductor, la dispersión se calienta hasta alcanzar 80°C . Manteniendo esa temperatura constante se procede a adicionar lentamente una solución de H_2PtCl_6 y/o SnCl_2 en 0.1 M HCl para que la carga metálica

total sea del 60%. Se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente, se filtra y seca en horno a 80°C durante una hora. [12]

Método del etilenglicol: El método de los polialcoholes ha sido utilizado por Chen y Xing [13] que modificaron el método original utilizando la polivinilpirrolidona, PVP como agente dispersante para controlar en forma más eficiente el tamaño de partículas del catalizador metálico. En su trabajo reportan las ventajas del uso de la PVP para la preparación de catalizadores de Pt/Vulcan. En el presente trabajo, se utiliza el método modificado para el desarrollo de catalizadores de PtRu soportados sobre Vulcan y sobre NTC_{lab}.

- Preparación de catalizadores PC-Pt mediante el método del etilenglicol: Se suspende una determinada cantidad de NTC_{lab} o Vulcan en una solución de etilenglicol y agua (proporción de volumen: 3:1) y se agrega una cantidad predeterminada del precursor de Pt, en este caso H₂PtCl₆, a la dispersión de reducción. La cantidad de Pt precursor utilizado se determina por la masa de Pt que se desee como carga en el catalizador, y se define como el porcentaje en peso del Pt en el catalizador formado por Pt y PC (partículas de carbón). En las experiencias realizadas se utilizó una carga del 60% de Pt. La cantidad de etilenglicol utilizado cumple con la condición de trabajar con una concentración de Pt de 2.10⁻³ M. Se lleva a ultrasonido el dispersado durante 20 minutos. Posteriormente se mide la cantidad de PVP a utilizar y se agrega a la solución anterior. Las proporciones utilizadas de PVP son de 0.3 monómeros por cada átomo de Pt [13]. Se agita la solución con ultrasonido por otros 20 minutos. La reducción de los precursores se logra mediante el calentamiento de la solución previamente preparada a 140 °C durante 1 hora en un baño de aceite de siliconas bajo constante agitación magnética. Posteriormente se enfría el sistema a temperatura ambiente y se ajusta el pH a 8. Finalmente se filtra la solución obtenida, se lava repetidas veces y por último se seca el catalizador Pt/PC en una estufa de vacío durante 12 horas.

- Preparación de catalizadores PtRu/NTC_{lab} mediante el método del etilenglicol: Se suspende una determinada cantidad de NTC_{lab} en una solución de etilenglicol y agua (proporción de volumen: 3:1) y se agrega una cantidad predeterminada de los

precursores de Pt y Ru, en este caso H_2PtCl_6 y RuCl_3 respectivamente. En las experiencias realizadas se utilizó una carga metálica total del 60%, correspondiendo el 30% de Pt y el restante 30% de Ru. Se lleva a ultrasonido el dispersado durante 20 minutos. Posteriormente se mide la cantidad de PVP a utilizar y se agrega a la solución anterior. Se vuelve a llevar a ultrasonido durante otros 20 minutos. Se calienta la solución a 140 °C durante 1 hora en un baño de aceite de siliconas bajo constante agitación magnética. Posteriormente se enfría a 80 °C y se ajusta el pH a 8. Se prepara una solución de NaHB_4 0.2 M y se comienza a agregar gota a gota a la solución anterior, bajo agitación magnética. Una vez que toda la solución de NaHB_4 fue adicionada, se mantiene la solución a 80°C durante 1 hora. Finalmente se filtra la solución obtenida, se lava repetidas veces y por último se seca el catalizador PC-Pt en una estufa de vacío durante 12 horas.

La adición de NaHB_4 se utilizó para favorecer la reducción del Ru(III), debido a que es un agente con mayor poder reductor e induce la formación de un mayor número de puntos de nucleación de átomos del metal. Existen datos termodinámicos publicados por Larcher y Patrice [14] con respecto a la reducción de óxidos de rutenio a través del método de polioles sin el agregado de otro reductor adicional, que indican que es poco probable que exista la reducción de Ru, aunque a veces se encuentra una reducción parcial.

Estos catalizadores fueron utilizados para realizar las medidas electroquímicas para las reacciones de electrooxidación de monóxido de carbono y de metanol, en celdas de tres electrodos en las cuales el electrodo de trabajo consta de un dispersado de los catalizadores caracterizados anteriormente, sobre un electrodo de carbono vítreo de 0.071 cm^2 de área geométrica.

El dispersado se prepara mediante la incorporación en agua del catalizador de manera tal que la carga metálica sea de $28 \mu\text{g Pt cm}^{-2}$. Se lleva esta dispersión a ultra sonido durante 20 minutos, y se colocan 12 μl del mismo sobre el electrodo de carbono vítreo. Así, se cubre el electrodo y se deja secar el preparado a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionan 84 μl de una solución de Nafion al 5%, cubriendo

cuidadosamente el catalizador, se deja secar el conjunto a temperatura ambiente y se procede a la realización de los ensayos electroquímicos [15].

- Preparación del electrodo de trabajo

Previo a la incorporación de las partículas de carbón con el material catalítico sobre el electrodo de trabajo, el disco de carbón vítreo base se limpia escrupulosamente mediante la aplicación de sucesivos pulidos mecánicos con lijas de grano cada vez más fino (600 a 2500), y posteriores pulidos con alúmina Micropolish® A Marca Buehler (tamaño de partículas de 0.3 micras) sobre paños Microcloth®, marca Buehler. Después de cada uno de los pulidos con lija o con alúmina, se lavó el electrodo cuidadosamente con abundante agua a efectos de evitar contaminaciones.

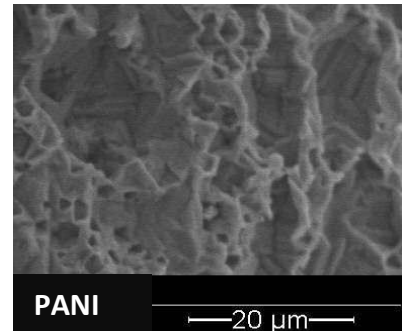
2.5. Bibliografía

1. D. Sawyer, A. Sobkowiak, J. Roberts Jr., "Electrochemistry for Chemists", John Wiley & Sons (1995).
2. A.J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York (1999).
3. T. J. Kemp (Series Editor), "Instrumental Methods in electrochemistry", Ellis Horwood Series in Physical Chemistry. University of Warwick(Southampton Electrochemistry Group) John Wiley & Sons (1985).
4. M.V. Mirífico (Coord. Curso Posgrado), "Aspectos básicos de la electroquímica orgánica. Economización de recursos y protección ambiental. Desafíos y oportunidades", Facultad de Ingeniería-UNLP (2005).
5. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, "Principles of Electrochemistry", John Wiley&Sons (1993).
6. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. (Editors), "Materials Science and Technology"(1992).
7. Ch.P. Poole, F.J. Owens, "Introducción a la nanotecnología", Editorial Reverté (2005).
8. D. Harris, "Análisis Químico Cuantitativo", Editorial Reverté (2003).
9. H. Willard, "Métodos de Análisis Instrumental", Editorial Iberoamericana. (1998).
10. D. A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Niemann. "Principios de Análisis Instrumental", Ed. McGraw-Hill, (2001).
11. D.E. Sands, "Introducción a la cristalografía", Editorial Reverté (1993).
12. F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez. *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 5496.
13. M. Chen, Y. Xing, *Langmuir* 21 (2005) 9334.
14. D. Larcher, R. Patrice. *J. Solid State Chem*. 154 (2000) 405.
15. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem*. 495 (2001) 134.

Capítulo 3.

Soportes poliméricos compuestos.

Su preparación y caracterización.



Polímeros conductores. Polianilina

Síntesis de películas de Polianilina por métodos electroquímicos sobre diferentes sustratos

Síntesis de películas poliméricas compuestas polianilina-partículas de carbón

Anexo: Desarrollo de nanotubos de carbono preparados por métodos térmicos en el laboratorio

3.1. Polímeros conductores

Son aquellos polímeros sintéticos capaces de conducir la corriente eléctrica. Estas macromoléculas deben su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones que se realizan sobre los materiales no conductores.

Los polímeros intrínsecamente conductores son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina por la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Pertenecen a este tipo entre otros, los polímeros polipirrol, politiofeno y polianilina, cuyos monómeros poseen átomos con hibridación sp^2 . La hibridación sp^2 de los átomos de carbono involucra un orbital p no enlazado (generalmente p_z). En estas moléculas orgánicas, los orbitales híbridos sp^2 de los átomos de carbono se unen entre sí originando uniones σ y los orbitales p con un electrón se solapan con el orbital p del átomo de carbono vecino y forman enlaces π . Existe una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces C-C sencillos a lo largo de la cadena polimérica. Algunos de los monómeros son heterociclos aromáticos pirrol, tiofeno, etc, y en este caso los electrones no enlazantes de los heteroátomos nitrógeno y azufre de la conjugación extendida también participan.

Los polímeros extrínsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores tales como partículas metálicas, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica, generalmente termoplástica [1].

3.1.1. Electrocatálisis con polímeros conductores

Tradicionalmente los polímeros eran considerados materiales aislantes. Desde el descubrimiento de los polímeros conductores, hace varias décadas, su uso en diferentes áreas tecnológicas ha aumentado. Es frecuente su uso en metalización de dieléctricos, baterías primarias y secundarias, recubrimientos antiestáticos, apantallamiento electromagnético, sistemas electrocromáticos, electroquímica orgánica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanálisis, sensores, etc [2,3].

Una de las propiedades más interesantes de estos polímeros es su habilidad para catalizar algunas reacciones. Una delgada capa de polímero conductor depositada sobre la superficie de un electrodo mejora la cinética de procesos electroquímicos. Se ha demostrado que es termodinámicamente posible que determinadas especies puedan ser oxidadas o reducidas por el polímero conductor si su potencial redox está en el intervalo de potenciales en el cual el polímero es conductor. Por ejemplo el efecto catalítico de la PANI se ha observado en diferentes reacciones redox como I^- / I , Br^- / Br , $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-} / [W(CN)_8]^{3-}$, $[Ru(CN)_6]^{4-} / [Ru(CN)_6]^{3-}$, hidroquinona / benzoquinona, Fe^{2+} / Fe^{3+} , oxidación de N_2H_4 , $HCOOH$, H_3COH , reducción de oxígeno y HNO_3 [4,5].

3.1.2. Polianilina

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más estudiados, debido a que posee conductividad en un rango de potencial amplio, a que es de obtención sencilla y económica y a que es un polímero estable a temperatura ambiente. En aplicaciones prácticas, este polímero presenta una baja solubilidad en los disolventes hidrofílicos y es inestable a temperaturas superiores a 60°C [1, 6-8].

La estructura del polímero varía con su grado de oxidación, cambiando en la cadena de unidades del tipo quinonimina a arilamínicas. En la Figura 3.1 se muestra la unidad de repetición de este polímero. El subíndice “y” corresponde a la fracción de unidades reducidas, mientras que el (1-y) corresponde a las unidades oxidadas (quinoniminas). En función del valor de y, se pueden obtener diferentes estructuras, desde la forma completamente reducida (y=1), llamada leucoemeraldina, a la completamente oxidada (y=0), pernigranilina, pasando por estados de oxidación intermedios que suponen la mezcla de los dos estados mencionados anteriormente.

Esta estructura de la PANI ha sido confirmada por diferentes técnicas, entre las que cabe destacar espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de masas (XPS), espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) e incluso cálculos teóricos de compuestos modelos [9-11], obteniendo las estructuras

mostradas en la Figura 3.2. Todas ellas, excepto la emeraldina sal, son formas aislantes; es por ello que para que se produzca la conductividad es necesaria la presencia de aniones del ácido utilizado durante la polimerización. Por otra parte, la PANI a pH superior a 3 se comporta como material aislante.

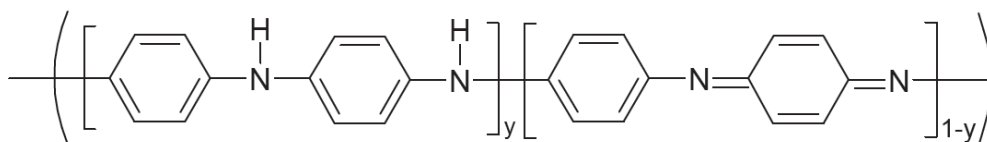


Figura 3.1 Unidad de repetición de la PANI.

Existen diferentes metodologías de síntesis de la PANI, siendo los métodos químicos y electroquímicos en medio ácido los más utilizados. La síntesis electroquímica permite obtener muestras de alta pureza, mientras que la síntesis química, ofrece la posibilidad de obtener grandes cantidades de polímero fácilmente.

Otros posibles métodos de obtención de la PANI son la polimerización en plasma de fase gaseosa, polimerización por depósito de vapor sobre cuarzo, catálisis por transferencia de fase, polimerización en emulsión, síntesis enzimática, aminación catalizada por Pd, formación de azometino por policondensación de p-benzoquinona y p-fenilendiamina y la descarboxilación de poli (ácido antranílico) [2, 3].

La polimerización electroquímica de la anilina, consiste en la oxidación anódica de la misma sobre un electrodo para formar películas de PANI. Este tipo de polimerización no es útil para la obtención de grandes cantidades, pero si lo es para la obtención de películas que puedan ser caracterizadas ya sea mediante técnicas in-situ como espectroscopía ultravioleta, infrarroja y Raman, elipsometría, deflectometría por gradiente de concentración (PBD) o microbalanza de cuarzo (EQCM). La metodología de electrosíntesis puede ser potenciodinámica o potencioestática. Se inicia con la aplicación de un potencial de ca. 1,1V (vs ERH) al electrodo que actuará como el

sustrato primario sobre el que se sintetizará la película polimérica. La solución de trabajo es una solución ácida acuosa de anilina 0.1 M + 0.5 M H₂SO₄.

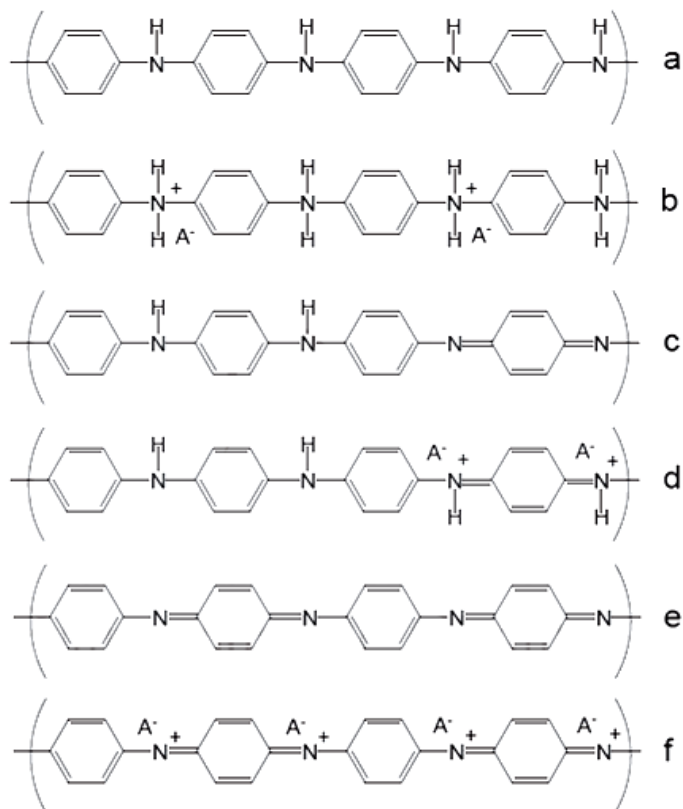


Figura 3.2. Esquemas de las diferentes estructuras de la PANI según el estado de oxidación: a) leucoemeraldina base, b) leucoemeraldina sal, c) emeraldina base, d) emeraldina sal, e) pernigranilina base, f) pernigranilina sal.

Se ha utilizado una gran variedad de materiales como sustratos primarios sobre los que se deposita la PANI, entre otros, oro, platino, carbón vítreo, grafito, hierro, cobre, Níquel o electrodos ópticamente transparentes como los ITO (óxido de estaño dopados con indio). En todos los casos, la polimerización es rápida, y el espesor de la película generada se puede controlar mediante la carga anódica que se registra [8].

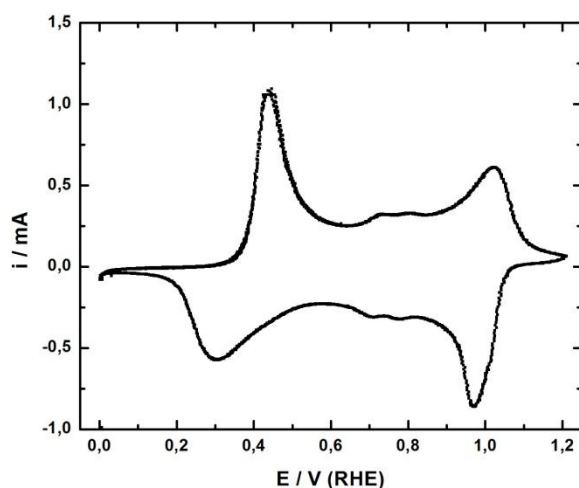


Figura 3.3. Voltamperograma cíclico de PANI en H_2SO_4 0.5 M electropolimerizada sobre oro. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Un perfil corriente/potencial típico en la región en que la PANI es electroactiva, se presenta en la Figura 3.3. En este voltamperograma se observan dos procesos redox principales correspondientes el primero de ellos (0.42 V) a la transición de la leucoemeraldina base a la emeraldina sal, mientras que el segundo de ellos (1 V) se atribuye a la transición de emeraldina sal a pernigranilina. En la zona intermedia entre 0.50 y 0.90 V del voltamperograma, se observa luego de varios ciclos otro proceso, atribuido a una parcial degradación del polímero, correspondiente a la hidrólisis del enlace C-N imínico.

Existen numerosos trabajos en los que se estudia la electropolimerización de PANI sobre diversos sustratos, analizando la influencia de la variación de concentración del monómero, la composición del electrolito y los límites de potencial del ciclado, en la velocidad de crecimiento de la matriz polimérica y en las propiedades finales de los polímeros sintetizados. Como sustratos han sido utilizados diversos materiales tales como Pt, Au [8], Pd, C, Al, Zn, Cu, carbono vítreo, acero inoxidable, TiO_2 , SnO_2 , RuO_2 [12], Ti, Pb, Ni [13].

3.1.3. Mecanismo de oxidación de PANI

El mecanismo de polimerización de PANI por vía química o electroquímica suele ser diferente aunque el producto final sea el mismo. En el caso de la polimerización electroquímica cuando se aplica el potencial de oxidación, la concentración de cationes radicales es mucho mayor que la del monómero neutro en las cercanías del electrodo. Esto implica que un catión radical estará rodeado de más cationes radicales y por lo tanto reaccionará con otro catión radical; es decir, la propagación será mediante acoplamiento radical-radical. Además, la concentración de monómero disminuirá puesto que tiene que difundir desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo.

En vista de lo anterior, la polimerización electroquímica constaría de las siguientes etapas [1,3]:

1) oxidación electroquímica del monómero, formando un radical, que en el caso de la anilina podrían ser el anilinio por pérdida de un electrón, o el catión nitrenio, por oxidación y desprotonación de la anilina.

2) propagación, producida mediante una recombinación radical - radical, produciéndose una pérdida de dos protones del especie intermediaria, generando el dímero 4-aminodifenilamina y la bencidina, según el tipo de acoplamiento. Posteriormente se puede producir la oxidación electroquímica del dímero, recombinándose con otros radicales ya sean oligoméricos o monoméricos.

3) la terminación del proceso de polimerización se lleva a cabo cuando se consumen todos los radicales en las cercanías del electrodo.

3.2. Síntesis de polianilina por métodos electroquímicos sobre diferentes sustratos.

En el laboratorio, la síntesis electroquímica de polianilina se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de referencia utilizado fue el de Ag/AgCl (en KCl_{sat}), $E = 0.22 \text{ V}$ respecto a SHE,

como contraelectrodo se utilizó una chapa de Pt de 1.1 cm^2 de área geométrica, y como electrodo de trabajo se utilizaron alambres de diversos metales o aleaciones metálicas y grafito, de área geométrica de aproximadamente 0.09 cm^2 .

Los sustratos sobre los cuales se creció la PANI fueron:

- ✓ Oro
- ✓ Níquel
- ✓ Acero inoxidable
- ✓ Nicrom 80, una aleación cromo-níquel (Nicrom 80) constituida por un 80% de níquel y 20% de cromo
- ✓ Barra de grafito

En la electropolimerización se usó una solución 0.1 M de anilina en 0.5 M H_2SO_4 , el potencial del electrodo de trabajo varió entre 0.0 V y 0.90 V a una velocidad de 0.10 V s^{-1} . Los primeros tres ciclos se extendieron hasta 1.0 V. De acuerdo a Stilwell y Park [8], es necesario llegar a potenciales mayores que 0.92, 1.02 V para que se inicie el proceso de polimerización, debido a que a estos potenciales se generan dicaciones diradicales que reaccionan con la anilina o se lleva a cabo una reacción de degradación. Las especies dicación diradical son altamente electrofílicas y toman un electrón de la anilina para producir su catión radical.

Los espesores de las películas poliméricas fueron determinados a través de la carga anódica de un perfil I/E registrado a 0.10 V s^{-1} entre 0 y 1.20 V en H_2SO_4 0.5 M considerando que 1 mC cm^{-2} equivalen a 4.4 nm de espesor de PANI [8]. Con el objetivo de analizar el efecto del espesor en la síntesis de los catalizadores y su comportamiento, se sintetizaron películas poliméricas de espesores variables entre $0.02 \text{ }\mu\text{m}$ y $0.50 \text{ }\mu\text{m}$, dependiendo del sustrato primario utilizado.

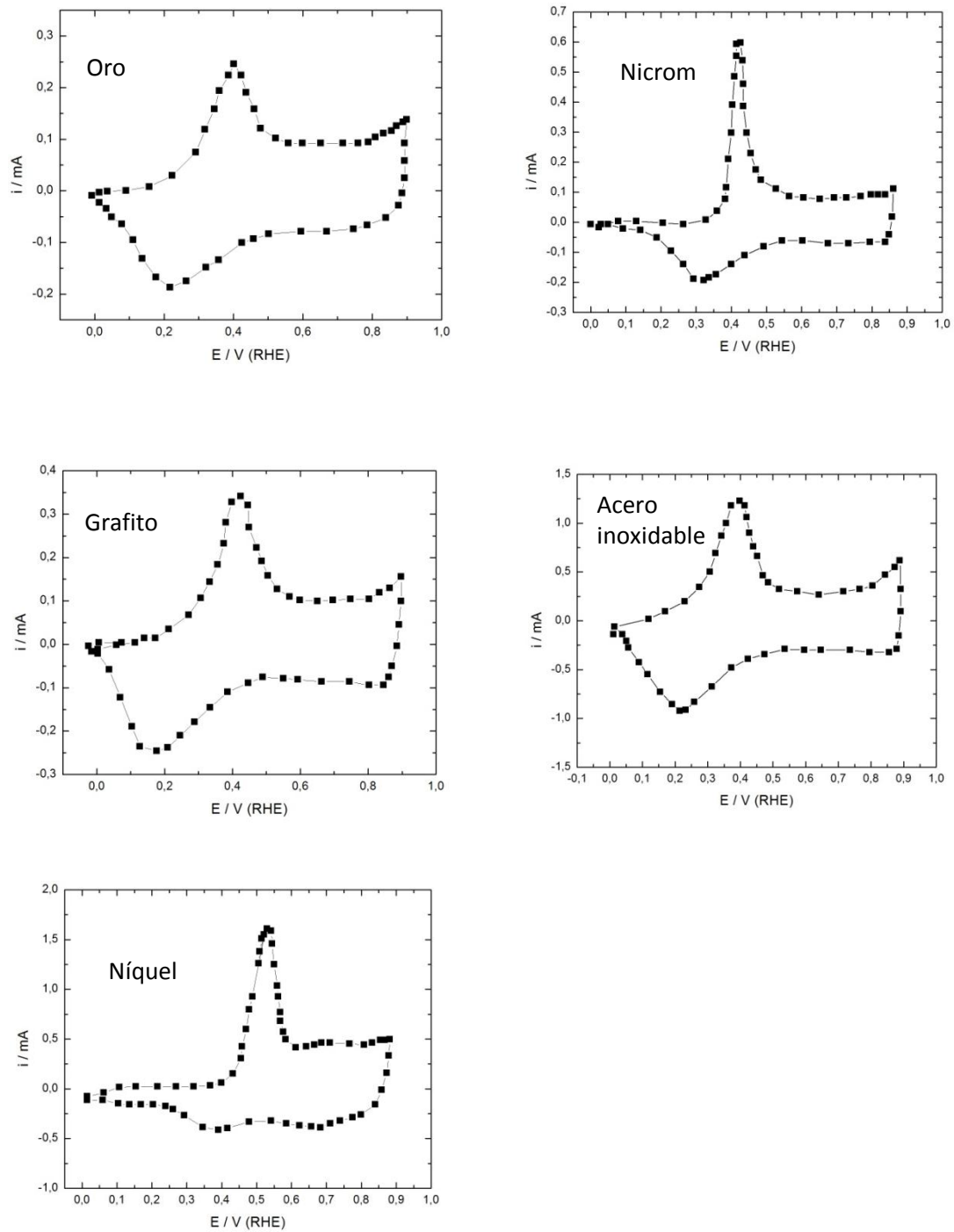


Figura 3.4. Perfiles I/E de la película de PANI sobre diferentes sustratos primarios. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ en 0.1 M anilina + $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ luego de 45 minutos de síntesis.

En la Figura 3.4 se presentan los voltamperogramas cíclicos de la película de PANI que resulta sobre diferentes sustratos primarios registrados luego de un tiempo de síntesis de 45 minutos. Para todos los sustratos utilizados, se observa en el perfil I/E un pico anódico que se atribuye a la oxidación de la forma completamente reducida, eléctricamente aislante, leucoemeraldina a la especie oxidada y conductora emeraldina [1,8].

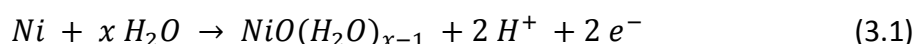
Los valores de potencial y de intensidad de corrientes del pico de oxidación sobre cada sustrato (extraídos de los voltamperogramas Figura 3.4 son presentados en la Tabla 3.1. Se observan diferencias en las intensidades de corriente de pico en aquellos sustratos que contienen Níquel, que son acero inoxidable, nicrom y Níquel, comparadas con los valores obtenidos para la intensidad de corriente con el resto de los materiales empleados. La intensidad de corriente cuando el sustrato primario es Ni es seis veces superior a la de PANI sobre oro, la del Acero inoxidable aproximadamente cinco veces y la de nicrom un poco más del doble. La intensidad de corriente en el pico de PANI sintetizada sobre grafito es bastante similar al valor de intensidad de corriente cuando el sustrato primario es oro.

Tabla 3.1. Potenciales de pico y corrientes de pico anódico de polianilina crecida sobre diferentes sustratos primarios. Tiempo de síntesis 45 minutos.

<i>Sustrato</i>	<i>I_p (mA)</i>	<i>E_p (V)</i>	<i>Espesor del polímero (nm)</i>
Oro	0.26	0.41	69.60
Grafito	0.33	0.44	135.33
Níquel	1.55	0.52	336.60
Nicrom	0.60	0.42	180.97
Acero inoxidable	1.10	0.40	377.68

Dependiendo del sustrato primario utilizado, el potencial del pico de oxidación se encuentra desplazado, hacia potenciales más positivos que en el caso de utilizar como sustrato primario oro y el espesor del polímero varía notablemente.

Para explicar estas diferencias en el espesor de la película polimérica se considera que el primer paso del crecimiento de PANI consiste en la adsorción de anilina sobre el sustrato primario Níquel (o un sustrato que lo contenga); en los primeros estadios, el Níquel en la solución ácida del monómero se disuelve parcialmente según:



mientras que una vez que comienza la formación del polímero se cumple:



La concentración de protones aumenta en la interfase a medida que la reacción 3.1 procede y probablemente promueve la protonación de la cadena de PANI, incrementando así la conductividad de la matriz.

El hecho de utilizar sustratos no inertes que contengan Níquel permite aumentar la velocidad de síntesis de la película polimérica debido a que mediante la reacción de oxidación de Ni se producen electrones y protones, lo que provoca dos procesos que tienen influencia positiva en la conductividad de la matriz polimérica. Por un lado se promueve la formación de la forma resonante del polaron de PANI. Por otra parte se facilita la protonación, conduciendo al aumento de la cantidad de portadores de carga del PANI (el polarón y bipolarón), exhibidas mediante el aumento en la cantidad de la carga entregada a través de la superficie del electrodo [14].

En el caso que el sustrato utilizado sea níquel, puede observarse en el primer ciclo de electropolimerización del PANI un notable pico en ca. 0.34 V (Figura 3.5), atribuido a un primer proceso de disolución de níquel en el medio; este pico de corriente desaparece en el tercer ciclo debido al cubrimiento del electrodo con el polímero. Cuando se utiliza nicrom o acero inoxidable, este pico es mucho menor; esto

se debe al menor contenido de níquel de cada uno de estos materiales, ca. 20% para el nicrom y entre el 10 y el 13 % para el acero inoxidable.

Con respecto a los potenciales de los picos de oxidación, el mayor corrimiento se encuentra para aquellos electrodos en los que el sustrato es níquel siendo de aproximadamente 0.1 V con respecto al reportado sobre oro y Pt por otros autores, en 0.42 V [8]. Similares resultados fueron obtenidos por Rajendra Prasad y Munichandraiah [13] que realizaron el estudio de crecimiento de PANI sobre Ni, acero inoxidable y Pt, entre otros. Estos autores reportaron un corrimiento en el pico de oxidación de la leucoemeraldina/emeraldina de ca. 0.05 V con respecto al obtenido sobre Pt, atribuyéndole esta diferencia a que sobre electrodos no inertes se forma una capa compuesta, debida a la superficie oxidada del electrodo y la PANI durante los primeros ciclos.

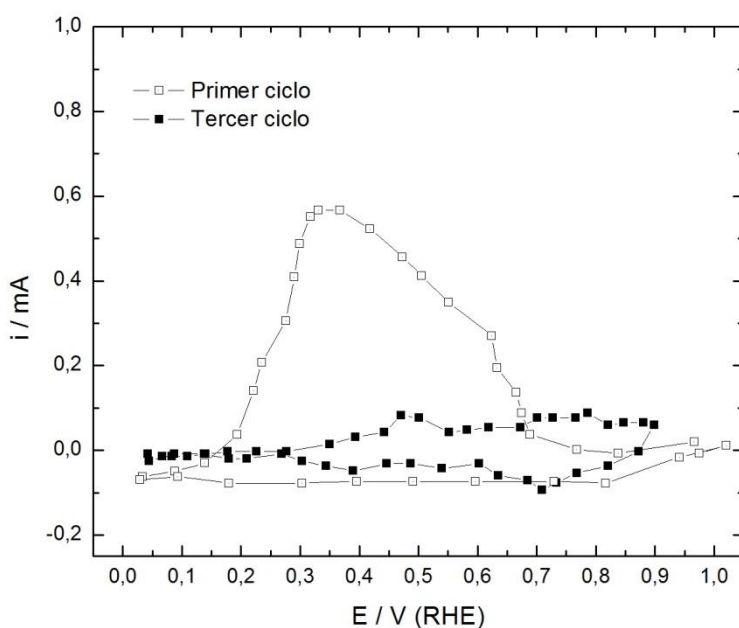


Figura 3.5. Primer y tercer ciclo voltamperométrico de PANI sintetizada sobre Níquel.

3.3. Síntesis de películas poliméricas compuestas polianilina-partículas de carbón

3.3.1. Acerca de las partículas de carbón utilizadas para la síntesis de PANI compuesta

Se estudió la influencia del agregado de diferentes partículas de carbón en la electrosíntesis de la película polimérica. La técnica electroquímica utilizada fue voltamperometría cíclica. Las partículas de carbón que se agregaron a la solución del monómero y que se incorporaron a la matriz del polímero fueron:

- ✓ Nanotubos de carbono de pared múltiple, NTC (comerciales, Aldrich)
- ✓ Nanotubos de carbono de pared múltiple NTC_{lab}, (fabricados en el laboratorio)
- ✓ Negro de carbón (Vulcan XC-72R)
- ✓ Carbón activado (Merck)
- ✓ Polvo de grafito (Merck)

Todos los carbones utilizados fueron caracterizados por la técnica de FTIR para determinar los grupos superficiales presentes en cada uno de ellos y por microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología de los mismos.

La Figura 3.6 muestra los espectros IR de cada uno de los carbones utilizados en la polimerización de anilina. De acuerdo a los estudios realizados se encontró que todos los carbones presentan dos modos activos en 1634 cm^{-1} , originado por la tensión --C=C-- , y 3448 cm^{-1} debido a la tensión de grupos superficiales --OH y/o moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie, respectivamente. Sin embargo los carbones que presentan mayor intensidad en la frecuencia de estiramiento del grupo --OH son los NTC y el Vulcan. En ambos carbones, a diferencia del resto aparecen otros modos activos a frecuencias de 2920 cm^{-1} y 2846 cm^{-1} atribuidos a la vibración del enlace C--H , y de grupos CH_2/CH_3 . En el caso de los NTC, se observa un pequeño pico a $\nu\ 1384\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la flexión de OH. Tanto los NTC, NTC_{lab} y el carbón activado muestran un modo activo a $\nu=1090\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento del enlace C--O [15].

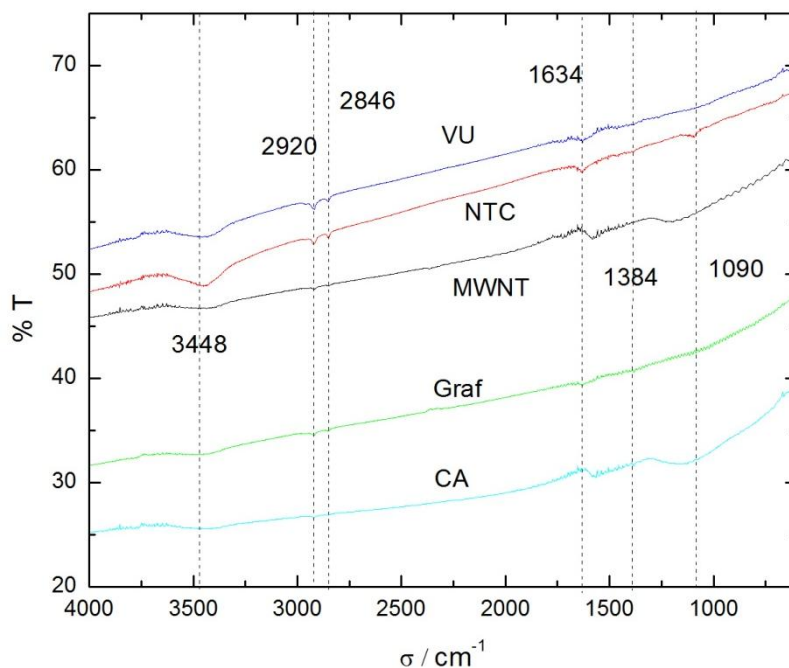


Figura 3.6. Espectros FTIR de los diferentes carbones utilizados.

La Figura 3.7 muestra las micrografías SEM de las diversas partículas de carbón utilizadas en este trabajo. Se puede apreciar que se trata de partículas de carbón diferentes en morfología y tamaño.

Los nanotubos de carbono comerciales son tubos de diámetro entre 5-20 nm y de longitud variable entre 0.5 - 200 μm ; el tamaño de partícula para el grafito en polvo es de ca. 50 μm , el carbón activado se presenta como partículas < 100 μm y el carbón Vulcan XC-72R como partículas con diámetro entre 12 - 75 nm.

3.3.2. Estabilidad de las partículas de carbón en agua

Las partículas de carbón son adicionadas a la solución acida acuosa del monómero en la síntesis de PANI; para lo cual se ensayó la dispersión de las mismas en agua. A continuación se describe el ensayo:

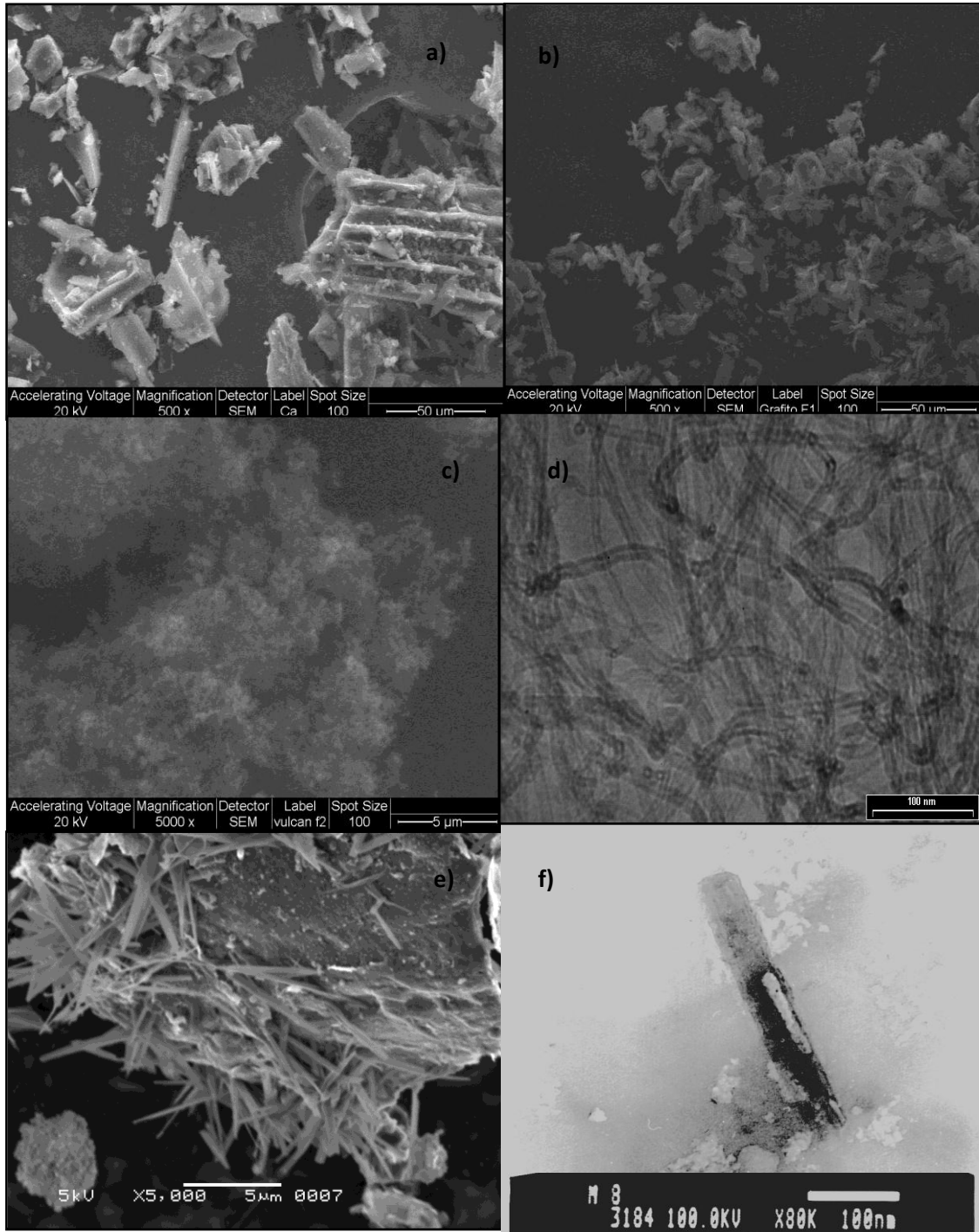


Figura 3.7. Micrografías SEM de los carbones utilizados. a) Carbón activado, b) polvo de grafito, c) negro de carbón, d) nanotubos de carbono comerciales, e) NTC_{lab}, f) TEM NTC_{lab}.

Se colocaron en sendos tubos, 0.1 mg ml^{-1} de las diferentes partículas de carbón en agua destilada. Los tubos con las muestras se agitaron con ultrasonido durante 20 minutos y a continuación se registró la estabilidad de las partículas en agua a distintos tiempos mediante registros fotográficos.

De acuerdo a los resultados del ensayo descripto arriba y la espectroscopía FTIR, el Vulcan y los NTC son los carbones que presentan mayor cantidad de grupos superficiales polares que puedan interaccionar con las moléculas de agua y producir una mejor dispersión y estabilidad durante más tiempo.

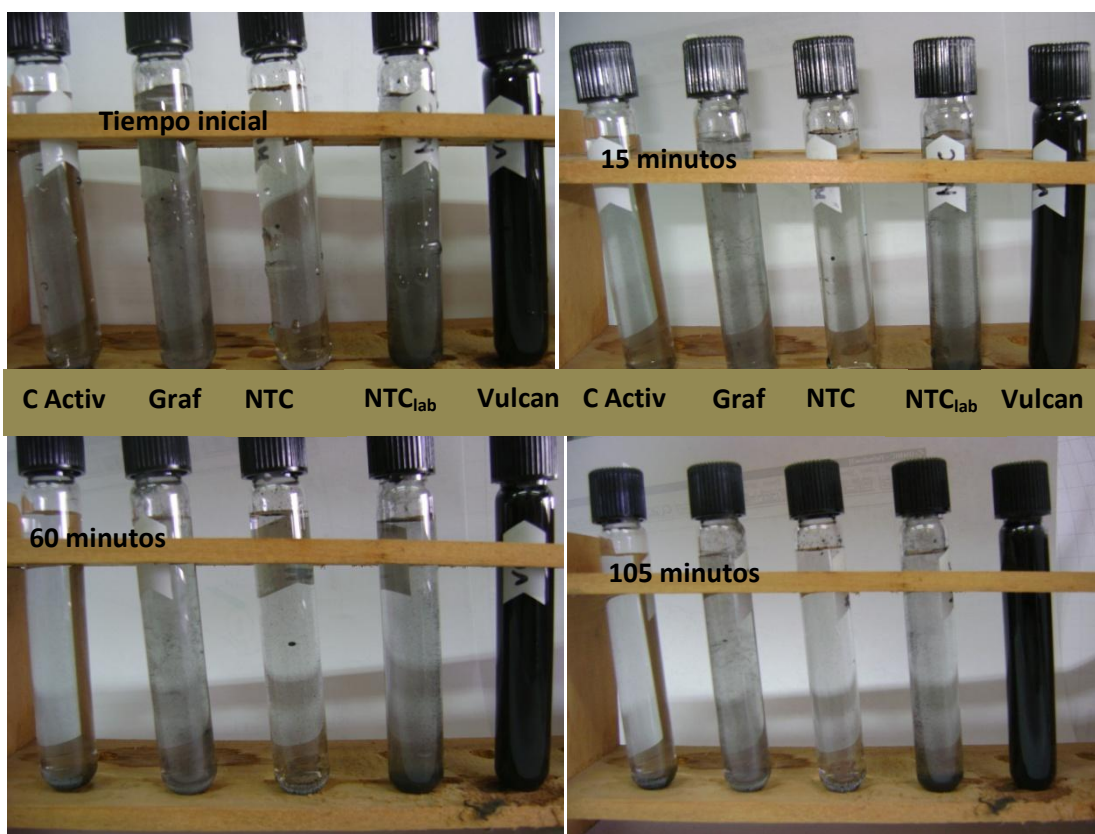


Figura 3.8. Fotografías correspondientes a las muestras de los carbones a diferentes tiempos (0,15, 60,105 minutos posteriores al baño ultrasónico). De izquierda a derecha en las fotografías: carbón activado, grafito, NTC, NTC_{lab} y Vulcan.

En la Figura 3.8 se muestran las fotografías correspondientes a las suspensiones de carbón a diferentes tiempos a partir de un tiempo cero (establecido después de haber sometido los tubos a ultra sonido).

De los registros obtenidos, se establece que el Vulcan es el que se mantiene mayor tiempo suspendido en agua, mientras que en la solución en la que se encuentra el carbón activado y los nanotubos de carbono comerciales no se observa una buena dispersión a partir de los 15 minutos, dado que las partículas de carbón permanecen en la superficie de la misma. El grafito y los nanotubos de carbono aún permanecen dispersos después de una hora, mientras que a las dos horas se observa un precipitado en el fondo del tubo.

3.3.3. Electropolimerización de PANI-Partículas de carbón.

El desarrollo de las películas de polianilina con el agregado de partículas de carbón se realizó bajo las mismas condiciones experimentales establecidas anteriormente para las películas de PANI; esto es, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica entre 0 y 0.90 V, a temperatura ambiente, con una variación de potencial velocidad de 0.1 V s^{-1} . La solución de trabajo fue 0.1 M anilina en 0.5 M H_2SO_4 con el agregado de 0.1 mg ml^{-1} de las partículas de carbón utilizadas.

Previamente a la realización de cada experimento, para evitar la aglomeración y favorecer la dispersión de las partículas de carbón la solución fue agitada mediante ultrasonido durante 15 minutos. Como sustratos primarios se utilizaron alambres de oro y nicrom, del mismo área geométrica (0.9 cm^2).

La variación del perfil voltamperométrico durante la síntesis de electrodos compuestos de PANI con y sin la adición de partículas de carbón en la solución acida del monómero se muestran en la Figura 3.9.i cuando el sustrato primario es Nicrom y en la Figura 3.9.ii cuando el sustrato primario es oro. El espesor alcanzado en todos los casos es de ca. $0.15 \text{ }\mu\text{m}$ y se observa que en algunas muestras es necesario un mayor tiempo de síntesis.

El perfil I/E del electrodo de las películas de PANI formadas con o sin partículas de carbón es similar. Sin embargo, se observa que es necesario un mayor tiempo de ciclado cuando no existen partículas de carbón suspendidas en la solución del monómero.

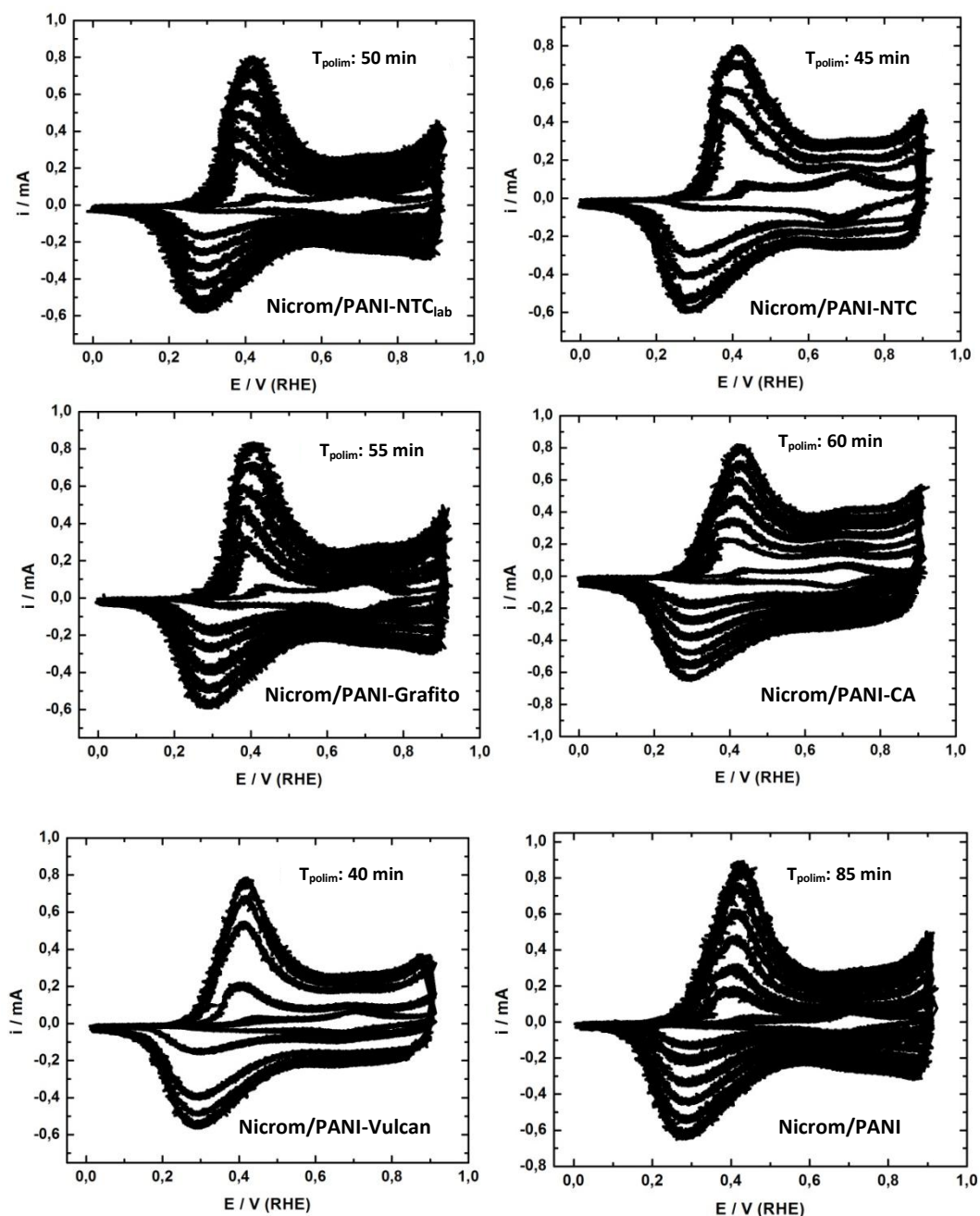


Figura 3.9.i. Voltamperogramas de crecimiento de PANI y PANI-PC sobre sustratos de Nicrom.

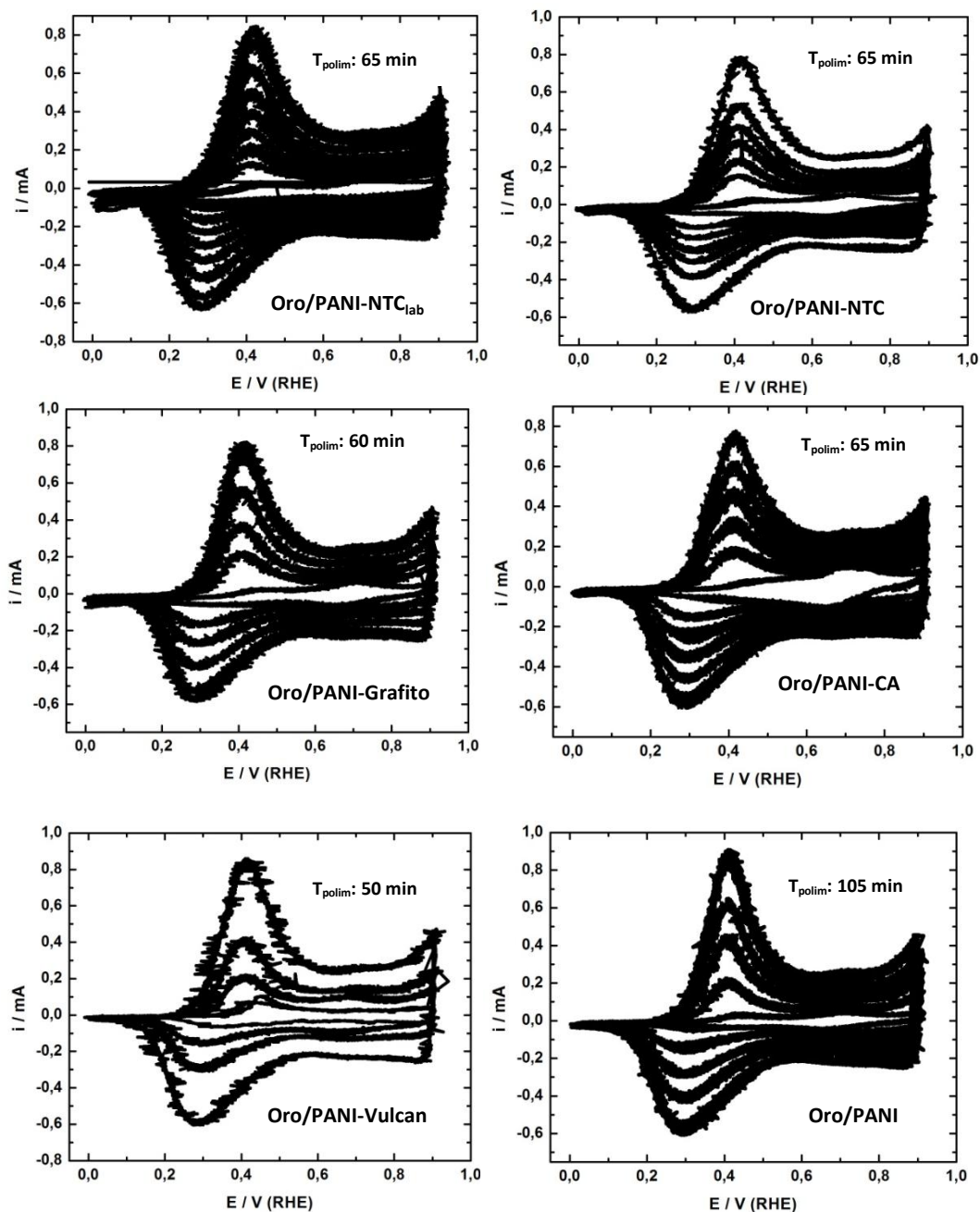


Figura 3.9.ii. Voltamperogramas de crecimiento de PANI y PANI-PC sobre sustratos de oro.

En la Figura 3.10 se analiza la variación de las corrientes del pico anódico a ca. 0.42 V cuando los sustratos primarios son oro ó nicrom con el agregado de las diferentes partículas de carbón. En todos los casos, el tiempo cero corresponde al

tercer ciclo registrado para la película polimérica, debido a que no se tienen en cuenta los dos primeros barridos que se realizan hasta potenciales de 1,20 V.

Para todos los sistemas estudiados, hay un incremento en la velocidad de desarrollo de la matriz polimérica con respecto a aquella que no tiene agregado de partículas de carbón, ya sea para el sustrato primario oro o para nicrom. Cuando se agrega Vulcan XC-72R a la solución de anilina, la velocidad de electropolimerización es notablemente superior. El agregado de Vulcan a la matriz facilita la síntesis de PANI. Similares resultados fueron obtenidos por Wu et al. [16].

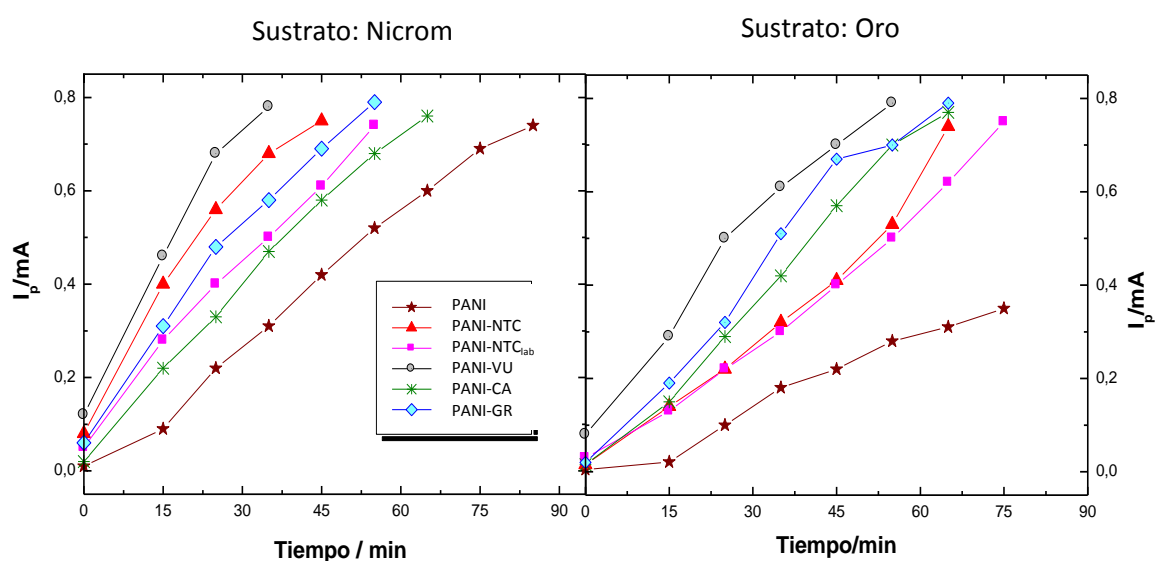


Figura 3.10. Relación entre las corrientes de pico anódico y tiempo para el crecimiento de los polímeros compuestos sobre los sustratos oro y nicrom con el agregado de las diferentes partículas de carbón.

El resto de las partículas de carbón se comportan de manera diferente dependiendo si el sustrato primario es oro o nicrom. Los nanotubos de carbono, comerciales o de laboratorio, no tienen diferencias significativas entre ellos en la velocidad de síntesis sobre ambos sustratos, siendo ambos aproximadamente un 40% mayor que la correspondiente a la PANI sin agregado. Similares resultados se obtienen para el carbón activado y el grafito.

De acuerdo a los análisis FTIR, todos los carbones presentan grupos superficiales polares capaces de interactuar con la anilina; es así como puede establecerse una fuerte interacción entre los monómeros y los grupos superficiales de los carbones que permiten que la anilina sea adsorbida uniformemente sobre la superficie de los mismos, permitiendo así la formación del polímero compuesto [16].

3.4. ANEXO: Desarrollo de los nanotubos de carbono preparados por métodos térmicos en el laboratorio

Diversas técnicas de síntesis han sido aplicadas para la producción de nanotubos de carbono, tales como vaporización por laser y descarga por arco, precipitación termoquímica, síntesis electroquímica, uso de llama de metano y etanol, pirólisis, microondas [18 - 23].

En nuestro laboratorio se prepararon nanotubos de carbono de paredes múltiples por tratamiento térmico de carbón activado y/o grafito en presencia de un catalizador. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos-x, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

- ❖ Las muestras se prepararon a partir de dos precursores, grafito y carbón activado (1.0 g), utilizando sales de plata (AgCl , AgNO_3) como catalizadores. Se colocaron las muestras en crisoles de porcelana en la mufla. Se probaron combinaciones de temperatura y tiempo las cuales se muestran en la Tabla 3.2.
- ❖ En la figura 3.11 se muestran los diferentes patrones de difracción de rayos x, correspondientes a las muestras 2, 3, 4 y 5 que se corresponden con las indicadas en la Tabla 3.2. Los picos observados son los correspondientes a la estructura básica de grafito y aquellos propios del catalizador.

Tabla 3.2. Variables analizadas en la síntesis de los nanotubos de carbono

Muestra	Material base	Catalizador	T [°C]	t [min]
1	Grafito	AgCl	1000	90
2	Grafito	AgCl	1200	60
3	CA	AgNO ₃	1000	90
4	CA	AgNO ₃	1000	120
5	CA	AgCl	1200	60
6	CA	AgNO ₃	1200	90

El carbón activado y las muestras realizadas a partir del mismo presentan un aspecto amorfo en comparación con aquellas cuya base es grafito. Se encontraron picos correspondientes a los planos (002) (101) (100) y (004) [24-26]. El pico correspondiente al plano (002) es atribuido a la presencia de NTC; se calculó una distancia interplanar de 0.335 nm. Datos similares fueron obtenidos para NTC obtenidos por pirólisis o descomposición de CO [27,28]. No pudieron detectarse picos de difracción para ángulos bajos, por lo que podría desecharse la presencia de nanotubos de carbono de pared simple. La presencia del catalizador fue confirmada por la aparición de dos picos localizados a 38° y 64° que corresponden a los planos (1 1 1) y (2 0 0) respectivamente [29].

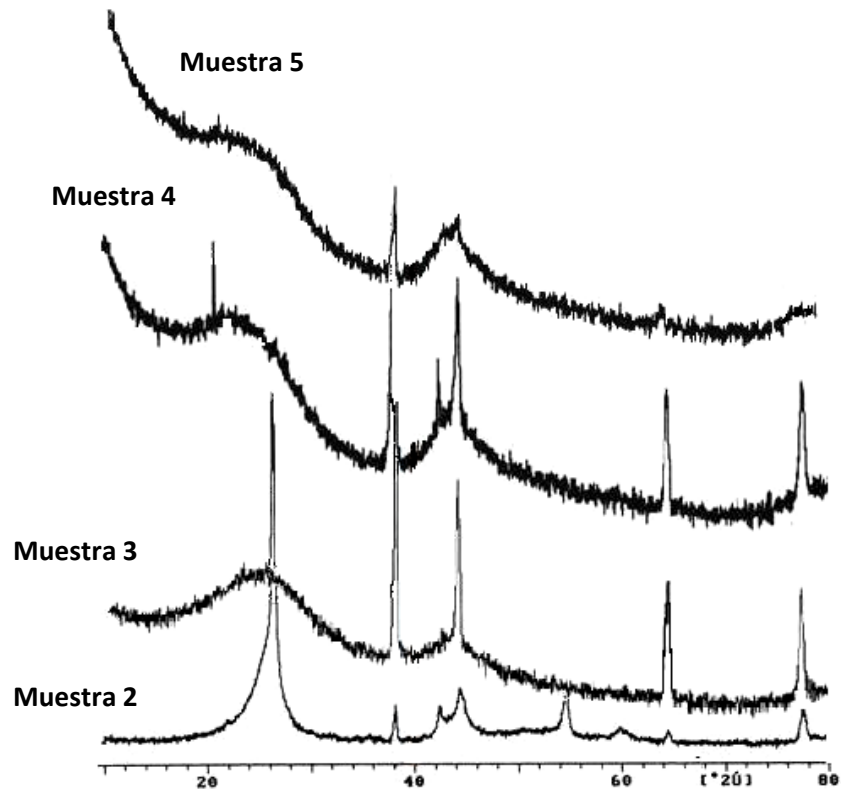


Figura 3.11. Patrones de difracción de rayos x, correspondientes a las muestras 2, 3, 4 y 5.

- ❖ La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier es una técnica útil para la caracterización general de los NTC y el control de su superficie [24] (Figura 3.12). Se pudo determinar un modo de vibración activo correspondiente al estiramiento del enlace C=C a 1574 cm^{-1} (Figura 3.8). Para ambos tipos de nanotubos de carbono, ya sea de pared simple como múltiple se han encontrado modos activos en 870 and 1580 cm^{-1} [24,30-32] que corresponden a la flexión de C-H en anillos aromáticos y estiramiento del anillo aromático. Además pueden detectarse las vibraciones provenientes de grupos superficiales, como por ejemplo $\nu = 3448 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a estiramiento -OH y/o moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie.

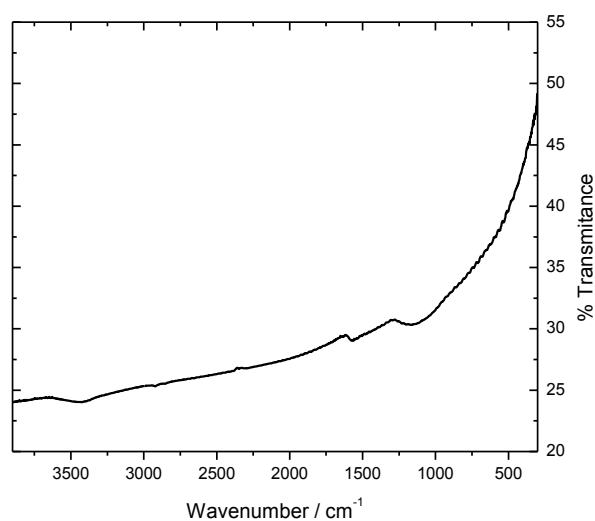


Figura 3.12. Espectro FTIR correspondiente a la muestra 2.

- ❖ En la Figura 3.13 se muestran las imágenes TEM de los diferentes nanotubos de carbono. Dos formas distintas pueden ser distinguidas (Fig.3.13, muestras 1,2,3 y 4,5,6). Cuando se usa grafito como material base (muestras 1 y 2 de tabla 3.2), se obtienen NTC de ca. 500 nm de largo. Si se usa carbón activado y las mismas condiciones experimentales que en la muestra 1, se obtienen NTC más largos y en forma de rama. Se pudo establecer que el diámetro de los mismos es de ca. 20 nm para los NTC formados a partir del grafito, y 70 nm para aquellos desarrollados a partir de carbón activado. El diámetro de los nanotubos indicaría que se produjo principalmente un crecimiento de NTC de pared múltiple. Puede observarse que además de NTC se obtienen aglomerados o cadenas de partículas esféricas cuyo tamaño oscila entre los 20 y 50 nm de diámetro, con la estructura propia del negro de carbón.
- ❖ Las micrografías SEM (Figura 3.14) muestran un crecimiento de nanotubos de carbono no alineados a partir de grafito a distintas temperaturas, consiguiéndose mayor producción a mayor temperatura. La longitud de los mismos varía, de acuerdo al tratamiento, entre 3 y 12 μm .

En función de los resultados analizados a través de las imágenes SEM, puede informarse que, utilizando grafito y carbón activado en las mismas condiciones experimentales (temperatura: 1200 °C, tiempo: 60 minutos, AgCl como catalizador), se observa el crecimiento de los nanotubos en ambas muestras.

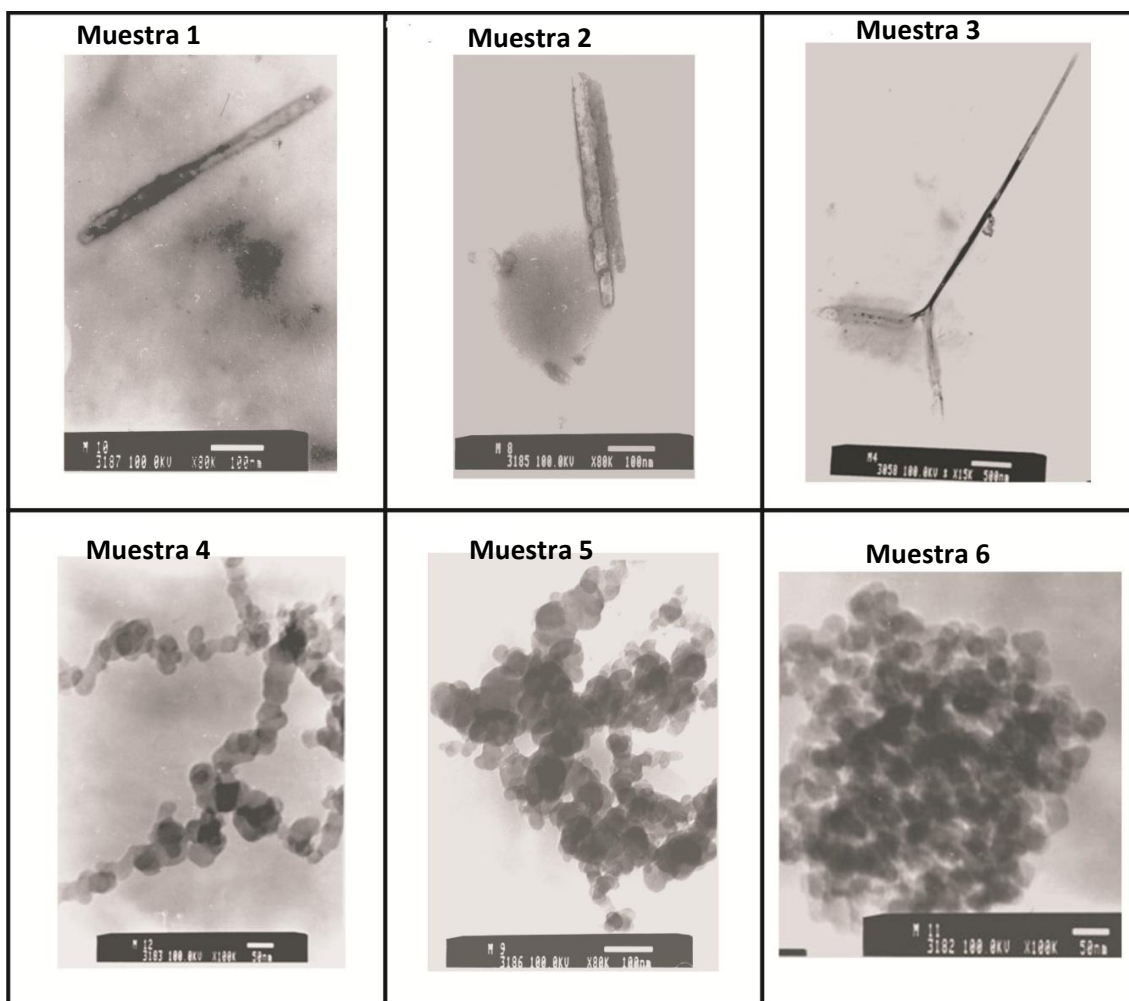


Figura 3.13. Micrografías TEM de las muestras utilizadas.

Resumiendo, mediante un método sencillo se prepararon nanotubos de carbono (NTC_{lab}). Mediante su caracterización a través de diferentes técnicas, se pudo establecer que los mejores resultados se obtuvieron a partir de carbono grafito, en

presencia de un catalizador y a una temperatura de exposición de 1200°C. Usando esta técnica, se pueden obtener nanotubos de aproximadamente 50 nm de diámetro y 8 µm de longitud. Conjuntamente con estas estructuras, se encuentran partículas esféricas cuyo diámetro oscila entre 20 y 50 nm.

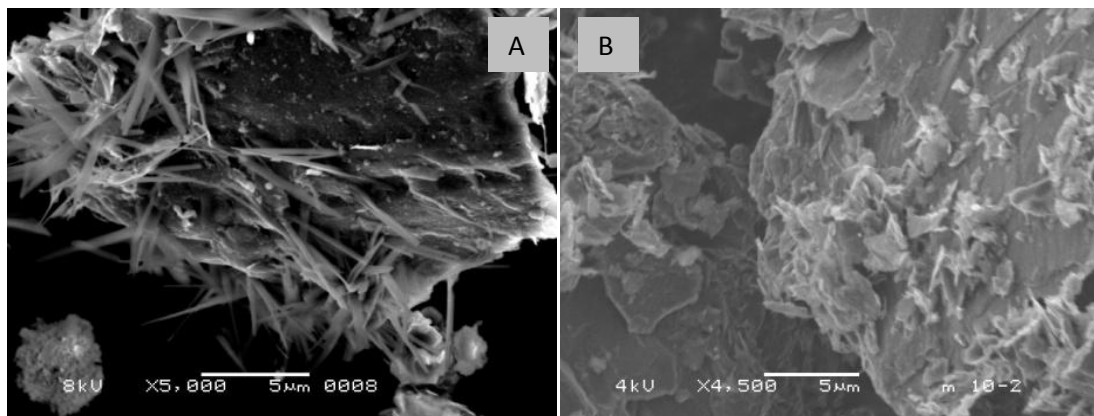


Figura 3.14 A) Grafito. Temperatura: 1200°C. Tiempo: 60 min. Catalizador: AgCl. B) Grafito. Temperatura: 1000°C. Tiempo: 90 min. Catalizador: AgCl.

Antes de su utilización como agregado en la solución de monómero para el crecimiento de la PANI compuesta, los NTC fueron purificados tratándolos con solución de 2.2 M HNO₃ durante 20 h a temperatura ambiente; posteriormente, se agitó la suspensión con ultrasonido durante 30 min; finalmente se realizaron etapas sucesivas de lavado-evaporación a 70°C hasta alcanzar un pH de 7 [33,34].

3.5. Bibliografía

1. P. Chandrasekhar, "Conducting polymers, fundamentals and applications. A practical approach", Kluwer Academic Publishers. Boston-Dordrecht-London (1999).
2. H.S. Nalwa, "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", Academic Press (1998).
3. M. S. Freund, B. Deore, "Self-doped conducting polymers", John Wiley & Sons (2007).
4. Z. Mandic, L. Duic, J. Electroanal. Chem. 403 (1996) 133.
5. E. Büttner, R. Holze, J. Electroanal. Chem. 508 (2001) 150.
6. M. Aldissi, "Intrinsically conducting polymers: an emerging technology", North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division. Burlington-Vermont-USA (1992).
7. T. Kessler, A.M. Castro Luna, W.E. Triaca, Portugaliae Electrochimica Acta 22 (2004) 361.
8. D.E. Stilwell, S-M. Park, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2254.
9. C.E. Brown, P. Kovacic, K.J. Welch, R.B. Cody, R.E. Hein, J.A. Kinsinger, J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 26 (1988) 131.
10. J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Synthetic Metals 24 (1988) 231.
11. S. Kaplan, E.M. Conwell, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 7687.
12. H.N. Dinh, V.I. Birss, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3775.
13. K. Rajendra Prasad, N. Munichandraiah, Synthetic Metals 123 (2001) 459.
14. T. Trung, T.H. Trung and Ch-S. Ha, Electrochim. Acta 51 (2005) 984.
15. M.D. Obradović, G.D. Vuković, S.I. Stevanović, V.V. Panic, P.S. Uskoković, A. Kowal, S.Lj. Gojković, J. Electroanal. Chem. 634 (2009) 22.

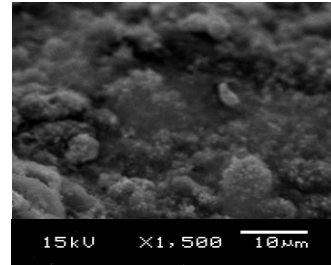
16. G. Wu, L. Li, J-H. Li, B-Q. Xu, Carbon 43 (2005) 2579.
17. O.K. Park, T. Jeevananda, N.H. Kim, S. Kimc, J.H. Leea, Scripta Materialia 60 (2009) 551.
18. M. Inagaki, K. Kaneko, T. Noshizawa, Carbon 42 (2004) 1401.
19. L.R. Vander Wall, Chem. Phys. Lett. 324 (2000) 217.
20. F. Rohmund, L. Falk, E. Campbell, Chem. Phys. Lett. 328 (2000) 369.
21. J.P. Cheng, X.B. Zhang, Y. Ye, J.P. Tu, F. Liu, X.Y. Tao, H.J. Geise, G. Van Tendeloo, Micropor. Mesopor. Mater. 81 (2005) 73.
22. L. Yuan, K. Saito, Ch. Pan, F.A. Williams, A.S. Gordon, Chem. Phys. Lett. 340 (2001) 237.
23. S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, Sh. Malik, F. Henrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M. Kappes, Carbon 40 (2002) 417-423.
24. T. Belin, F. Epron, Mat. Scien. Eng. B 119 (2005) 105.
25. A.Cao, C.Xu, J.Liang, D.Wu, B.Wei, Chem. Phys. Lett. 344 (2001) 13.
26. Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases, ICDD (International Centre for Diffraction Data). Pág. 140 (1990).
27. J.P. Cheng, X.B. Zhang, Y. Ye, J.P. Tu, F. Liu, X.Y. Tao, H.J. Geise, G. Van Tendeloo, Micropor. Mesopor. Mater. 81 (2005) 73.
28. X.B. Wu, P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, Int. J. Hydrogen Energy 25 (2000) 261.
29. Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases, ICDD (International Centre for Diffraction Data), Pág. 619 (1990).
30. U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, Chem. Phys. Lett. 94 (1998) 237.
31. Ch. Lee, Y. Ju, P. Chou, Y. Huang, L. Kuo, J. Oung, Electrochem. Commun. 7 (2005) 453.

32. T.G. Ros, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.Ch. Koningsberger, Chem. Phys. Chem. 2 (2002) 209.
33. H. Li, L. Feng, L. Guan, Z. Shi, Z. Gu, Solid State Comm. 132 (2004) 219.
34. A. Bakar Sulong, J. Park, N. Lee, J. Goak, J. Composite Materials 40 (2006) 1947.

Capítulo 4.

Sustratos poliméricos

compuestos para la incorporación de partículas catalíticas.



Incorporación de las partículas metálicas (Pt,PtRu) mediante depósito espontáneo.

Caracterización de los electrodos poliméricos compuestos.

4.1. Incorporación de las partículas metálicas a los sustratos poliméricos desarrollados.

Durante mucho tiempo se han ensayado métodos variados para depositar sobre diferentes soportes/sustratos conductores, catalizadores metálicos, para lograr partículas catalíticas con una buena dispersión superficial y suficientemente pequeñas para conseguir una mayor área superficial expuesta para que se realice la reacción de interés. Entre los soportes conductores para dispersar los metales se han utilizado carbón vítreo, carbones de alta área como Vulcan [1-3], nanotubos, nanofibras de carbón [4-6], polímeros conductores como pirrol, polianilina y polímeros modificados [7-13].

Los métodos empleados para realizar los depósitos metálicos pueden ser métodos químicos y electroquímicos. En los métodos químicos es necesario el uso de un reductor; en los electroquímicos es necesario aplicar un potencial adecuado para lograr el depósito.

Es posible que durante la etapa de inmersión de una superficie limpia de metal noble en soluciones que contienen cationes metálicos se produzca lo que se conoce como una adsorción "espontánea" o "irreversible" de cationes metálicos sobre sustratos de metales nobles. Se conocen depósitos espontáneos de diferentes metales sobre metales nobles tales como el depósito de Sn y Ru sobre Pt(111) [14] y Ru sobre Pt(100) [15].

4.1.1. Depósito espontáneo de Pt

Las matrices poliméricas de PANI y PANI + partículas de carbón, PC, fueron decoradas con partículas de Pt. Para esto las matrices de PANI se sumergieron en una solución 0.05 M de H_2PtCl_6 en 0.1 M de HCl durante tiempos de inmersión variables (t), $1\text{ min} < t < 120\text{ min}$. En todos los casos se trabajó sin potencial aplicado externamente. Se midió la variación de potencial que adquiere el electrodo de polímero utilizando como electrodo de referencia el electrodo reversible de hidrógeno. Se utilizaron diferentes sustratos metálicos primarios tales como oro, Níquel y nicrom para comparar el efecto del mismo sobre el depósito de Pt.

4.1.2. Depósito espontáneo de PtRu

Los electrodos de Níquel/PANI-NTC_{lab} fueron decorados con PtRu mediante inmersión en soluciones de iones Pt(IV) y Ru(III) a circuito abierto, durante tiempos variables (t), 5min < t < 120 min.

Se emplearon distintas relaciones de concentraciones de Pt: Ru, definidas a través del parámetro $R = [\text{Pt(IV)}]/[\text{Ru(III)}]$; éstas fueron $R_1 = 5$, $R_2 = 0.5$ y $R_3 = 0.05$. Las soluciones utilizadas para los depósitos fueron 0.05 M H₂PtCl₆, 0.1 M RuCl₃, 0.01 M RuCl₃ y/o 10⁻³ M RuCl₃ en 0.1 M HCl o 0.5 M HClO₄. Se ensayaron diferentes rutinas de depósito:

- ◇ *Método 1: inmersión en la solución de iones Pt (IV) y Ru (III) durante un tiempo t.*
- ◇ *Método 2: inmersión en solución de Pt (IV) durante t/2 y posteriormente en Ru el mismo tiempo.*
- ◇ *Método 3: inmersión en Ru (III) durante t/2 y luego en Pt (IV) el mismo tiempo.*

4.2. Preparación y caracterización de los electrodos poliméricos compuestos

La distribución, morfología y cuantificación de los catalizadores sobre las películas poliméricas compuestas fueron analizadas mediante SEM y EDAX. En algunos casos se realizaron mapeos químicos para determinar la dispersión de los catalizadores sobre las matrices poliméricas.

4.2.1. Efecto del tiempo de depósito de Pt a circuito abierto. (Depósito de Pt sobre Nicrom/PANI y Nicrom/PANI-NTC_{lab}).

Las matrices de PANI y PANI/NTC_{lab} se decoraron con Pt mediante inmersión usando una solución 0.05 M de H₂PtCl₆ en 0.1 M de HCl durante tiempos variables (t), 5min < t < 120 min. Para todos los casos el sustrato primario utilizado fue nicrom, y el espesor de la película polimérica fue ca. 0.1 μm.

La figura 4.1 muestra la respuesta voltamperométrica de los electrodos poliméricos modificados en solución 0.5 M H₂SO₄ registrados a una velocidad de 0.05 V

s^{-1} con diferentes cantidades de Pt, (variando el tiempo de inmersión en la solución del precursor H_2PtCl_6). En los electrodos compuestos que contienen nanotubos de carbono, puede observarse que a mayor tiempo de inmersión en la solución de ácido cloroplátinico, el perfil voltamperométrico que se registra no muestra las características propias de PANI con el pico anódico a ca. 0.4 V (Figura 3.3. Capítulo 3) sino que muestra las picos de adsorción y desorción de hidrógeno en el intervalo de 0.02-0.03 V así como la incipiente formación de oxígeno adsorbido y su electro-reducción en la zona de 0.8-0.9V.

Se realizaron análisis por SEM para observar el depósito de Pt y las características de los materiales presentados en la Figura 4.1. Como puede observarse en las imágenes SEM (Figura 4.2) de estos electrodos, para un tiempo de inmersión de ca. 120 minutos (Figuras 4.2.a y b) el depósito de Pt es masivo, independientemente de que el polímero contenga o no nanotubos de carbono. Cuando el tiempo de inmersión en la solución H_2PtCl_6 disminuye pueden establecerse diferencias entre los electrodos que contienen nanotubos y los que no los contienen. Cuando el tiempo de inmersión es ca. 30 minutos (Figuras 4.2.c y d) se observa un depósito de Pt no muy bien dispersado en la matriz. Para tiempos de inmersión menores, entre 5 y 20 minutos, se observan partículas de Pt (Figuras 4.2.e,f,g y h) bien dispersas. Cuando se usan electrodos PANI-NTC_{lab} se observa una mejor dispersión de las partículas de Pt y un menor tamaño, ca. 150 nm (Figura 4.2.i), mientras que para aquellos que no contienen nanotubos de carbono, las partículas de Pt tienen un tamaño promedio de ca. 300 nm (Figura 4.2.j).

4.2.2. Efecto del contenido de partículas de carbón incorporadas en el electrodo de PANI, en el depósito de Pt. (Depósito espontáneo de Pt sobre Nicrom/PANI-PC).

De acuerdo a los resultados obtenidos para los depósitos espontáneos de Pt sobre PANI y PANI-NTC_{lab} se eligió un tiempo de inmersión de 10 minutos para el depósito espontáneo de Pt y se estudió el efecto de partículas de carbón incorporadas en la PANI. Las partículas de carbón evaluadas fueron: Vulcan (Vu), nanotubos de

carbón de laboratorio (NTC_{lab}), nanotubos de carbono comerciales (NTC), carbón activado (CA) y grafito (GR).

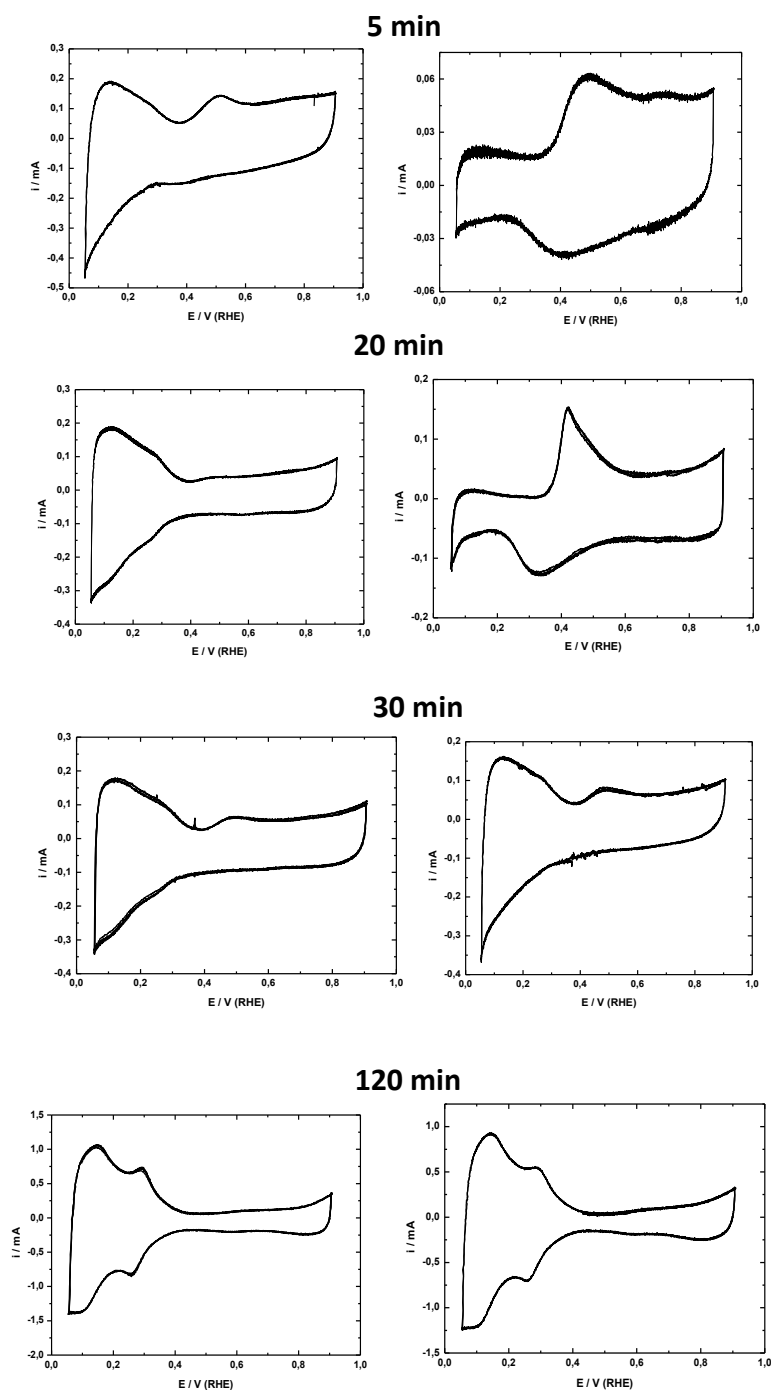


Figura 4.1. Respuestas voltamperométricas para electrodos Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt (columna izquierda) y Nicrom/PANI/Pt (columna derecha) luego de distintos tiempos de inmersión.

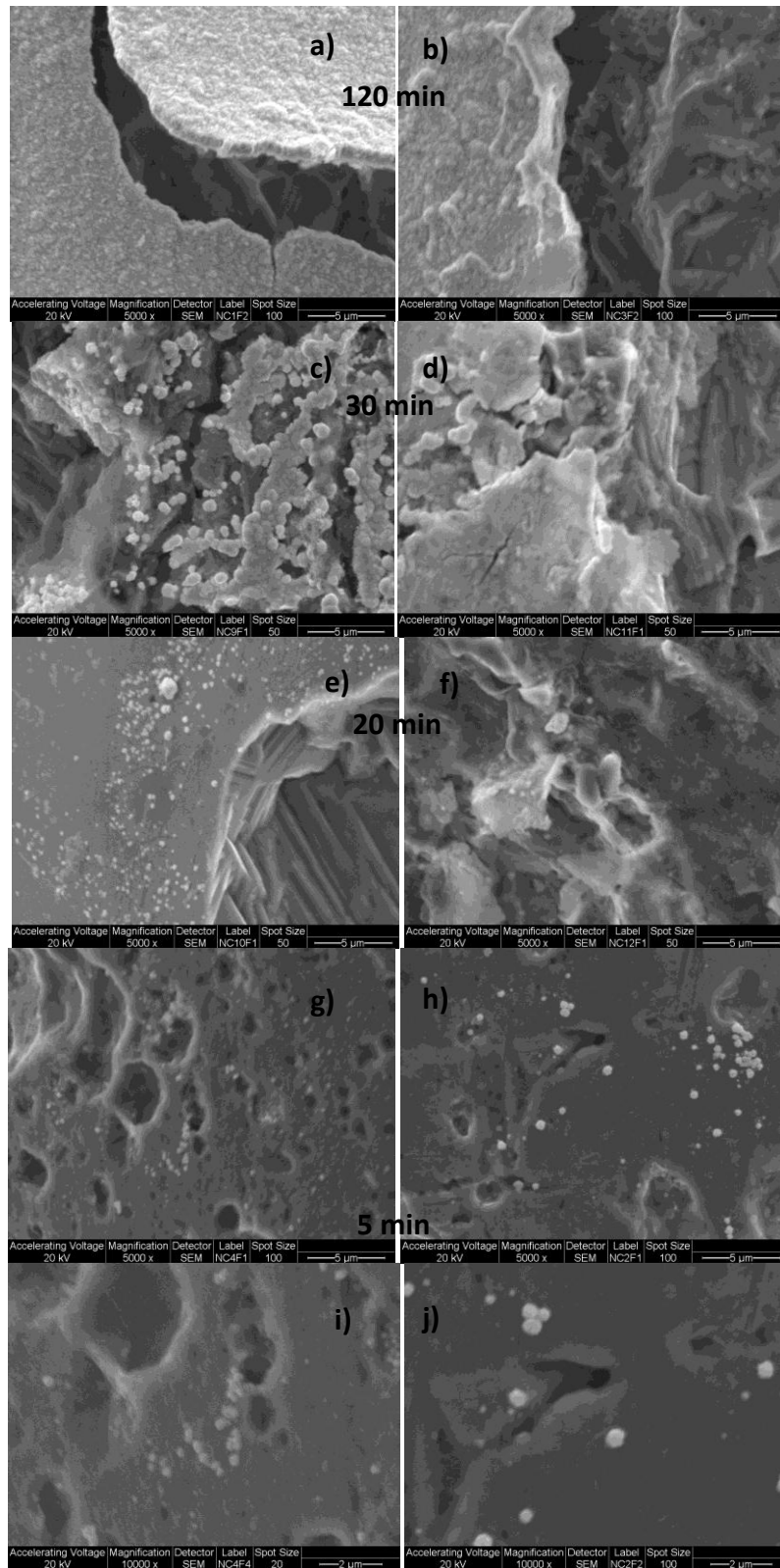


Figura 4.2. Micrografías SEM para electrodos Nicrom/PANI-NTC/Pt (columna izquierda) y Nicrom/PANI/Pt (columna derecha) a distintos tiempos de inmersión.

Sobre las matrices de PANI-PC se dispersó Pt a circuito abierto usando una solución 0.05 M de H_2PtCl_6 en 0.1 M de HCl, utilizándose como sustratos primarios nicrom y oro, y un espesor de la película polimérica de ca. 0.1 μm .

Para tiempos de inmersión entre 5 min y 120 min, los electrodos de polímeros sintetizados sobre Au como sustrato primario no muestran depósitos espontáneos de Pt, detectables por EDX ó por voltamperometría cíclica [16].

El hecho de que se obtengan depósitos espontáneos de Pt sobre alambres que contengan Ni y no sobre Au se debe a que el Ni que queda atrapado durante la síntesis del polímero se oxida, mientras el precursor de Pt se reduce a Pt(0) [17]. Es posible que haya partículas de Ni atrapadas en la matriz polimérica provenientes de las primeras etapas de formación del polímero en que se postula la disolución del sustrato en el medio ácido del monómero (Cap. 2).

En la Figura 4.3 se muestran las micrografías de los electrodos con el depósito de platino (tiempo de inmersión = 10 min): a) Nicrom/PANI-CA/Pt, b) Nicrom/PANI-GR/Pt, c) Nicrom/PANI-VU/Pt, d) Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt, e) Nicrom/PANI-NTC/Pt. Se observa una influencia del tipo de carbón en la morfología del depósito de Pt, pudiéndose obtener distintos cubrimientos, desde partículas bien distribuidas y con un tamaño promedio de 250 nm cuando el electrodo polimérico contiene NTC desarrollados en el laboratorio (Figura 4.4.d) hasta un depósito masivo de Pt en el caso carbón activado CA (Figura 4.4.a) y grafito (Figura 4.4.b). Cuando se utiliza Vulcan (4.4.c) y nanotubos comerciales (4.4.e), se observa un crecimiento en forma de racimos dispersados.

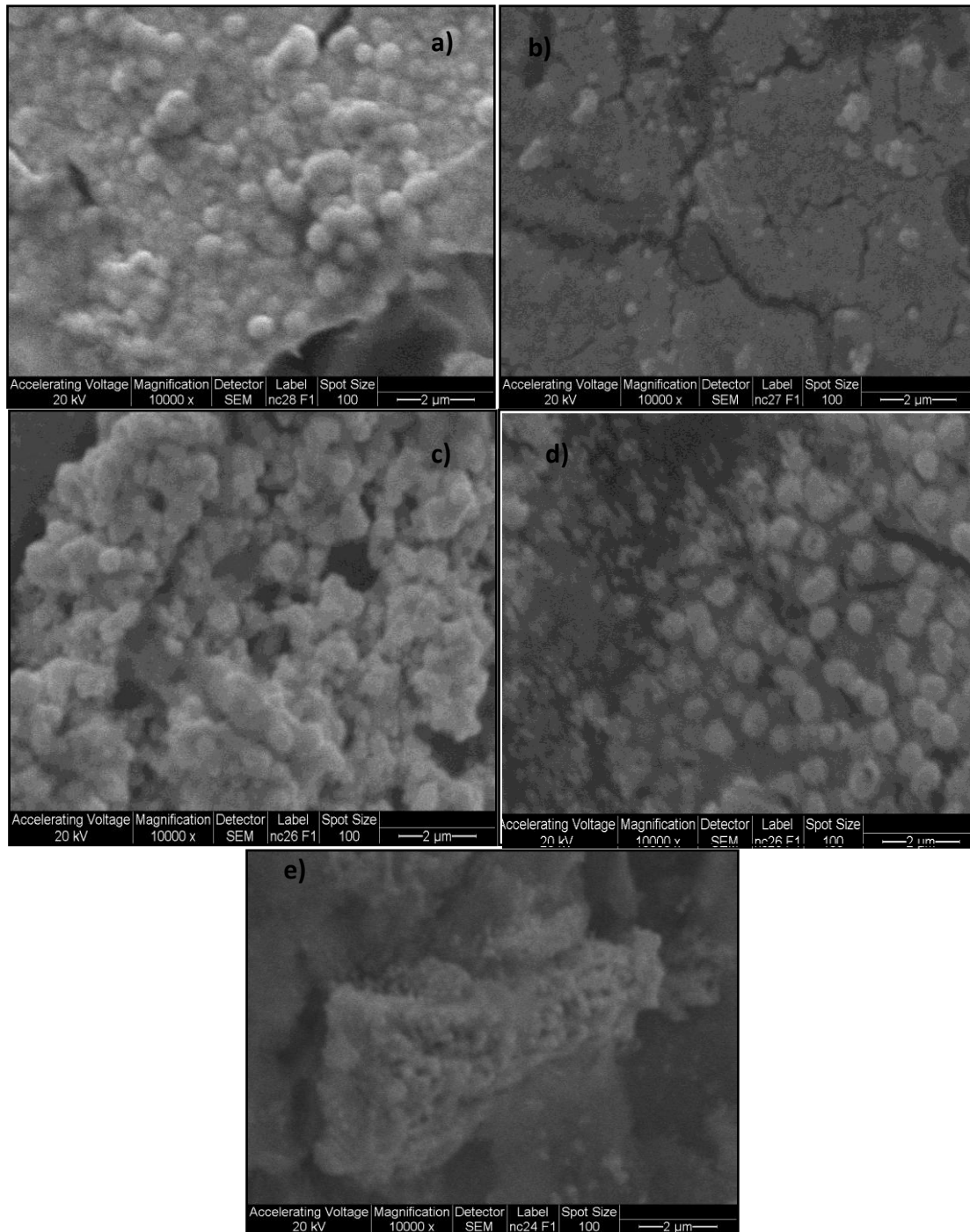


Figura 4.3. Micrografías SEM de: a) NiCr/PANI-CA/Pt, b) NiCr/PANI-GR/Pt, c) NiCr/PANI-VU/Pt, d) NiCr/PANI-NTC_{lab}/Pt, e) NiCr/PANI-NTC/Pt. Tiempo de inmersión 10 minutos.

Del análisis de las muestras por EDX para determinar la cantidad de Pt depositado, se encuentra que, a igual tiempo de inmersión en la solución de ácido cloroplatínico, existe una variación importante en el contenido final de platino dependiendo del tipo de partículas de carbón agregadas al polímero. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos del análisis EDX.

Tabla 4.1. Cantidad de Pt depositado sobre las distintas matrices poliméricas.

Partículas de carbón agregadas a la matriz	Pt (% Wt)
Carbón activado	59.24
Grafito	51.50
Nanotubos de carbono (lab)	40.64
Vulcan	28.52
Nanotubos de carbono (comerciales)	26.26

Es importante resaltar que aquellas composiciones de Nicrom/Polímero-Partículas de carbón más adecuada para ser decorada con Pt es la que permite mayor dispersión y menor tamaño de las partículas catalíticas; en los sistemas analizados sería Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt.

4.2.3. Influencia del metal depositado a circuito abierto (Depósito espontáneo de Pt o Ru sobre Ni/PANI-NTC_{lab})

Se modificaron los electrodos de Ni/PANI-NTC_{lab} con Pt o con Ru. Para ello se procedió a la inmersión durante un tiempo de inmersión de 15 minutos en una solución 0.05 M H₂PtCl₆ + 0.1 M HCl en el primer caso o en una solución 0.1 M RuCl₃ + 0.1 M HCl, para el segundo.

Capítulo 4. Sustratos poliméricos compuestos para la incorporación de partículas catalíticas.

Los depósitos se caracterizaron mediante SEM y EDX (Figura 4.4). Puede observarse en el electrodo modificado con Pt zonas con partículas dispersas de tamaño ca. 400 nm y zonas en las que se ha producido un crecimiento masivo del metal catalítico. De acuerdo al análisis EDX, la cantidad de Pt depositado es de 83 %W, Ni 3 %W, C 12 %W, O 2%.

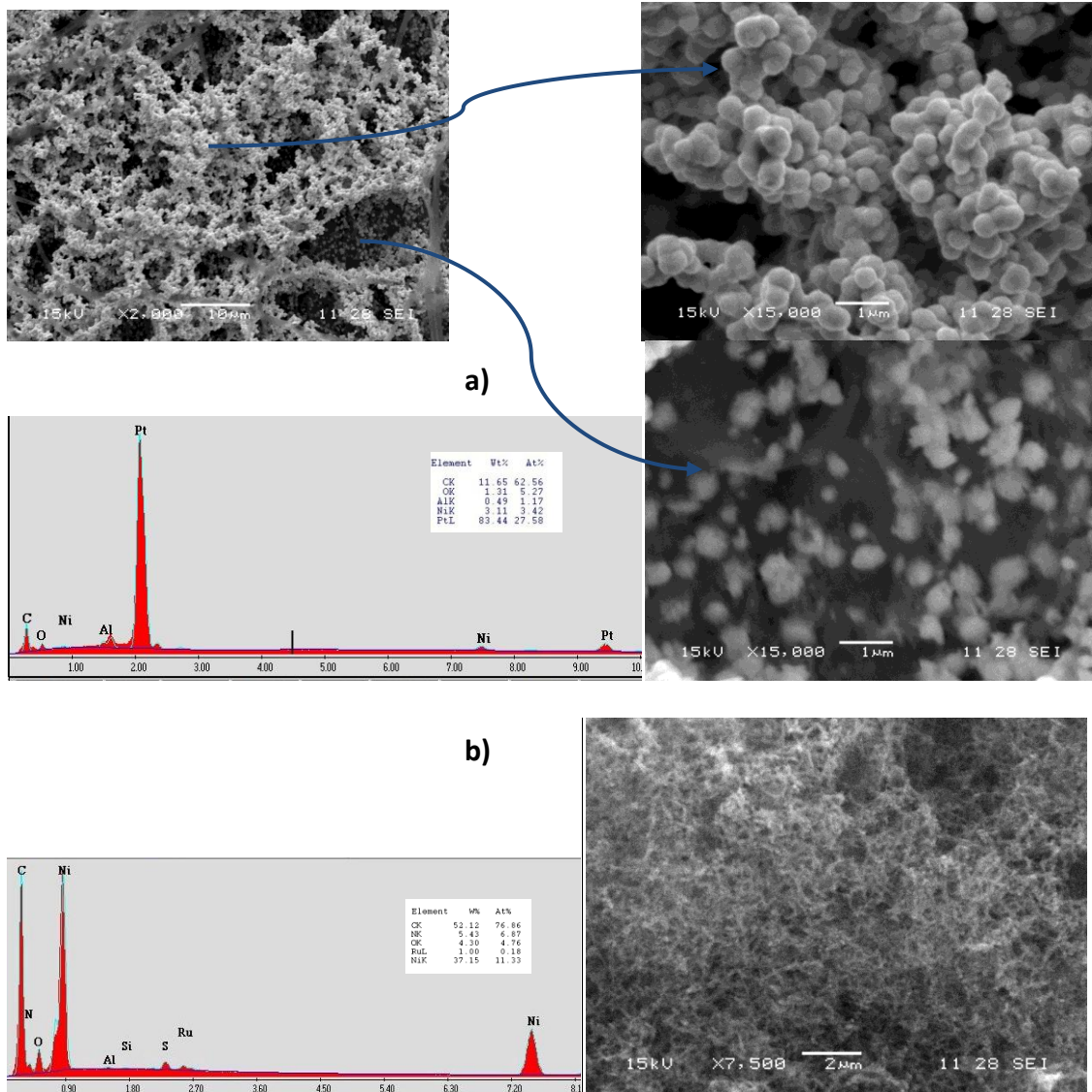


Figura 4.4 Micrografías SEM y EDX de electrodos a) Ni/PANI-NTC_{lab}/Pt y b) Ni/PANI-NTC_{lab}/Ru. Tiempo de inmersión 15 minutos.

El análisis SEM de los electrodos de Ni/PANI-NTC_{lab}/Ru muestra un depósito escaso del metal sobre la película polimérica, aún cuando el tiempo de inmersión en la solución 0.1 M RuCl₃ M sea de 15 minutos. De acuerdo al análisis EDX, la cantidad de Ru depositado es ca. 1.5 %W.

Para analizar el efecto del tiempo de inmersión sobre la cantidad de Ru depositado, se prepararon electrodos del mismo espesor de PANI con agregado de NTC_{lab}, que fueron inmersos durante 30 y 90 minutos en la solución 0.1 M RuCl₃ M. Los resultados EDX confirman que no existe una relación directa entre el tiempo de inmersión y la cantidad de Ru depositada (figura 4.5). Se encontró que la cantidad depositada para tiempos de inmersión ya sea 30 o 90 minutos no supera el 2 %W de Ru. En las micrografías pueden observarse escasas partículas de Ru dispersas sobre la matriz polimérica, lo que concuerda con el contenido de Ru determinado por EDX.

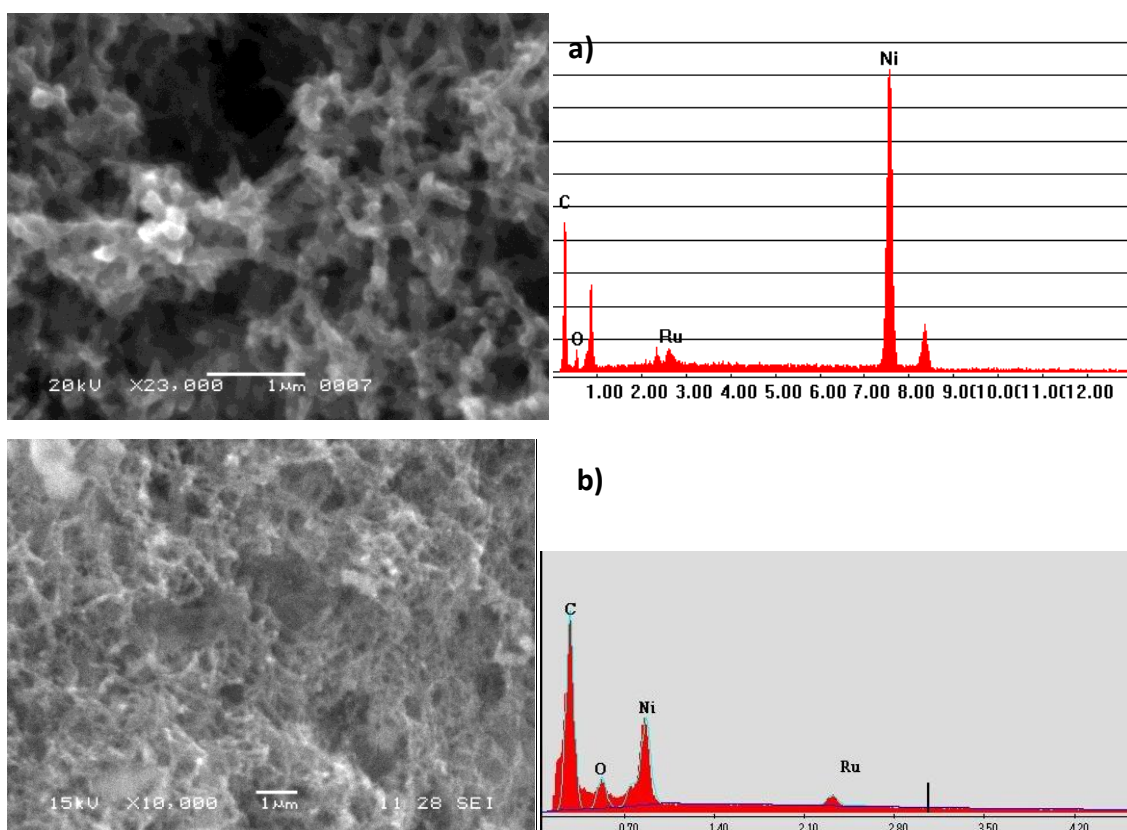


Figura 4.5. Micrografías SEM y análisis EDX para electrodos Ni/PANI-NTC_{lab}/Ru a) 30 minutos de inmersión y b) 90 minutos.

4.2.4. Efecto del depósito simultáneo de catalizadores de PtRu. (Depósito espontáneo a partir de una solución de precursores de Pt-Ru sobre Ni/PANI-NTC_{lab})

Los electrodos de Ni/PANI-NTC_{lab} fueron modificados con partículas de PtRu mediante inmersión en una solución conjunta de iones Pt(IV) y Ru(III) a circuito abierto, durante un tiempo de 15 minutos.

Se emplearon distintas relaciones $R = [\text{Pt(VI)}]/[\text{Ru(III)}]$, $R_1 = 5$ y $R_2 = 0.5$. Las soluciones madres utilizadas para los depósitos fueron 0.05 M H_2PtCl_6 , 0.1 M RuCl_3 , 0.01 M RuCl_3 en 0.1 M HCl. Así, se mantuvo fija la concentración de Pt(IV) y se varió la de Ru(III), en solución 0.1 M HCl, de manera tal que:

$R=5$ para $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.05 \text{ M}$ $[\text{RuCl}_3] = 0.01 \text{ M}$

$R=0.5$ para $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.05 \text{ M}$ $[\text{RuCl}_3] = 0.1 \text{ M}$

Los depósitos obtenidos luego de un tiempo de inmersión de 15 min se caracterizaron por SEM y EDX. Las micrografías se muestran en la Figura 4.6 (a y b. e). Puede concluirse que cuando se utiliza una solución con baja concentración de RuCl_3 , se obtienen depósitos que contienen mayoritariamente Pt según EDX (5%W de Ru y 95%W de Pt).

Cuando la concentración de Ru(III) aumenta, $R= 0.5$ se observa una distribución de partículas de ca. 100 nm, y de composición 19%W Ru y 81%W Pt.

Con muestras de los electrodos Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu con R de 5 y 0.5, se realizó un mapeo químico para conocer la distribución espacial de los componentes detectados. La Figura 4.7 muestra los mapeos químicos de los principales elementos encontrados en los electrodos. En éstos puede observarse que para las dos relaciones de PtRu estudiadas, la distribución de las partículas del catalizador es uniforme. También puede notarse un patrón de depósito para Pt y otro distinto para Ru. El mapeo correspondiente a Pt coincide con el patrón de Ni, y el observado para Ru ajusta con el patrón de C. Estos hechos apoyan la hipótesis sobre que es el Ni que actúa como fuerza impulsora en el depósito de Pt a circuito abierto.

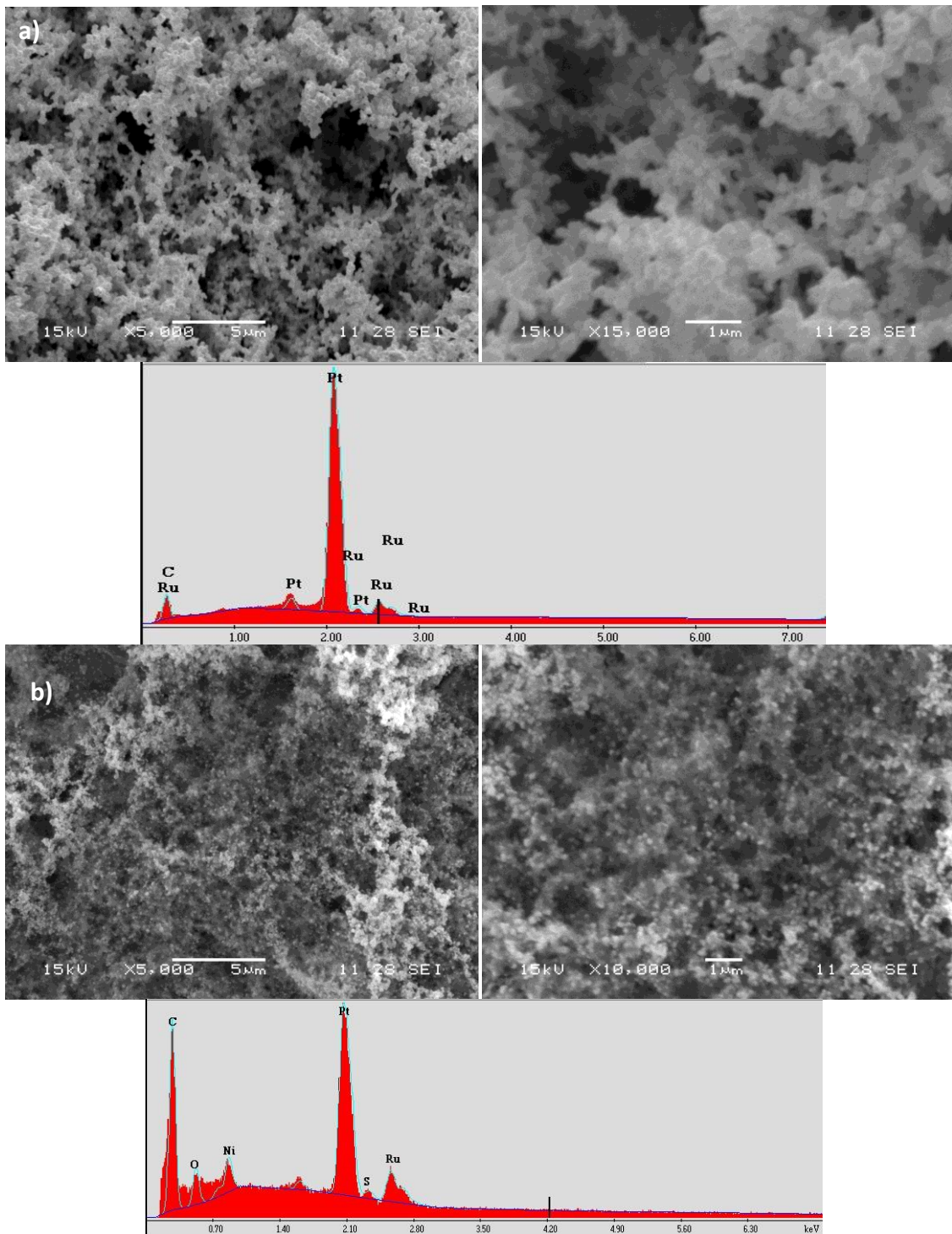


Figura 4.6. Micrografías SEM y espectros EDX correspondientes a electrodos de Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu a) R = 5 y b) R = 0.5.

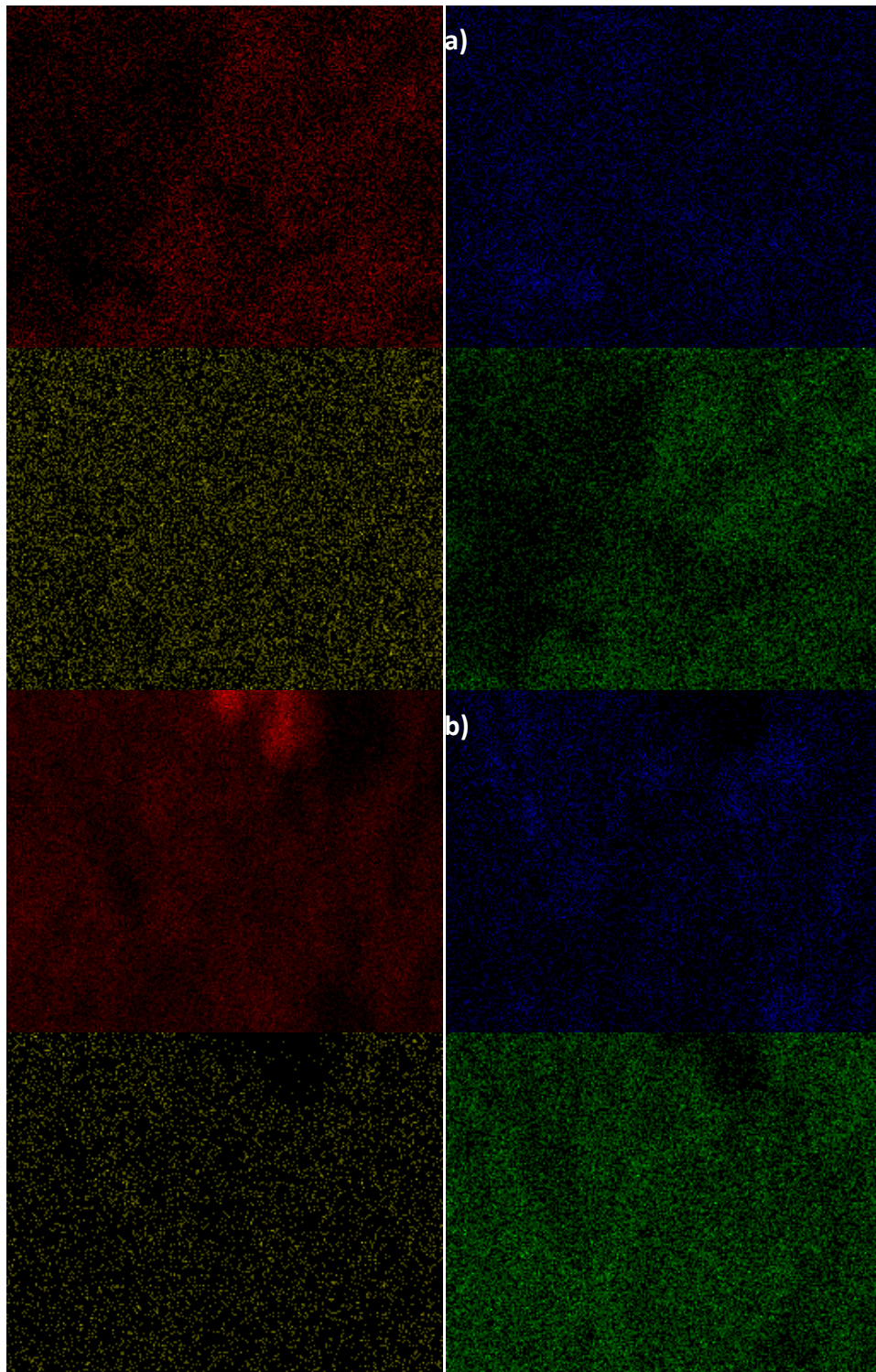


Figura 4.7. Mapeo químico de electrodos Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu a) R = 5 y b) R = 0.5.

Código de colores de los elementos: Carbono, Níquel, Platino, Rutenio.

En referencia a los resultados obtenidos sobre tamaño y buena dispersión de las partículas, se seleccionó la relación $R = 0.5$, para evaluar la influencia que tiene sobre los depósitos la aplicación de diferentes rutinas. Se utilizaron 3 métodos de depósito espontáneo:

- ◇ *Método 1*: inmersión en la solución conjunta de iones Pt (IV) y Ru (III) durante tiempo total, t , de 15 minutos.
- ◇ *Método 2*: inmersión en solución de Pt (IV) durante $t/2$ y posteriormente en Ru (III) el mismo tiempo $t/2$.
- ◇ *Método 3*: inmersión en Ru (III) durante $t/2$ y luego en Pt (IV) el mismo tiempo $t/2$.

El depósito de las partículas metálicas se realizó a circuito abierto y para cada depósito se midió la variación del potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo con el tiempo de inmersión (Figura 4.8). En todos los casos se registró una rápida caída de potencial desde 0.75 V hasta ca. 0.20 V en 4 minutos; luego, el potencial permaneció constante.

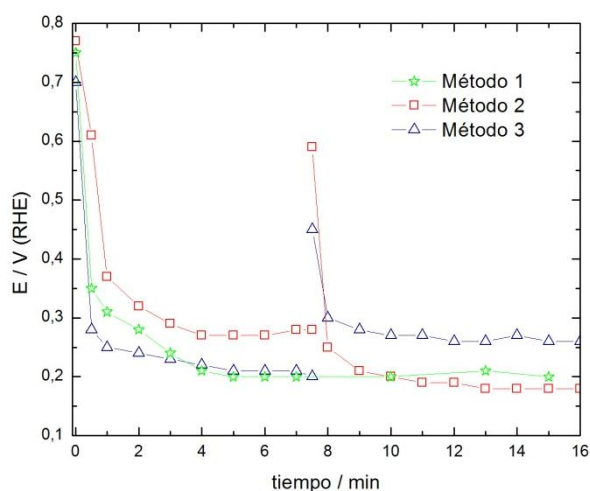


Figura 4.8. Dependencia del potencial de depósito a circuito abierto con el tiempo de inmersión, para los tres métodos de depósito de PtRu.

En las Figuras 4.9 a, b, c se muestran las micrografías SEM y los resultados EDX de los depósitos realizados por los métodos 1, 2, 3, respectivamente. Las partículas obtenidas por el método 1 presentan muy buena dispersión y el menor tamaño, comparando con los depósitos realizados por los otros métodos. En cuanto a los porcentajes en peso correspondientes al material catalítico, se observan notables diferencias según el método de depósito utilizado. A partir de la solución conjunta de iones (Método 1), se tiene ca. 45% Pt y 15% Ru, porcentajes en peso. Para los Métodos 2 y 3, el contenido de Ru es marcadamente menor, ca. 1%.

Para el mismo tiempo de depósito en los métodos 2 y 3, se obtienen similares cantidades de Ru depositado, levemente mayor en el caso del método 2; sin embargo, cuando se utiliza el método 3 puede observarse una mejor dispersión de las partículas que cuando se usa el método 2. En este último caso se forma un depósito donde puede apreciarse que las partículas de Pt coalescen para formar finalmente una capa compacta sobre la película polimérica.

El porcentaje de Ru es similar cuando se utiliza la solución de Ru(III) independientemente del tiempo de inmersión (Figura 4.5). Tremiliosi-Filho [18] ha estudiado el depósito espontáneo de Ru sobre Pt(111) y encontró que el grado de cubrimiento de Ru no alcanza valores altos debido a una importante presencia de óxidos de rutenio en la composición de depósito, lo cual dificulta los procesos de depósito con la consiguiente limitación del crecimiento de los mismos [19].

El depósito de Ru se ve favorecido si los iones Pt(IV) y Ru(III) se encuentran en la misma solución de depósito (Método1) o bien cuando se realiza un depósito previo de Pt (Método 2).

4.2.5. Influencia del contenido de la película de PANI sobre el depósito espontáneo de PtRu. (Electrodos de Nicrom/PANI y Nicrom/PANI-NTC_{lab}).

Se realizaron depósitos de PtRu sobre alambres de Nicrom cubiertos con PANI para completar el análisis de la influencia del sustrato en la morfología y composición

final del depósito obtenido a circuito abierto. Para ello, se utilizó una solución conjunta de iones Pt (IV) y Ru (III) con una $R = 0.5$, con un tiempo de inmersión de 15 minutos (Método 1, sección 4.2.1) y como sustrato metálico de la película polimérica se trabajó con alambres de oro y de nicrom. Se ensayó con PANI obtenida sin y con el agregado de NTC_{lab} , de espesor ca. $0.1\mu\text{m}$.

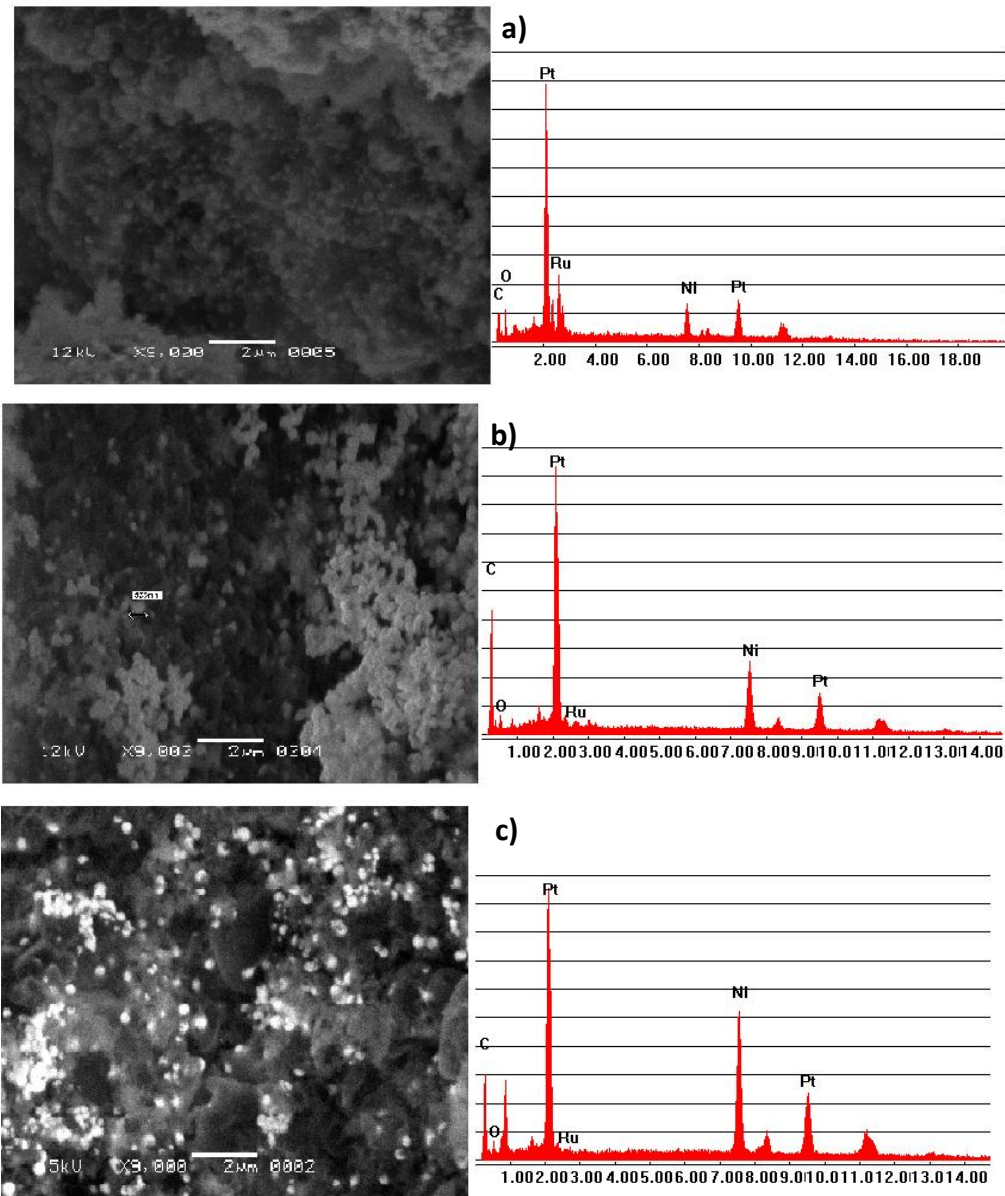


Figura 4.9. Micrografías SEM y espectros EDX de electrodos Ni/PANI- NTC_{lab} /PtRu a) método 1, b) método 2 y c) método 3.

Como muestran los resultados experimentales, no pudieron obtenerse depósitos espontáneos de PtRu sobre las películas poliméricas sintetizadas, con y sin el agregado de NTC_{lab}, sobre alambres de oro. Sin embargo, cuando se trabajó con sustratos no inertes conteniendo Níquel, se obtienen partículas del orden de los 100 nm. Solo hay depósito si el sustrato primario es electroactivo.

Las micrografías SEM y el análisis EDX de diferentes ensayos realizados sobre sustratos de base níquel son mostrados en la figura 4.10. Puede observarse que se logra un depósito de partículas de PtRu utilizando como sustrato alambre de nicrom, independientemente de la composición del polímero. De acuerdo al análisis EDX, los electrodos Nicrom/PANI/PtRu (figura 4.10.a) contienen el 11.81 %W de Pt y 1 %W Ru y los electrodos Nicrom/PANI-NTC_{lab}/PtRu (figura 4.10.b) tienen 18.05 %W Pt y 1.1 %W Ru. Estos resultados apoyan lo previamente observado (figura 4.3), en caso en que el polímero contenga partículas de carbón se obtiene un depósito con mayor cantidad de Pt. Comparando los resultados obtenidos con nicrom, como sustrato primario con los obtenidos con Ni como sustrato primario (figura 4.7.a y 4.8.b), se concluye que cuando los sustratos primarios contienen un mayor contenido de Níquel se obtienen depósitos con mayor cantidad de Pt, de partículas más pequeñas y con una mejor distribución en la matriz tridimensional.

Resumiendo,

-El depósito espontáneo de Pt puede realizarse cuando el sustrato metálico contiene Ni, ya que su disolución es lo que permite el depósito de Pt. Cuando el sustrato es Au, no se observan depósitos de Pt en los intervalos de tiempos estudiados. Se encontró que la cantidad de Pt depositada en los electrodos es directamente proporcional al tiempo de depósito y al contenido de níquel en el sustrato.

-en cuanto a los depósitos de PtRu, se emplearon 3 rutinas de inmersión. En el caso en que se realice el depósito desde la solución conjunta de los iones metálicos (método 1), se encuentra un mayor contenido de Ru que si se utilizan las soluciones de los iones

por separado (métodos 2 y 3), una mejor distribución y menor tamaño de las partículas metálicas.

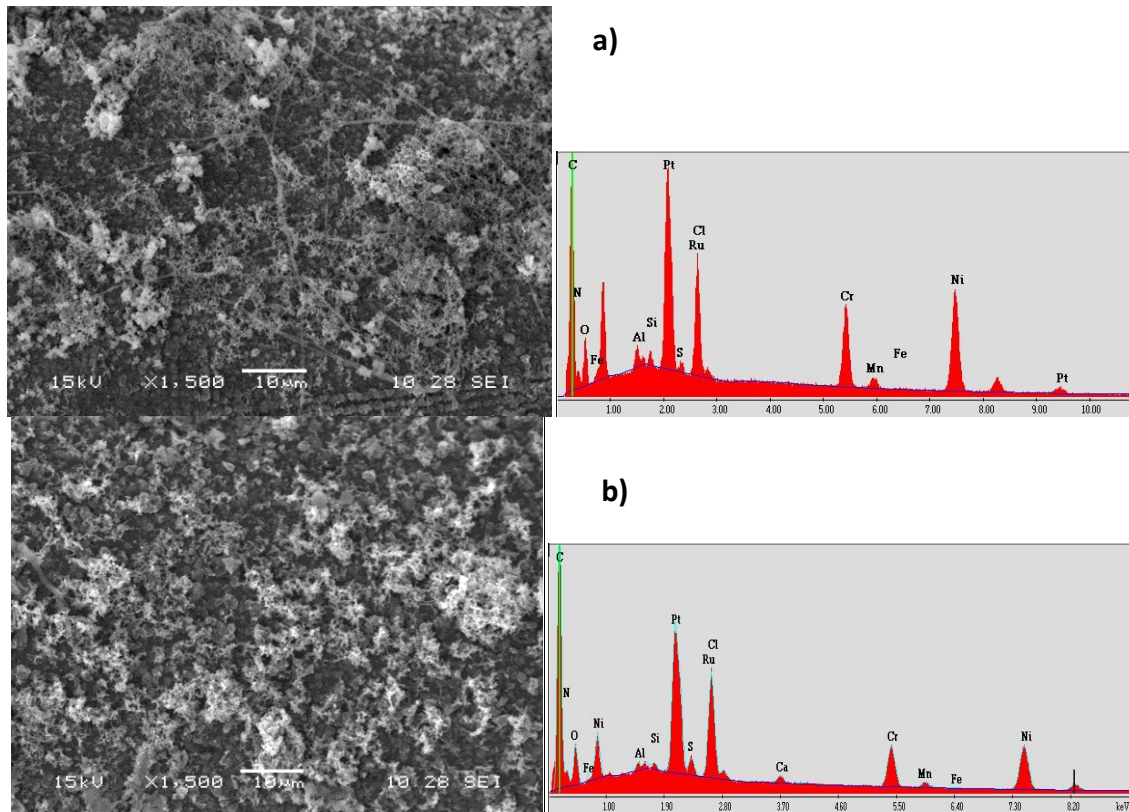


Figura 4.10. Micrografías SEM y análisis EDX de electrodos Nicrom/PANI/PtRu (a) y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/PtRu

-el contenido de Ru en los electrodos cuando se utiliza el método 1 depende de la concentración de iones Ru (III) en la solución de depósito.

Se determinó que un incremento en los tiempos de inmersión en la solución de Ru no incrementa la cantidad de Ru depositada.

-se encuentra que si se utilizan NTC_{lab} en la electropolimerización de la PANI, los depósitos de Pt o PtRu tienen un tamaño de partículas menor, y una mejor distribución superficial que en aquellos electrodos en los que no se incorporan nanotubos de carbono, independientemente del sustrato utilizado.

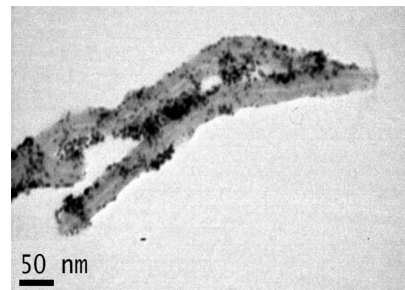
4.3. Bibliografía

1. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu. *Journal of Catalysis* 229 (2005) 176.
2. A. Bonesi, G. Garaventa, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3499.
3. L. Jiang, Z. Zhou, W. Li, W. Zhou, S. Song, H. Li, G. Sun, Q. Xin. *Energy & Fuels* 18 (2004) 866.
4. G. Wu, B-Q. Xu. *Journal of Power Sources* 174 (2007) 148.
5. L. Li, K. Lafdi. *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 202.
6. A. Guha, W. Lu, T. Zawodzinski Jr., D.A. Schiraldi. *Carbon* 45 (2007) 1506.
7. T. Kessler, A.M. Castro Luna. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 825.
8. K. Mallick, M. Witcomb, M. Scurrill. *Platinum Metals Rev.* 51 (2007) 3.
9. G. Wu, L. Li, J-H. Li, B-Q. Xu. *Carbon* 43 (2005) 2579.
10. F-J. Liu, L-M. Huang, T-Ch. Wen, Ch-F. Li, S-L. Huang, A. Gopalan. *Synthetic Metals* 158 (2008) 603.
11. A.M. Castro Luna. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1137.
12. H. Laborde, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 219.
13. S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adz̃ić. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 99.
14. J.P. MacDonald, B. Gualtieri, N. Runga, E. Teliz, C.F. Zinola. *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 7048.
15. W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 13 (1997) 5974
16. S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adz̃ić, *Surf. Science* 474 (2001) L173.
17. M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna, *J. Colloid & Interface Science* 325 (2008) 414–418.

18. V.D. Colle, M. J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 601.

19. H. Kim, I. Moraes, G. Tremiliosi-Filho, R. Haasch, A. Wieckowski, Surf. Sci. 474 (2001) L203.

Capítulo 5. Catalizadores soportados sobre carbón.



Preparación de catalizadores bimetálicos utilizando ácido fórmico como agente reductor. Caracterización.

Preparación de catalizadores por el método del etilenglicol. Caracterización.

Preparación de los electrodos con el material catalítico.

5.1. Preparación de catalizadores bimetálicos

La obtención y uso de “energía limpia” requiere del desarrollo de catalizadores soportados. Las celdas de combustible son dispositivos que transforman la energía química de sus reactivos anódicos y catódicos en energía eléctrica. En estos sistemas se utilizan diferentes combustibles tales como el hidrógeno o moléculas orgánicas pequeñas, mayoritariamente alcoholes, que en sus reacciones en los electrodos liberan gran cantidad de protones y electrones [1,2]. Los compuestos más estudiados para ser oxidados en el ánodo de la celda de combustible son el etanol y el metanol.

La electrooxidación de un alcohol con Pt como catalizador conduce a la formación de especies CO que son las responsables del *envenenamiento* de la superficie catalítica ya que bloquean los sitios activos para la reacción [3-5].

Un modo de evitar ese proceso de adsorción indeseable en los sitios es modificar la estructura de Pt por el agregado de átomos de otros metales [6]. Así se ha trabajado con combinaciones binarias y ternarias con Pt como metal base. Con respecto a los catalizadores bimetálicos, la composición de los mejores catalizadores basados en Pt varía de acuerdo con el alcohol que se desea oxidar, en términos de la naturaleza de los átomos de metales agregados y de relación atómica.

Así, para la reacción de oxidación de metanol, la combinación binaria PtRu (1:1) es considerada la más adecuada [7,8], mientras que en el caso de la oxidación de etanol, los catalizadores de PtSn son la mejor opción [6,9,10].

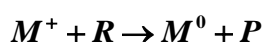
Se han desarrollado diversos métodos de preparación de catalizadores. Los métodos químicos y electroquímicos son los más utilizados para la fabricación de los catalizadores bimetálicos. Entre los métodos químicos se encuentran [11]:

- impregnación-reducción, generalmente a temperatura elevada en atmósfera de hidrógeno [12].

- método del ácido fórmico. Se utiliza este ácido para la reducción de los metales catalizadores; tiene la ventaja de poder realizarse a temperatura ambiente o menores de 100°C [13].

-métodos coloidales, donde se usan diversos agentes reductores, con la adición de agentes surfactantes con el objetivo de evitar aglomeraciones de partículas en las soluciones, como por ejemplo el método de Bönemann, o el método de microemulsiones [14-16].

En forma general, el método de reducción química consiste en la reducción de una sal del metal llamado precursor, mediante un reductor químico. La naturaleza del reductor determina en gran medida la forma, el tamaño y las propiedades eléctricas de las partículas resultantes. La reacción de reducción que tiene lugar sigue el siguiente esquema:



donde R corresponde al agente reductor, y P son los productos extras. Una vez formados los núcleos con átomos del metal, se produce un proceso de crecimiento de nanopartículas [17]. Algunos experimentos respaldados por cálculos teóricos, sugieren que en primer lugar se forman agrupaciones oligoméricas (clusters) que con el tiempo se agregan para dar nanopartículas [18].

Hay que tener en cuenta que los productos de la reducción (el contraión del ión metálico: M^+ ; y la especie resultante de la oxidación de reductor: P) estarán presentes en el medio una vez ocurrida la reacción. Los reductores más comúnmente empleados son el borohidruro sódico, que es un agente fuerte que requiere condiciones rigurosas de control de temperatura para evitar agregación de partículas y citrato de sodio un reductor más débil que actúa a temperaturas mayores demandando un tiempo prolongado para lograr la reducción total de los iones metálicos. Existen otros reductores como la hidracina, la hidroxilamina y el ácido fórmico, que presentan como ventajas: trabajar a temperatura ambiente o bajas temperaturas y lograr la descomposición de los productos de oxidación del agente reductor (P) ya sea a N_2 o CO_2 , los cuales se desprenden en estado gaseoso de la suspensión, desapareciendo del sistema en reacción.

5.1.1. Preparación de catalizadores de Pt o PtSn soportados sobre nanotubos de carbono (Pt/NTC_{lab} y PtSn/NTC_{lab}) utilizando ácido fórmico como agente reductor. Caracterización.

La reducción de precursores metálicos con ácido fórmico ha sido utilizada por Colmati y col. [13] para obtener catalizadores binarios de PtSn sobre Vulcan XC72. La misma metodología de reducción con ácido fórmico se utilizó para el depósito de PtSn sobre NTC_{lab}. La cantidad de precursor de Pt utilizado se determina por la masa de Pt que se desee como carga en el catalizador, y se define como el porcentaje en peso del catalizador formado por Pt y PC (partículas de carbón). En las experiencias realizadas se utilizó una carga del 60% de Pt.

La técnica consiste en:

1) *Preparación de Pt/NTC_{lab}*: Se suspende una determinada cantidad de NTC_{lab} en ácido fórmico, 2 M y se calienta hasta 80°C. Cuando se alcanza esa temperatura se adiciona gota a gota una solución de H₂PtCl₆ en 0.1 M HCl en cantidad necesaria para que la carga metálica sea del 60%, manteniendo la temperatura constante. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y seca en horno a 80°C durante una hora.

2) *Preparación de PtSn/NTC_{lab}*: Se repite el procedimiento indicado en 1) hasta alcanzar los 80° C y entonces se adiciona gota a gota una solución que contiene H₂PtCl₆ y SnCl₂ en 0.1 M HCl. Los precursores son agregados en cantidades necesarias para que la carga metálica total sea del 60%, correspondiendo el 30% a Pt y el 30% a Sn. Se deja enfriar el preparado a temperatura ambiente, se filtra y seca en horno a 80°C durante una hora.

Las muestras fueron caracterizadas mediante TEM. La figura 5.1 muestra las micrografías correspondientes a los catalizadores, Pt/NTC_{lab} y PtSn/NTC_{lab}. Se observa que en las paredes de los NTC_{lab}, se ha formado un depósito de metal catalizador en ambos casos. Para el catalizador bimetálico, se encuentra un mayor depósito de partículas metálicas especialmente en las uniones, plegamientos y bifurcaciones de los nanotubos. Las nanopartículas de catalizador son principalmente esféricas, y tienen un

tamaño aproximado de 6 – 10 nm (según estimaciones realizadas sobre las imágenes TEM mediante el programa ImageJ 1.45b)

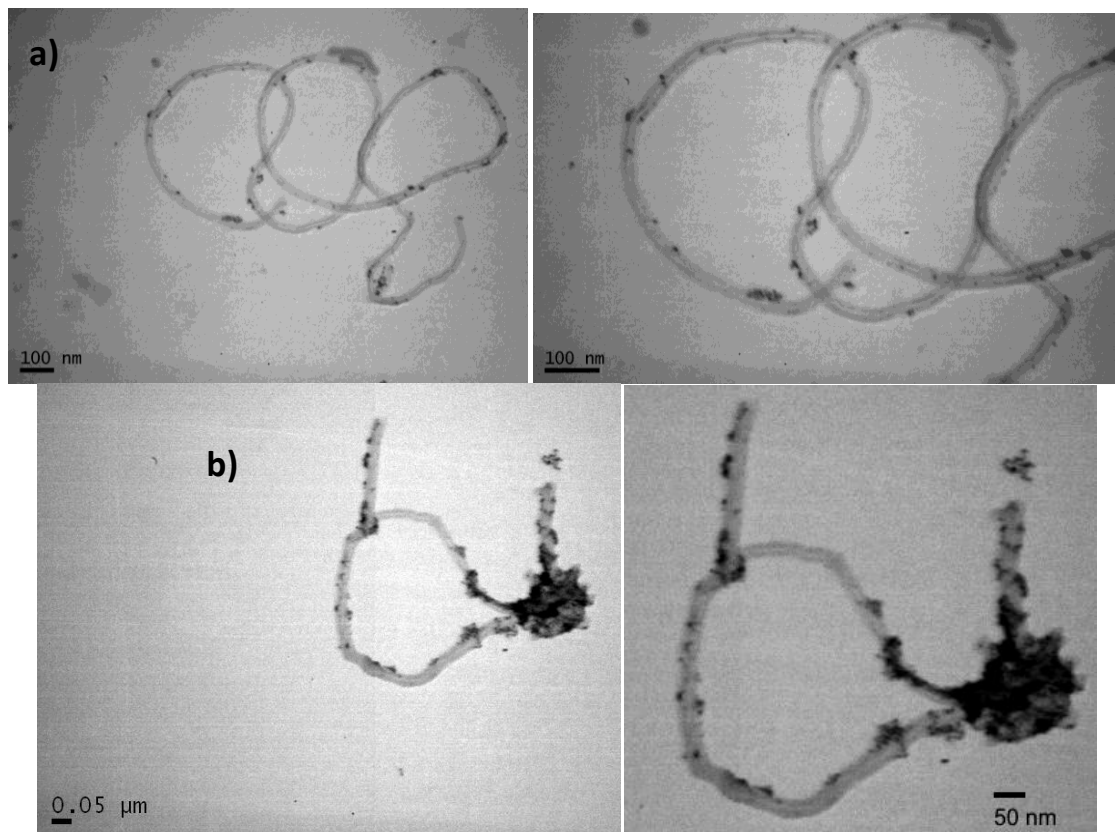


Figura 5.1. Micrografías TEM de los catalizadores a) Pt/NTC_{lab} y b) PtSn/NTC_{lab} (derecha imagen ampliada).

Estos catalizadores fueron utilizados en la construcción de electrodos usados para oxidar CO y metanol. El electrodo consiste de material catalítico dispersado sobre un electrodo disco de carbono vítreo.

5.1.2. Preparación de catalizadores Pt/NTC_{lab}, PtRu/NTC_{lab} y Pt/Vu por el método de etilenglicol. Caracterización.

El método que usa como reductor polialcoholes ha sido utilizado por Chen y Xing [19]. Estos autores agregan polivinilpirrolidona, PVP como agente estabilizador para controlar en forma más eficiente el tamaño de partículas del catalizador metálico. En este trabajo, se desarrollaron catalizadores de PtRu soportados sobre Vulcan y sobre NTC_{lab} utilizando el método modificado, en el que el medio reductor es una solución acuosa de etilenglicol.

- Preparación de catalizadores Pt/PC mediante el método del etilenglicol. La técnica consiste en:

Suspender una determinada cantidad de NTC_{lab} o Vulcan en una solución de etilenglicol y agua (proporción de volumen: 3:1) y agregar una cantidad predeterminada del precursor, en este caso H₂PtCl₆. La suspensión se agita con ultrasonido durante 20 minutos. Posteriormente se mide la cantidad de PVP a utilizar y se agrega a la solución anterior. De acuerdo a datos bibliográficos las proporciones utilizadas de PVP son de 0.3 monómeros por cada átomo de Pt [14]. Se agita la solución con ultrasonido por otros 20 minutos. La reducción de los precursores se logra calentando la solución a 140 °C durante 1 hora en un baño de aceite de siliconas bajo constante agitación magnética. Luego se enfría el sistema a temperatura ambiente y se ajusta el pH a 8. Finalmente se filtra la solución obtenida, se lava repetidas veces y por último se seca el catalizador Pt/PC en una estufa de vacío durante 12 horas.

- Con la misma metodología se prepararon catalizadores PtRu/NTC_{lab}: Se suspende una determinada cantidad de NTC_{lab} en una solución de etilenglicol y agua (proporción de volumen: 3:1) y se agrega una cantidad predeterminada de los precursores de Pt y Ru, en este caso H₂PtCl₆ y RuCl₃ respectivamente. En las experiencias realizadas se utilizó una carga metálica total del 60%, correspondiendo el 30% a Pt y el restante 30% a Ru. Se lleva a ultrasonido el dispersado durante 20 minutos. Posteriormente se mide la cantidad de PVP a

utilizar y se agrega a la solución anterior. Se agita con ultrasonido durante otros 20 minutos. Se calienta la solución a 140 °C durante 1 hora en un baño de aceite de siliconas bajo constante agitación magnética. Posteriormente se enfría a 80 °C y se ajusta el pH a 8. Se prepara una solución de NaHB_4 0.2 M y se comienza a agregar gota a gota a la solución anterior, bajo agitación magnética. Una vez que toda la solución de NaHB_4 fue adicionada, se mantiene la solución a 80°C durante 1 hora. Finalmente se filtra la solución obtenida, se lava repetidas veces y por último se seca el catalizador PtRu/PC en una estufa de vacío durante 12 horas.

La adición de NaHB_4 se utilizó para lograr la reducción del Ru(III), debido a que es un agente con mayor poder reductor e induce la formación de un mayor número de puntos de nucleación de átomos del metal. Existen datos termodinámicos publicados por Larcher y Patrice [19] con respecto a la reducción de óxidos de rutenio a través del método de polioles sin el agregado de otro reductor adicional, que indican que es poco probable que exista la reducción de Ru, aunque a veces se encuentra una reducción parcial.

Estos catalizadores fueron utilizados para realizar las medidas electroquímicas de las reacciones electrocatalíticas de interés en esta tesis, en las cuales el electrodo de trabajo consta de un dispersado de los catalizadores descritos sobre un electrodo de carbono vítreo.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante SEM, EDX y TEM. La figura 5.2 muestra las micrografías SEM, TEM y el análisis EDX correspondiente al catalizador Pt/Vu preparado por el método del etilenglicol. Del análisis de composición EDX se obtiene una carga de 36.14 %W Pt (Figura 5.2.a). De acuerdo a las micrografías SEM, puede observarse la existencia de depósito de Pt sobre el carbón (Figura 5.2.b). Para obtener mayor información acerca del tamaño y dispersión de las partículas metálicas sobre el Vulcan, se analizaron las muestras por TEM (Figura 5.2.c y d). De estas

micrografías, se concluye que las nanopartículas de Pt presentan una buena distribución sobre el negro de carbón, con tamaños del orden de los 3-6 nm.

La Figura 5.3 muestra las micrografías SEM, TEM y el análisis EDX correspondiente al catalizador $\text{NTC}_{\text{lab}}/\text{Pt}$ preparado por el método del etilenglicol. Del análisis de composición EDX se obtiene una carga de 44.13 %W Pt (Figura 5.3.a). En las micrografías SEM puede distinguirse un depósito de Pt, pero no puede determinarse ni el tamaño ni la dispersión de las partículas metálicas (Figura 5.3.b). Para obtener dicha información se observaron las muestras por TEM (Figura 5.3.c y d). En estas micrografías, las nanopartículas de Pt pueden ser reconocidas claramente sobre las paredes de los nanotubos con una dispersión regular; se observan además algunos depósitos masivos de catalizador sobre algunas zonas de los mismos. Mediante el programa de análisis de imagen (ImageJ 1.45b) se obtienen tamaños de partículas del orden de los 2-8 nm.

La Figura 5.4 muestra las micrografías SEM, TEM y el análisis EDX correspondiente al catalizador $\text{PtRu}/\text{NTC}_{\text{lab}}$ preparado por el método del etilenglicol modificado. Del análisis de composición EDX se obtiene una composición de 29.19 %W para el Pt y 6.09 %W Ru (Figura 5.4.a). De acuerdo a las micrografías SEM, se forma un depósito irregular de los catalizadores (Figura 5.4.b). Por observaciones TEM (Figuras 5.4. c y d), se determinaron nanopartículas de PtRu con una muy buena dispersión sobre las paredes de los nanotubos, con tamaño de partículas del orden de los nanómetros, entre 2-6 nm.

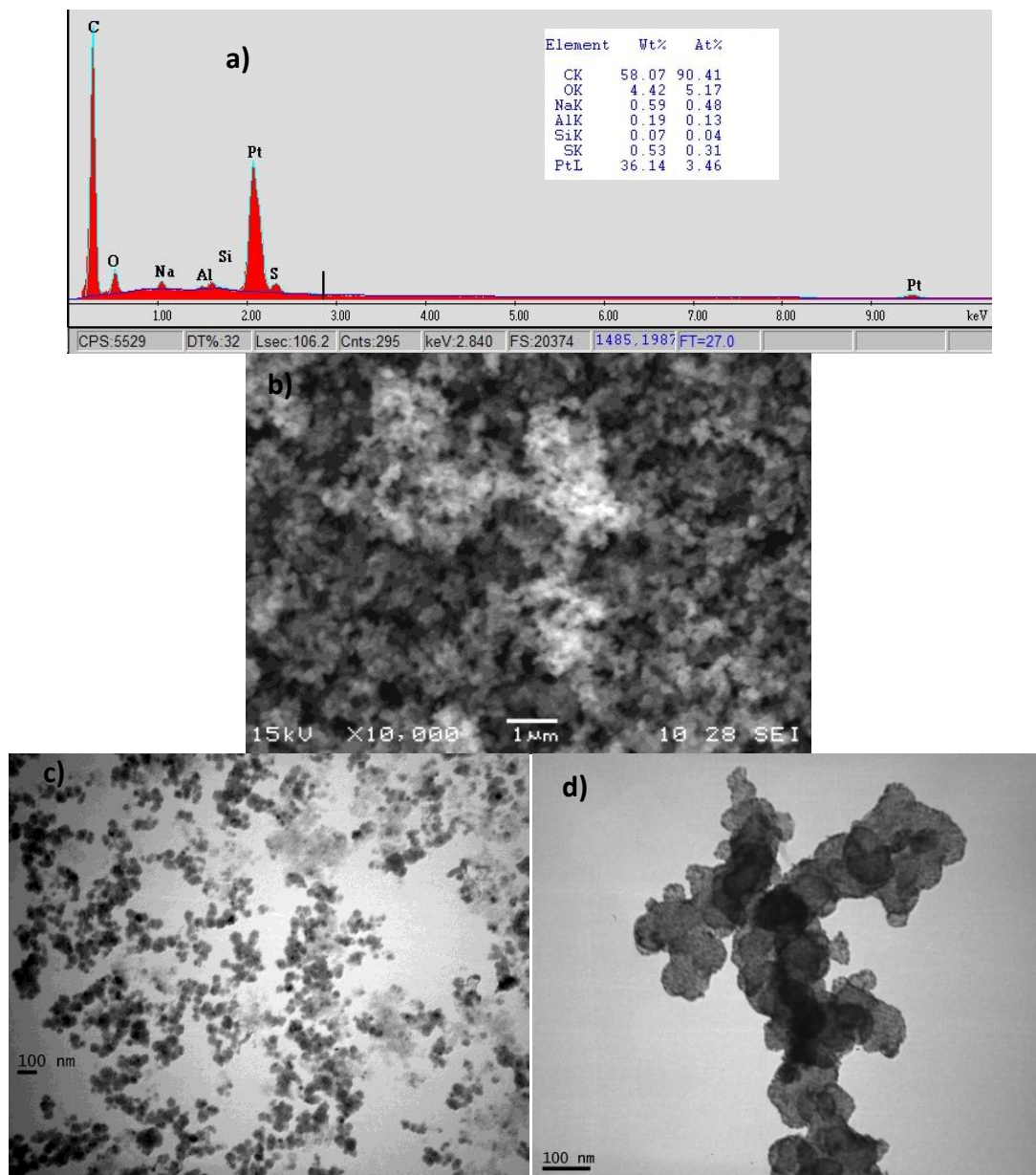


Figura 5.2. a) Análisis de composición EDX de Pt/Vu. b) Micrografía SEM. c) y d) micrografías TEM.

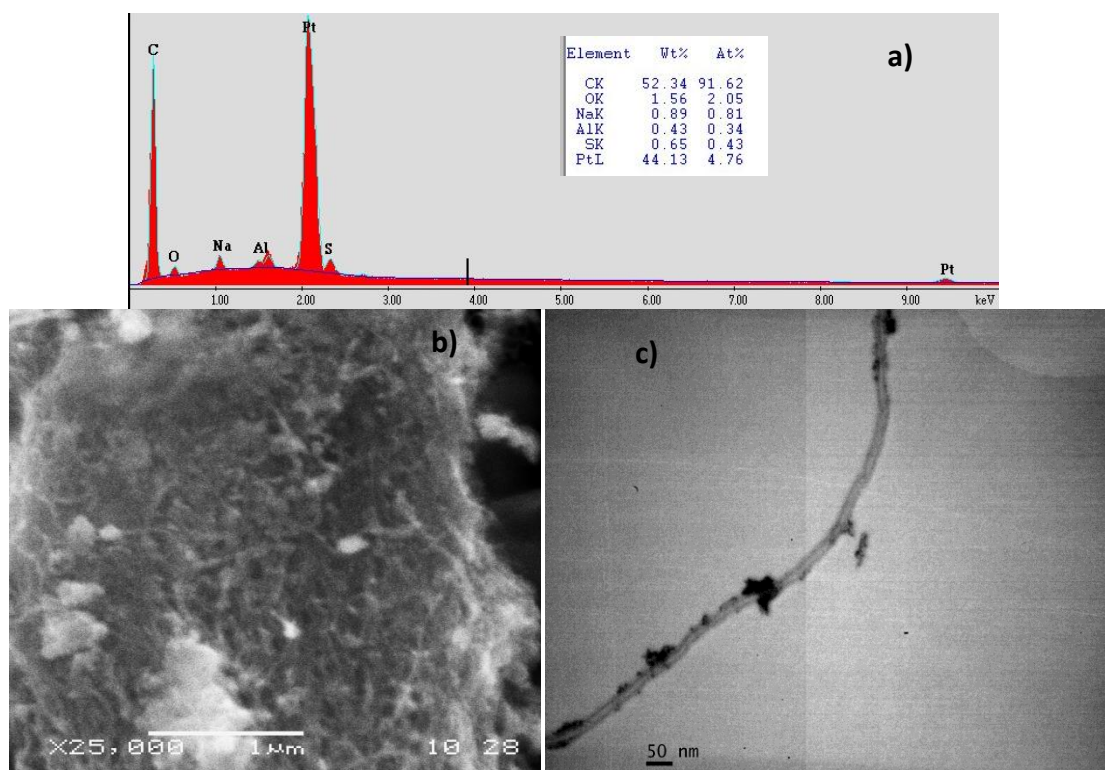


Figura 5.3. a) Análisis de composición EDX de Pt/NTC_{lab}. b) Micrografía SEM. c) Micrografía TEM.

En cuanto a dispersión y tamaños de partículas se encuentra que, tanto para el soporte Vulcan como para los NTC_{lab}, se obtiene una buena dispersión de los catalizadores metálicos y el tamaño de partículas oscila en el intervalo de 2 - 8 nm.

5.2. Preparación de los electrodos con el material catalítico.

Estos catalizadores fueron utilizados para realizar las medidas electroquímicas para la reacción de electrooxidación de monóxido de carbono en celdas de tres electrodos en las cuales el electrodo de trabajo consta de un dispersado de los catalizadores caracterizados anteriormente, sobre un electrodo de carbono vítreo de 0.071 cm² de área geométrica.

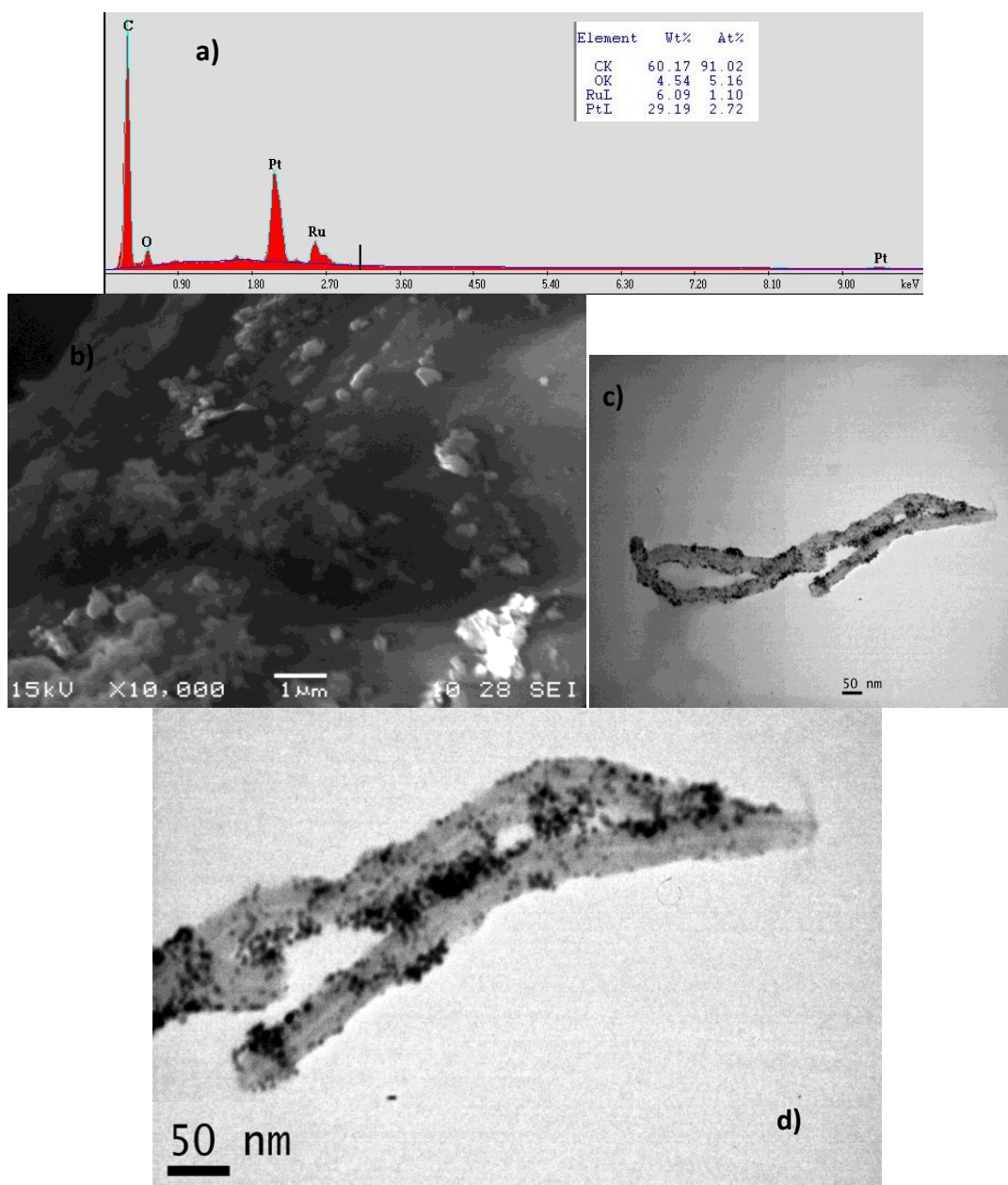


Figura 5.4. a). Análisis de composición EDX de PtRu/NTC_{lab}. b) Micrografía SEM. c) Micrografía TEM. d) Ampliación de micrografía (c).

El dispersado se prepara mediante la incorporación en agua del catalizador de manera tal que la carga metálica sea de $28 \mu\text{g Pt cm}^{-2}$. Se lleva esta dispersión a ultrasonido durante 20 minutos, y se colocan $12 \mu\text{l}$ del mismo sobre el electrodo de

carbón vítreo. Así, se cubre el electrodo y se deja secar el preparado a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionan 84 μl de una solución de Nafion al 5%, cubriendo cuidadosamente el catalizador, se deja secar el conjunto a temperatura ambiente y se procede a la realización de los ensayos electroquímicos [20].

Previo a la incorporación de las partículas de carbón con el material catalítico sobre el electrodo de trabajo, el disco de carbón vítreo base se limpia escrupulosamente mediante la aplicación de sucesivos pulidos mecánicos con lijas de grano cada vez más fino, y posteriores pulidos con alúmina sobre paños. Después de cada uno de los pulidos con lija o con alúmina, se lavó el electrodo cuidadosamente con abundante agua a efectos de evitar contaminaciones.

5.3. Bibliografía

1. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. L'eger, J. Power Sources 105 (2002) 283.
2. D. Cao, S.H. Bergens, J. Power Sources 124 (2003) 12.
3. J.M. Pérez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 262 (1989) 251.
4. T. Iwasita, E. Pastor, Electrochim. Acta 39 (1994) 531.
5. H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.-M. L'eger, C. Lamy, R.O. Lezna, Electrochim. Acta 39 (1994) 407.
6. C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. L'eger, Electrochim. Acta 49 (2004) 3901.
7. A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. L'eger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 41.
8. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Electrochem. Commun. 1 (1999) 1.
9. F. Delime, J.-M. L'eger, C. Lamy, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 1249.
10. P.E. Tsiakaras, J. Power Sources 171 (2007) 107.
11. C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.-M. L'eger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, Electrochim. Acta 53 (2008) 6865.
12. K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee, J. Power Sources 75 (1998) 230.
13. F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, Electrochim. Acta. 50 (2005) 5496-5503.
14. M. Chen, Y. Xing, Langmuir 21 (2005) 9334.
15. L. Dubau, C. Coutanceau, J.-M. L'eger, C. Lamy, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 419.
16. H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, J. Mol. Catal. 86 (1994) 129.

17. S. Sánchez-Cortes, *Opt. Pur. y Apl.* 37 (2004) 33.
18. A. Henglein, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* 99 (1995) 903.
19. D. Larcher, R. Patrice, *Journal of Solid State Chemistry* 154 (2000) 405.
20. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134.

Capítulo 6.

Estudio de la

adsorción y electrooxidación de CO sobre los electrodos desarrollados.



Electrooxidación de CO sobre electrodos poliméricos compuestos y electrodos soportados.

Determinación de sensibilidad de materiales a los cambios de concentración de CO.

6.1. Electrooxidación de CO sobre electrodos poliméricos compuestos.

Se estudió la oxidación de CO adsorbido, para lo que se realiza un barrido de potencial que oxide el adsorbato realizando el *stripping* de CO (Sección 2.1.1). El procedimiento experimental consiste en:

1. Saturar una solución H_2SO_4 0.5 M con CO por burbujeo.
2. Adsorber CO sobre el electrodo catalítico a potencial controlado, $E = 0.05$ V, durante 20 min.
3. Desplazar el CO de la solución burbujeando N_2 durante 15 minutos.
4. Oxidar el CO adsorbido realizando barridos de potencial a una velocidad de 0.01 V s^{-1} y registrar los primeros ciclos voltamperométricos entre 0.0 y 1.0 V.

Se utilizaron como electrodos de trabajo los polímeros compuestos modificados con Pt o PtRu.

6.1.1. Influencia del agregado de diferentes partículas de carbón (Electrodos de Nicrom/PANI-PC/Pt)

En la figura 6.1 se presentan las respuestas voltamperométricas de la oxidación de CO adsorbido, stripping, utilizando diferentes electrodos compuestos Nicrom/PANI-PC/Pt (en todos los electrodos se ha depositado Pt, con 10 minutos como tiempo de inmersión en la solución del precursor catalítico). Se observa que el potencial de pico de oxidación de CO muestra desplazamientos según las partículas de carbón incorporadas al polímero. Cuando las partículas de carbón son Vulcan o carbón activado el potencial de pico es ca. 0.80 V. Si se trata de grafito o nanotubos de carbono comerciales NTC, el potencial del pico de oxidación de CO adsorbido es ca. 0.74 V, mientras que si las partículas de carbón son NTC_{lab} , se obtiene un potencial de ca. 0.71 V. Se puede vincular el mejor comportamiento del electrodo compuesto con NTC_{lab} para la oxidación de CO con la distribución y tamaño de partículas del

catalizador logrados en este electrodo en comparación con los electrodos compuestos con otras partículas de carbón incorporadas [1, 2].

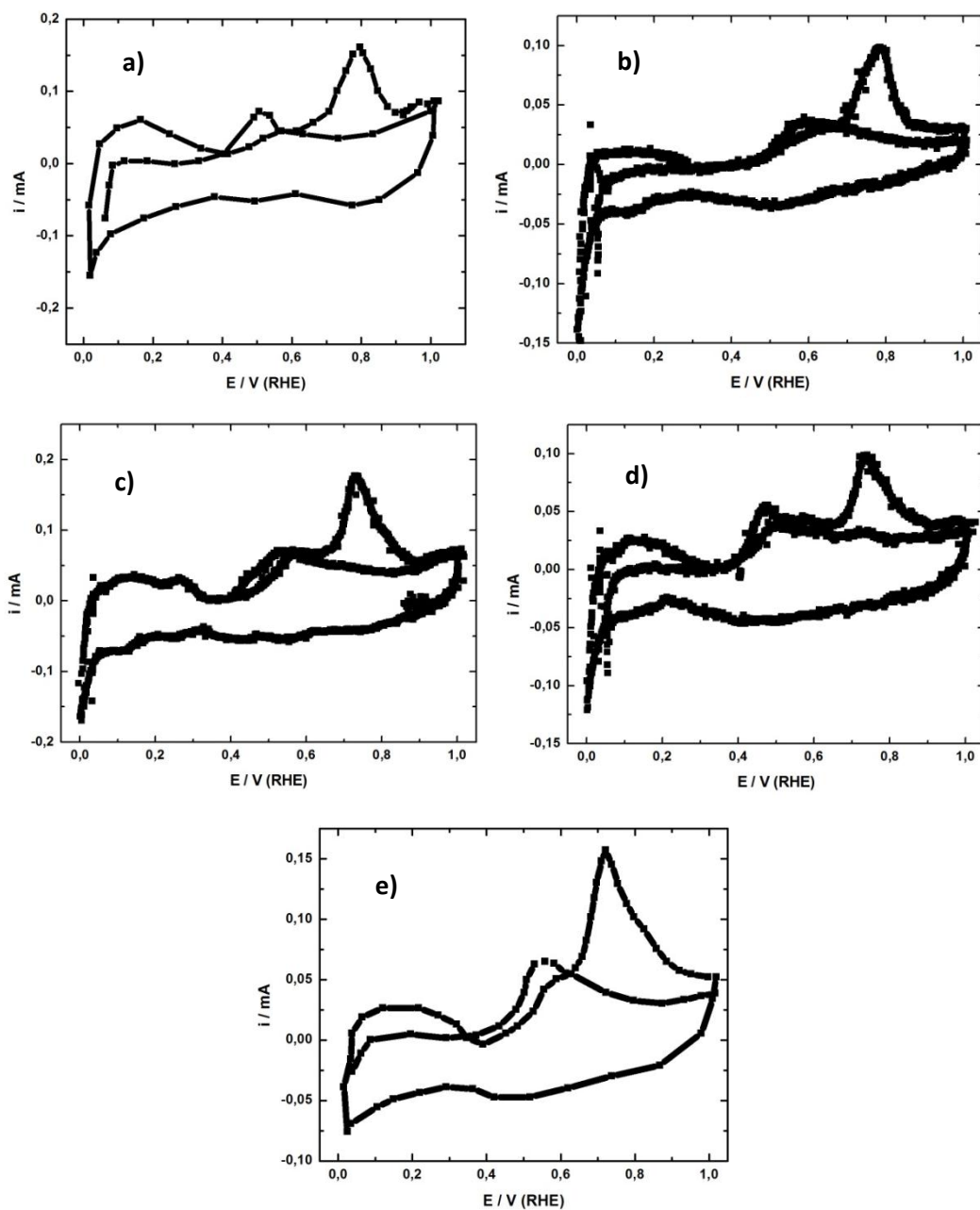


Figura 6.1. Stripping de CO para electrodos poliméricos compuestos Nicrom/PANI-PC/Pt. a) Vulcan, b) carbón activado, c) nanotubos de carbono, d) grafito y e) NTC_{lab}.

6.1.2. Influencia del tiempo de depósito del catalizador, Pt. (Electrodos de Nicrom/PANI/Pt y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt)

Los electrodos desarrollados a partir de Nicrom como sustrato primario, con el crecimiento de PANI y PANI/NTC_{lab} y el depósito espontáneo de Pt a tiempos variables de inmersión fueron utilizados para estudiar la oxidación de CO. Estos electrodos fueron caracterizados adecuadamente por SEM y EDX (Sección 4.2.2).

Con los electrodos de polímero compuesto y agregados de Pt luego de tiempos de inmersión de 5, 20 y 30 minutos se ha realizado la experiencia de adsorción de CO y stripping del mismo, y se muestran los voltamperogramas en la Figura 6.2.

Cuando el polímero es PANI, y el catalizador está dispersado en el polímero, en el primer ciclo anódico se diferencia el pico de oxidación de PANI y el de oxidación de CO adsorbido. Para los electrodos compuestos con el agregado de NTC_{lab} a la matriz polimérica, el pico de oxidación de PANI no se observa excepto cuando la cantidad de Pt depositada es baja, correspondiendo a tiempos de inmersión pequeños.

Para tiempos de inmersión de 5, 20 y 30 minutos se observa un desplazamiento de ca. 100 mV en los picos de oxidación de CO cuando el polímero está modificado con NTC_{lab} (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Potenciales de pico de oxidación de CO para diferentes electrodos poliméricos.

Tiempo de inmersión/min	E_{CO} / V <i>Nicrom/PANI/Pt</i>	E_{CO} / V <i>Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt</i>
5	0.83	0.76
20	0.88	0.77
30	0.85	0.77

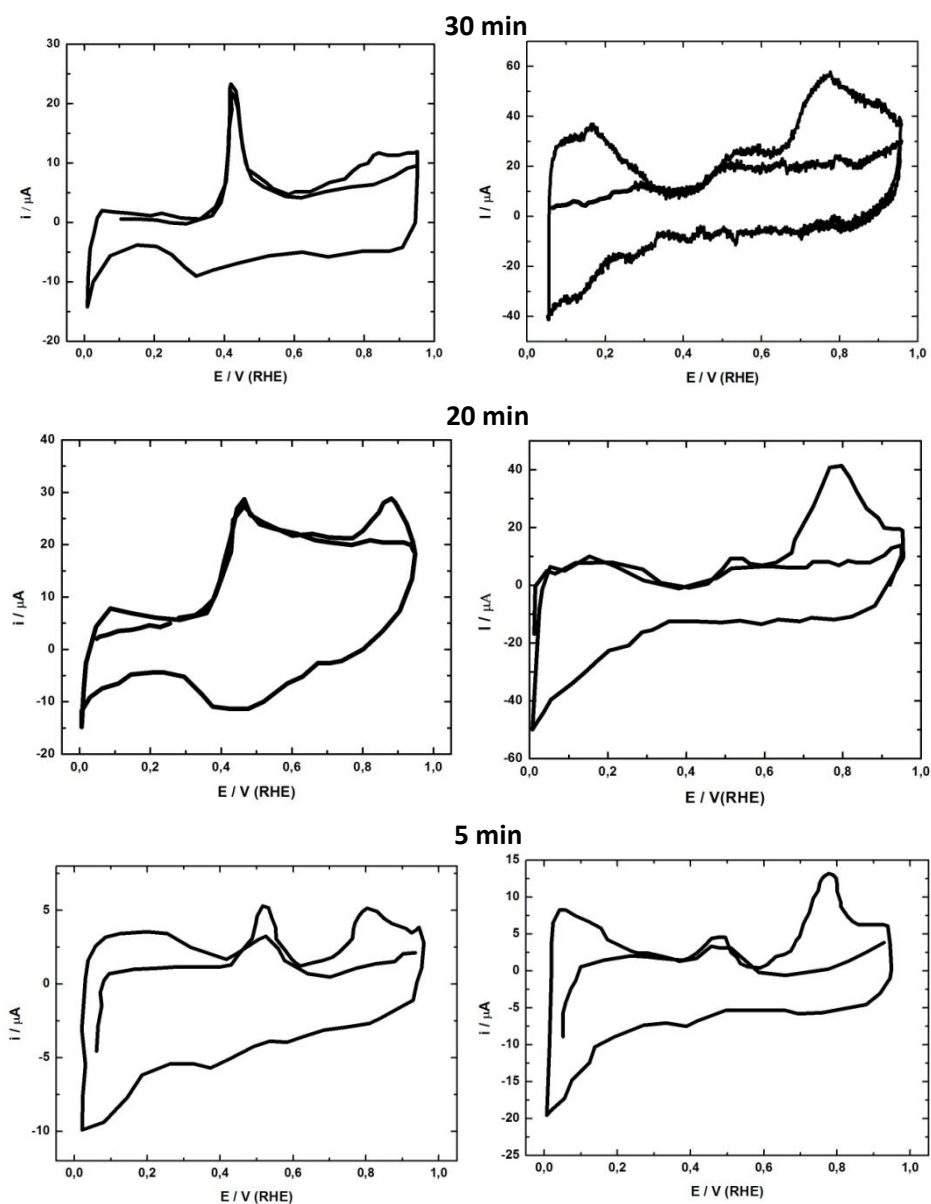


Figura 6.2. Stripping de CO para electrodos Nicrom/PANI/Pt (columna izquierda) y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt (columna derecha) a diferentes tiempos de depósito a circuito abierto.

6.1.3. Influencia del agregado de un co-catalizador: Ru. (Depósito espontáneo de Pt-Ru sobre Ni/PANI-NTC_{lab})

Se usaron películas poliméricas compuestas, de 0.5 micrones de espesor, con el agregado de NTC_{lab}, y se tomó un tiempo total de inmersión de 15 minutos.

Se distinguen las diferentes rutinas aplicadas para lograr el depósito de PtRu.

- ♦ *Método 1:* inmersión en la solución conjunta de iones Pt (IV) y Ru (III)
- ♦ *Método 2:* inmersión primero en solución de Pt (IV) y posteriormente en solución de Ru(III).
- ♦ *Método 3:* inmersión primero en soluciones de Ru (III) y luego en Pt (IV).

El voltamperograma de stripping de CO adsorbido se presenta en la Figura 6.3. El potencial de pico de CO se encuentra en la región de potencial entre 0.50 y 0.75 V para los diferentes electrodos Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu, preparados por las tres rutinas mencionadas. En estas experiencias el sustrato primario es Ni.

Con el electrodo de trabajo que resulta luego de aplicar el Método 1, se realiza la experiencia de stripping de CO. Se observa en el voltograma que, además del pico característico de la transformación de leucoemeraldina en emeraldina a ca 0.4 V, aparece otro pico correspondiente al stripping de CO en 0.60 V.

Analizando los voltamperogramas de stripping de CO para los electrodos obtenidos aplicando los Métodos 2 y 3, se encuentran dos picos de oxidación diferenciados, en ca. 0,50 V y 0,70 V, atribuibles a CO adsorbido en sitios diferentes de Ru y de Pt, respectivamente. Para el Método 3, el CO es adsorbido y oxidado preferencialmente en sitios de Pt, pudiéndose observar una contribución en la oxidación sobre sitios atribuidos a Ru. Cuando se utiliza el Método 2, los electrodos presentan un contenido de Ru levemente mayor que cuando se aplican las otras rutinas de depósito (Figura 4.9). En este caso, en los voltamperogramas se observan dos picos de oxidación de CO, en los cuales la mayor contribución es atribuida a Ru, correspondiente al pico en ca. 0.50 V. De esta manera a través de la contribución de los diferentes sitios de oxidación detectados en la voltamperometría de stripping pudo establecerse que la reacción electrooxidación de CO depende de la rutina de depósito espontáneo de partículas PtRu utilizada.

El comportamiento observado descrito podría explicarse considerando algunos resultados FTIR que se informan sobre la detección de una sola forma de vibración

para CO adsorbido sobre superficies de PtRu y dos formas para electrodos que corresponden a depósitos de Pt sobre Ru [2]. Este hecho es argumentado mediante la existencia de diferentes interacciones electrónicas entre el Pt y el Ru según se trate de un depósito ó de una aleación [3]. También se postularon modelos en los que se relaciona la adsorción débil de CO con una transferencia de electrones d desde el Pt al Ru [4]. En nuestro caso, la aparición del prepico a ca. 0.50 V durante la desorción oxidativa de CO puede atribuirse a la diferenciación de sitios de adsorción relacionados con la morfología y contenido energético de las partículas catalíticas.

El tamaño de partículas y la dispersión lograda sobre el sustrato polimérico compuesto han sido también señalados como partícipes en la aparición de picos múltiples tanto en los voltamperogramas de oxidación como en las respuestas cronoamperométricas [5]. Similares resultados fueron obtenidos por Wieckowski y colaboradores [6], en sus estudios de depósito espontáneo de Ru sobre superficies de Pt (1 1 1). Estos autores encontraron que el stripping de CO_{ads} sobre estos electrodos presenta un desdoblamiento del pico en 0.56 V y 0.68 V. Estos picos fueron atribuidos a sitios de oxidación diferenciados, de Ru o de Pt, para bajos cubrimientos de Ru; sin embargo, cuando aumenta la cobertura de Ru este desdoblamiento desaparece.

El uso de un sustrato primario no inerte como el Níquel puede contribuir a la adsorción y oxidación de CO, mostrando la voltamperometría un pico en ca. 0.55 V [7]. Cabe mencionar que cuando se utiliza como sustrato primario nicrom, este comportamiento no aparece, debido a que la disolución de Níquel de la aleación NiCr utilizada durante la síntesis de PANI es menor, por lo que existen menos partículas de Ni atrapadas en la matriz polimérica.

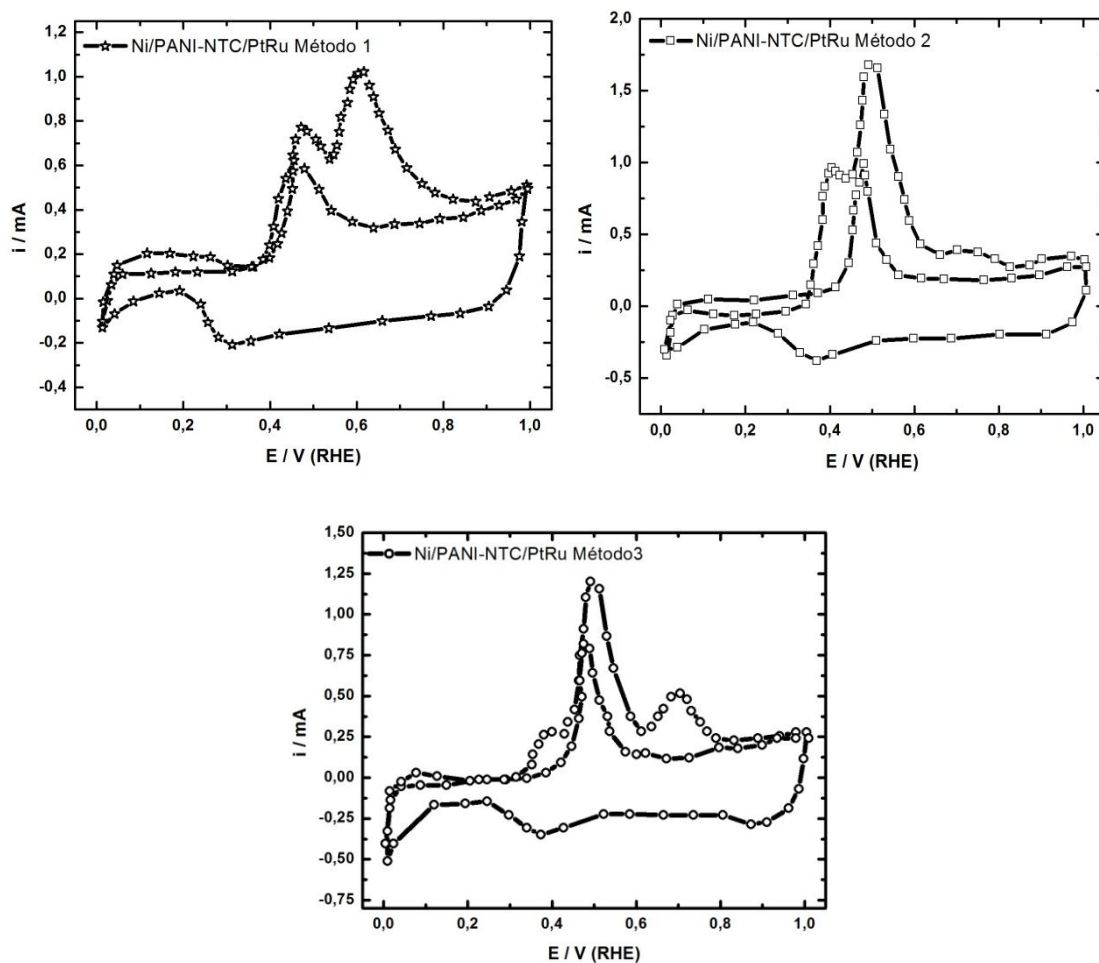


Figura 6.3. Voltamperometría de *stripping* de CO sobre las superficies electrónicas de los depósitos Pt-Ru según las tres rutinas ensayadas, en 0.5 M H₂SO₄, 0.01 V s⁻¹.

6.1.4. Influencia del sustrato primario cuando el catalizador es PtRu. (Depósito espontáneo de PtRu sobre Nicrom/PANI y Nicrom/PANI-NTC_{lab})

El estudio de oxidación de CO se realizó también para los catalizadores de PtRu sobre películas poliméricas desarrolladas sobre una aleación que contiene menor contenido de Ni, Nicrom, como sustrato primario. Así, los resultados obtenidos para el depósito de PtRu sobre electrodos poliméricos compuestos cuando se utiliza como sustrato primario Níquel, descritos en el apartado anterior, son complementados con éstos, analizando las diferencias no sólo con respecto al sustrato primario sino a la composición de la película polimérica, con nanotubos de carbono o sin su presencia. Se

eligió un tiempo de depósito de PtRu de 15 minutos, desde una solución conjunta de iones Pt(IV) y Ru(III). Se registran los voltamperogramas de stripping de CO bajo las mismas condiciones experimentales que en los apartados anteriores.

En la Figura 6.4. se muestran las respuestas de stripping de CO para electrodos de Nicrom/PANI/PtRu y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/PtRu. Con ambos electrodos, se observa un único pico de stripping de CO en ca. 0.70 V para el primer caso y en ca. 0.65 V para el segundo caso (Figura 6.4. a y b, respectivamente). El contenido de Ru evaluado a través de EDX es similar para los dos tipos de catalizadores mientras que el porcentaje de Pt es mayor en el caso que el electrodo presente NTC_{lab} incorporados a la matriz polimérica. Nuevamente se evidencia el efecto de las partículas de carbón incorporadas. Las diferencias morfológicas y de distribución del catalizador han sido indicadas en la bibliografía como las responsables de los cambios en el potencial de pico anódico encontrados [4,5].

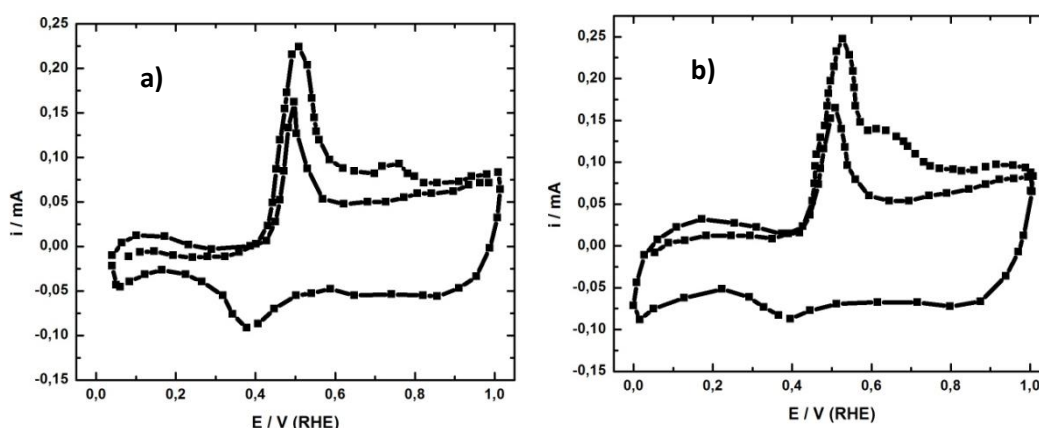


Figura 6.4. Stripping de CO adsorbido sobre electrodos de a) Nicrom/PANI/PtRu y b) Nicrom/PANI-NTC_{lab}/PtRu.

6.1.5. Influencia del tipo de catalizador Pt o Ru sobre Ni/PANI-NTC_{lab}.

Según los resultados obtenidos, se estableció que el depósito espontáneo de PtRu desde una solución conjunta de iones Pt(IV) y Ru(III) sobre polímeros compuestos

da lugar a un desplazamiento del pico de stripping de CO hacia potenciales menores que aquellos que sólo tienen Pt o que no contienen nanotubos de carbono en la matriz polimérica.

En el capítulo 4 se analizaron los depósitos espontáneos de Pt o Ru sobre electrodos en los que el sustrato metálico es Ni y la matriz polimérica contiene nanotubos de carbono, y se determinó que si solo se deposita Ru no existían diferencias significativas en el contenido de Ru a tiempos de inmersión entre 15 a 90 minutos de depósito. Es posible que el Ru esté oxidado ya en la solución del precursor, puesto que es fácilmente convertible en óxidos e hidróxidos estables, de valencia mayor a 3 que no son fácilmente reducibles [8]. En la Figura 6.5, se presentan los registros de stripping de CO adsorbido para los electrodos compuestos PANI/NTC_{lab}/Pt y PANI-NTC_{lab}/Ru, ambos usando un tiempo de inmersión total de 15 minutos. Cuando el catalizador es Pt, se observa el pico de transformación de la PANI en ca. 04 V y un pico de oxidación de CO en ca. 0.72 V. Cuando se intenta decorar con Ru, se observa un hombro en ca. 0.54 V, atribuible a una probable disolución de Ni, además del pico característico de PANI en ca. 0.45 V.

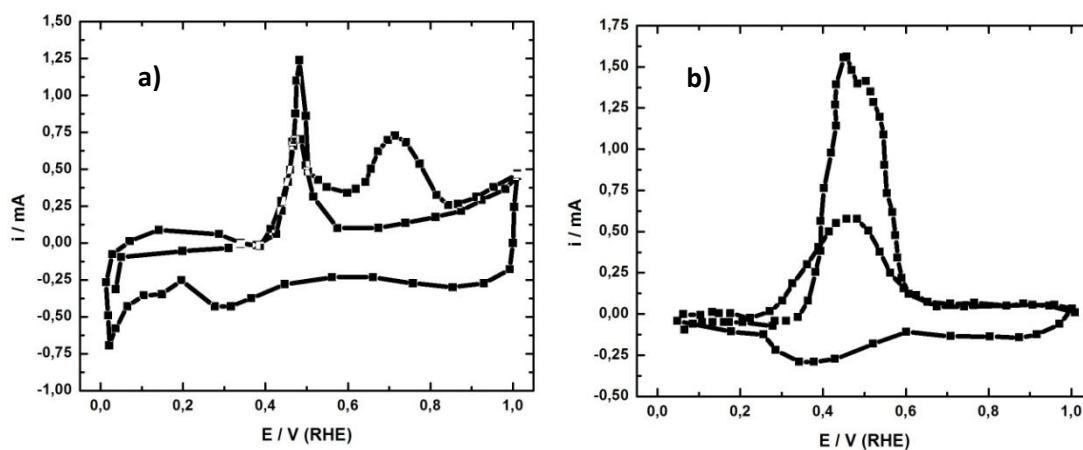


Figura 6.5. Stripping de CO adsorbido sobre electrodos de a) Ni/PANI-NTC/Ru y b) Ni/PANI-NTC/Pt. Tiempo de inmersión 15 minutos.

6.2. Electrooxidación de CO sobre electrodos soportados.

La electrooxidación de CO se realizó mediante experiencias de *stripping* de CO, descritas en la sección 6.1. Se adsorbió CO desde una solución 0.5M H₂SO₄ a un potencial de 0.05 V durante 15 minutos; posteriormente, se desalojó el CO mediante burbujeo de N₂ en la solución, y se registraron el primero y el segundo ciclos completos de barrido de potencial. Los barridos de potencial cuando el catalizador es PtRu o PtSn se extienden solo hasta 0.9 V.

El electrodo de trabajo fue un disco de carbono vítreo de 0.071 cm² de área geométrica cubierto de una película de catalizador que se agregó como una suspensión acuosa con una micropipeta. La dispersión acuosa del catalizador había sido sometida a ultrasonido durante 20 minutos; y de esa suspensión se colocó la cantidad medida con micropipeta sobre el electrodo de carbono vítreo, se dejó secar a temperatura ambiente y se cubrió con una microcantidad de solución de Nafion, dejando secar todo el conjunto a temperatura ambiente.

6.2.1. Catalizadores NTC-Pt y NTC-PtSn preparados por el método del ácido fórmico.

Los catalizadores sintetizados por el método del ácido fórmico (Sección 51.1.) fueron utilizados para estudiar la reacción de electrooxidación de CO mediante *stripping*. De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de los mismos, los catalizadores sintetizados por este método presentan un tamaño de partícula de alrededor de ca. 8 nm.

En la Figura 6.6 se observan notables diferencias entre los *stripping* de CO adsorbido. Los catalizadores de Pt presentan un único pico de oxidación de CO en ca. 0.65 V. Cuando se utiliza PtSn, se observan dos picos de oxidación, uno en 0.45 V y otro en 0.62 V. Similares resultados fueron obtenidos por Morimoto y Yeager [9], que consideran que el agregado de Sn contribuye a oxidar a las especies CO_{ads} adsorbidas a 2 sitios de Pt, mientras que la oxidación de CO_{ads} en un solo sitio de Pt no es afectada. Colmati y colaboradores [10] han sintetizado catalizadores de PtSn sobre Vulcan

aplicando el método del ácido fórmico, obteniendo un único pico de stripping de CO en ca. 0.75 V cuando el catalizador es Pt/C y cuando el catalizador es PtSn/C el stripping de CO se presenta como un pico con menor intensidad de corriente en 0.65 V. En este caso, los autores postulan que la incorporación de Sn podría actuar de dos formas diferentes. Por una parte, permitiendo la adsorción de especies OH a potenciales más negativos que en Pt (*mecanismo bifuncional*) y/o modificando la estructura electrónica de la capa d del Pt provocando un debilitamiento de la unión CO-Pt. En estos casos, la oxidación de los CO_{ads} débilmente enlazados debe realizarse a potenciales menores (especies CO_{ads} puente).

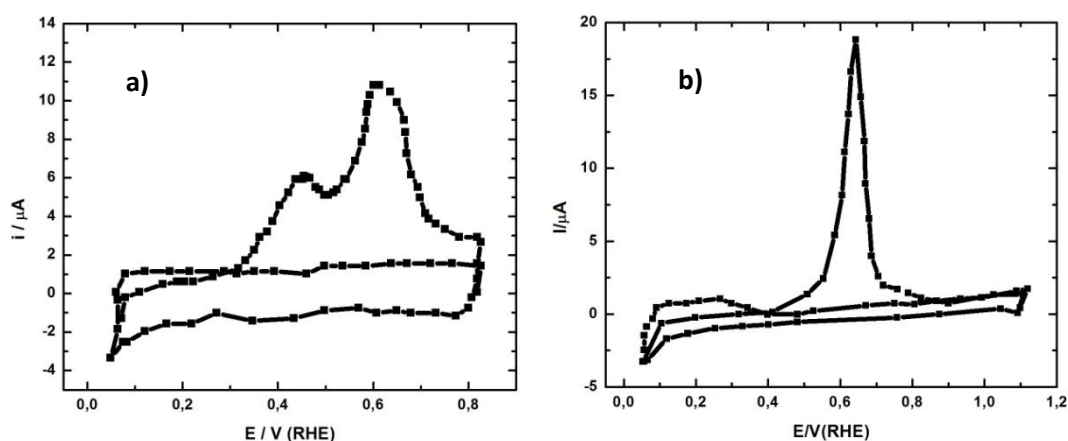


Figura 6.6. Stripping de CO adsorbido sobre electrodos de a) Pt/NTC_{lab} y b) PtSn/NTC_{lab}.

6.2.2. Catalizadores Pt/NTC_{lab}, PtRu/NTC_{lab} y Pt/Vulcan por el método del etilenglicol modificado.

Se realizaron, experiencias de stripping de CO con los catalizadores preparados mediante el método del etilenglicol modificado. Las condiciones experimentales fueron previamente descritas en este capítulo (Sección 6.1).

En la Figura 6.7 se presentan los resultados obtenidos para los materiales catalíticos sintetizados: Pt/NTC_{lab}, Pt/Vulcan y PtRu/NTC_{lab}. Cuando se emplea Vulcan, como soporte del catalizador de Pt, el stripping de CO muestra un potencial de pico a

ca. 0.81 V; el pico comienza a desarrollarse a $E_{\text{onset}} = 0.66$ V mientras que si el catalizador se soporta sobre NTC_{lab} , la experiencia de stripping de CO muestra un pico a ca. 0.66 V. Además, el pico de oxidación del CO comienza a potenciales inferiores, E_{onset} en ca. 0.42 V. Similares resultados fueron obtenidos por Li y col. [11] cuando analizaron el efecto que tienen los tratamientos oxidativos a nanotubos de carbono sobre la actividad catalítica para la oxidación de CO.

Estas diferencias de comportamiento pueden deberse a la cristalinidad gráfica de los nanotubos en contraposición con el carbón amorfo, y a la densidad de grupos superficiales del carbón que actúan como ancla para el precursor de Pt fortaleciendo la interacción entre el metal y el soporte [12], lo que sería beneficioso para la transferencia de electrones entre el metal y soporte. Esta transferencia de electrones entre el Pt y el carbono fue detectada en un estudio de resonancia (ESR) de espín de electrón de Baschuk y Li [13], que demostraron que la cantidad de electrones desapareados en Pt/C era mucho menor en los catalizadores soportados que en los catalizadores no soportados.

También corresponde analizar el efecto del agregado de un segundo metal como catalizador, esto es cuando se utiliza PtRu en lugar de sólo Pt (Figura 6.7a y 6.7c). En este caso se encuentra un corrimiento del pico de oxidación de ca. de 0.12 V hacia potenciales más negativos cuando se utilizan catalizadores bimetálicos de $\text{NTC}_{\text{lab}}\text{-PtRu}$ frente a $\text{NTC}_{\text{lab}}\text{-Pt}$. También se observa una variación en el potencial de inicio de la reacción, que es de ca. 0.37 V para el caso de $\text{NTC}_{\text{lab}}\text{-PtRu}$ y de 0.42 V para $\text{NTC}_{\text{lab}}\text{-Pt}$. El efecto del agregado de Ru al Pt ha sido analizado en los estudios de la reacción de electrooxidación de CO mediante un mecanismo bifuncional [14, 15], donde se postula que el rutenio proporciona los sitios de adsorción de especies OH y el platino preferencialmente sitios de adsorción de CO.

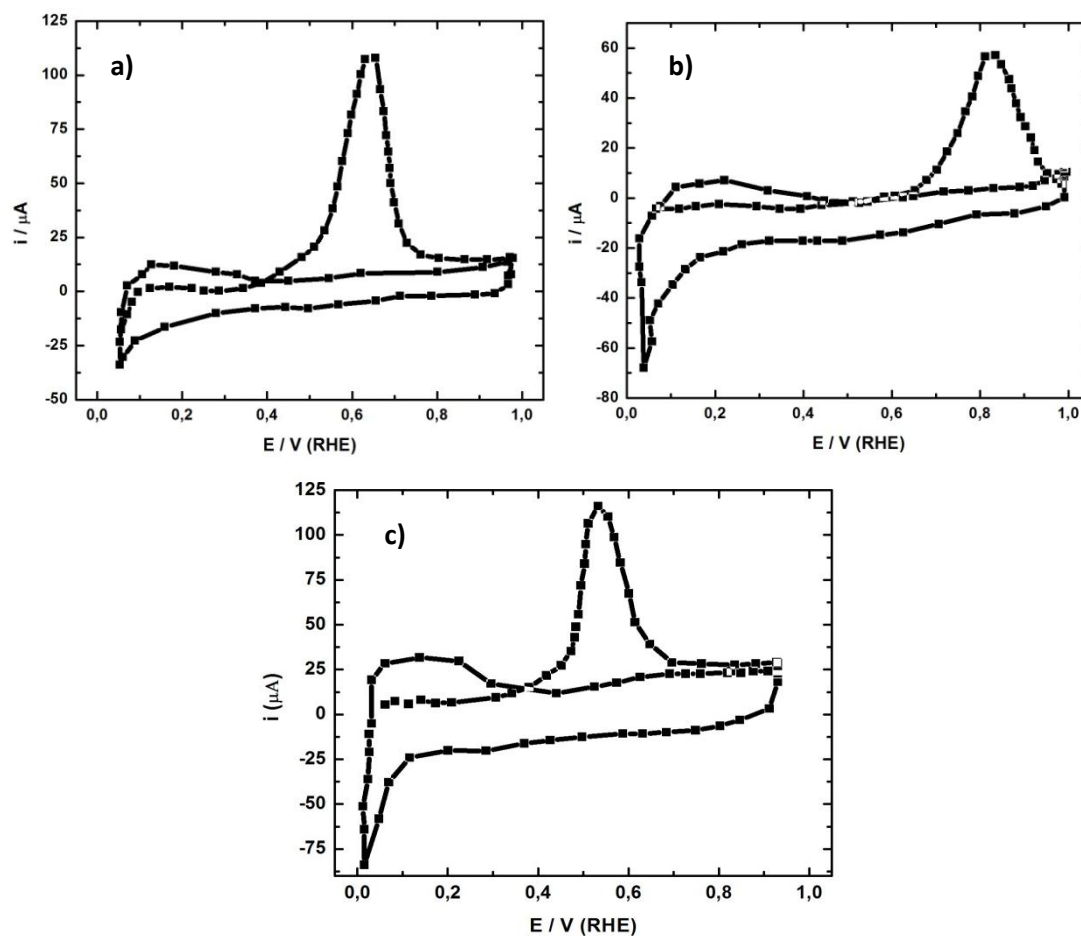


Figura 6.7. Stripping de CO adsorbido sobre electrodos de a) Pt/ NTC_{lab} , b) Pt/Vulcan y c) PtRu/ NTC_{lab} .

La Tabla 6.2 muestra los principales resultados para los tres catalizadores soportados sintetizados por el método del EG y el catalizador de NTC_{lab} -Pt sintetizado por el método del ácido fórmico, indicándose el potencial de inicio de la reacción (E_{Onset}), el potencial de pico de oxidación (E_{CO}) y la corriente de pico, datos obtenidos de las respuestas voltamperométricas de la figura 6.7.

Tabla 6.2. Parámetros de electrooxidación de CO para los catalizadores Pt/NTC_{lab}, PtRu/NTC_{lab} y Pt/Vulcan.

Catalizador/Método	E _{Onset} (V)	E _{CO} (V)	I (μA)
Pt/NTC _{lab} (EG)	0.42	0.66	107
Pt/Vu (EG)	0.66	0.81	58
PtRu/NTC _{lab} (EG)	0.38	0.54	117
Pt/NTC _{lab} (AF)	0.43	0.65	19

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 6.2 para catalizadores de Pt, se hace evidente que los nanotubos afectan la posición del pico de oxidación de CO, dado que comparando los catalizadores Pt/NTC_{lab} preparados por diferentes métodos, el potencial de pico y el potencial de inicio de la reacción coinciden. Sin embargo, comparando electrodos preparados por el mismo método, EG, con Vu y con NTC_{lab}, se evidencia un corrimiento de ca. 0.15 V en los potenciales analizados. Además, cabe puntualizar una notable diferencia en cuanto a las corrientes máximas del pico de oxidación entre un método y otro. Este resultado puede ser justificado considerando el contenido de Pt depositado por los diferentes métodos (Sección 5.1.1 y 5.1.2, correspondientes a Pt/NTC_{lab} por el método del ácido fórmico y Pt/NTC_{lab} sintetizados por el método del etilenglicol, respectivamente).

Finalmente, el catalizador PtRu/NTC_{lab} preparado por el método del EG es el que ofrece los menores valores de potencial de inicio y potencial de pico además de un excelente valor de corriente de oxidación, considerando los elementos constitutivos utilizados.

6.3. Determinación de la sensibilidad de los materiales a los cambios de concentración de CO.

Para analizar la posibilidad de usar los diferentes materiales preparados en la detección de cantidades variables de CO, Se analiza la respuesta voltamperométrica a

Capítulo 6. Estudio de la adsorción y electrooxidación de CO sobre los electrodos desarrollados diferentes concentraciones de CO en solución. Se utilizaron diferentes composiciones de una mezcla de CO-N₂ (i) 100% CO, ii) 75% CO, iii) 50% CO, iv) 25% CO y 10% CO, las cuales corresponden a concentraciones de 0.025 g/l, 0.019 g/l, 0.012 g/l, 0.006 g/l y 0.003 g/l, respectivamente. El voltograma fue registrado a 0.01 V s⁻¹.

6.3.1. Experiencias con CO en solución.

Para usar los materiales en sistemas sensores de CO es necesario que:

- el material sea capaz de detectar el CO en forma cualitativa, esto es que presente un pico definido para la oxidación del CO_{ads}.
- el material detecte el CO en forma cuantitativa, esto es que registre una variación de la corriente de oxidación en función de la concentración del gas en la solución.
- exista una dependencia lineal entre la corriente de oxidación y la concentración de CO.

Se utilizaron técnicas cronoamperométricas para analizar la relación entre la corriente de oxidación y la concentración del gas en la solución. Se utilizó una rutina previa a la oxidación del gas en la solución, la cual consta de los siguientes pasos:

- Burbujeo de una mezcla determinada de CO-N₂ durante 3 minutos.
- Potenciostatización en un potencial inicial, E_i = 0.05 V, durante 7 segundos.
- Cambio de potencial desde E_i hasta el potencial final, E_f aplicando un barrido anódico a alta velocidad de barrido, v = 0.5 V s⁻¹. Se debe ajustar el valor del potencial final de acuerdo a los materiales de electrodo con los que se esté trabajando; el intervalo utilizado fue 0.5 – 0.9 V.

La figura 6.8 muestra la rutina de potencial realizada para las medidas cronoamperométricas.

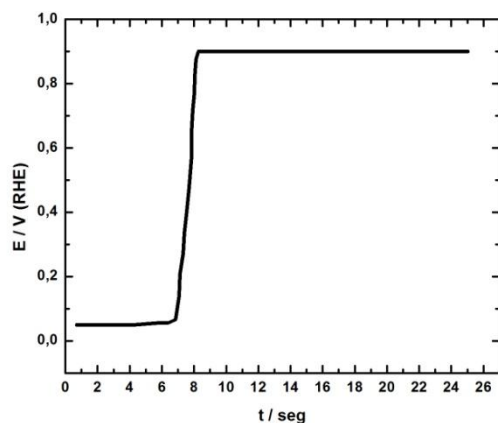


Figura 6.8. Rutina de potencial para medidas cronoamperométricas.

6.3.2. Materiales poliméricos compuestos Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu

Los electrodos Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu desarrollados con el Método 1 cumplen con las condiciones previamente establecidas y fueron utilizados para realizar las pruebas de sensibilidad a la concentración de CO en solución.

En el caso del electrodo preparado a partir del Método 1, al obtenerse un único pico de oxidación, se evalúa la respuesta cronoamperométrica al potencial correspondiente al pico de oxidación. Para ello se considera que, según la voltamperometría realizada en las soluciones saturadas de CO y posterior desalojo del gas, la oxidación de CO comenzaría en ca. 0.50 V y terminaría en ca. 0.75 V, obteniéndose un máximo de corriente en 0.60 V.

Se realizaron medidas voltamperométricas para analizar si la posición del pico de oxidación de CO varía cuando la solución no está saturada y no se desaloja el gas de la misma.

En la figura 6.9 se muestran 4 ciclos voltamperométricos del electrodo obtenido por el Método 1 registrados en una solución 0.5 M H₂SO₄ con CO, sin utilizar adsorción previa del mismo y sin desalojar el gas de la solución; la velocidad de registro fue de 0.01 V s⁻¹ al igual que los registros de stripping de CO. En el primer ciclo no se

distinguen picos de corriente anódicos ya sean los correspondientes a la PANI o la oxidación de CO. En el segundo ciclo anódico, se diferencian dos picos, a 0.44 V y 0.65 V, que pueden atribuirse a la PANI, y a la oxidación del CO, respectivamente. El desplazamiento del pico de oxidación a menores potenciales es mínimo entre el segundo y los siguientes ciclos, pero como máximo llega a 0.03 V. A partir del tercer ciclo se mantiene constante el valor del potencial de pico de oxidación.

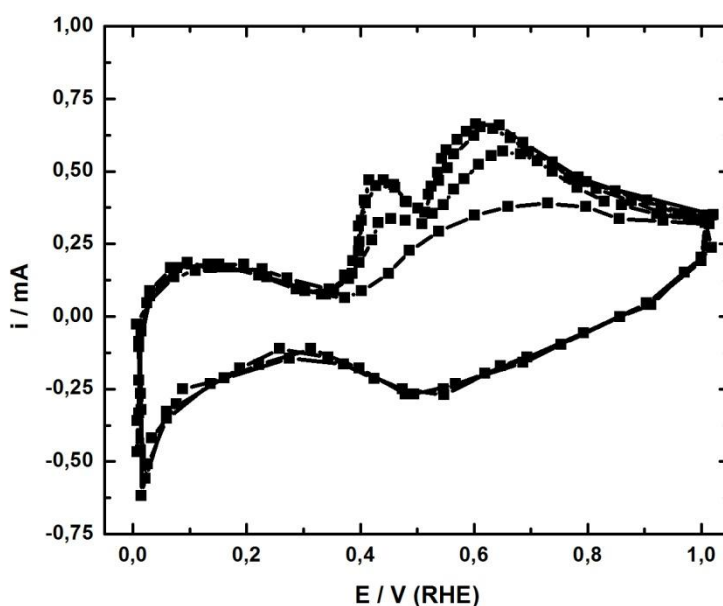


Figura 6.9. Voltamperometría cíclica de Ni/PANI-NTC/PtRu con CO en solución.

Se realizaron las pruebas correspondientes para evaluar su respuesta frente a los cambios de concentración de CO en solución, controlando los caudales de CO y nitrógeno ingresantes a la celda. Se realizaron las medidas cronoamperométricas con un programa de escalones de potencial que parte de 0.05 V (potenciostaticando durante 7 seg) y cambio a un potencial de oxidación final en el intervalo 0.50-0.70 V, a partir de los cuales se registraron las correspondientes respuestas i/t .

Las corrientes registradas mostraron una abrupta caída en los segundos iniciales, seguida de un descenso menos pronunciado hasta alcanzar valores

Capítulo 6. Estudio de la adsorción y electrooxidación de CO sobre los electrodos desarrollados prácticamente constantes a los 60 segundos aproximadamente (figura 6.10). Similares resultados fueron obtenidos por Li et al. en su trabajo con catalizadores soportados sobre nanotubos pretratados con ácidos [11]. Estos valores expresados como densidades de corriente se presentan en la Tabla 6.3, siendo el mayor valor observado a 0.65 V.

Tabla 6.3. Densidades de corriente de oxidación de CO obtenidas a diferentes potenciales para el electrodo Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu.

E / V	j / $\mu\text{A cm}^{-2}$
0.50	0,08
0.60	0,39
0.65	1,05
0.70	0,74

A partir de los resultados obtenidos midiendo las densidades de corriente en una solución saturada con CO, se estableció el valor de potencial en 0.65 V para los ensayos cronoamperométricos (Figura 6.10). El valor de la intensidad corriente a los 60 segundos, expresado como densidad de corriente, se graficó en función de las diferentes concentraciones de CO, obteniéndose una relación casi lineal [14] (Figura 6.11).

Esta respuesta evidencia una proporcionalidad entre la corriente de oxidación medida y la concentración de CO. Es posible, entonces, que estos electrodos poliméricos compuestos puedan ser utilizados en el desarrollo de sensores para la determinación cuantitativa del gas contaminante en solución.

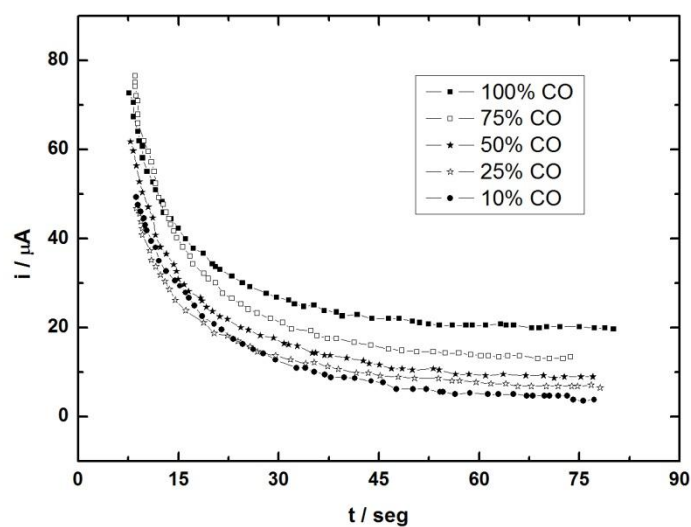


Figura 6.10. Cronoamperométrías de electrodo Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu con distintas concentraciones de CO en solución, E=0.65V.

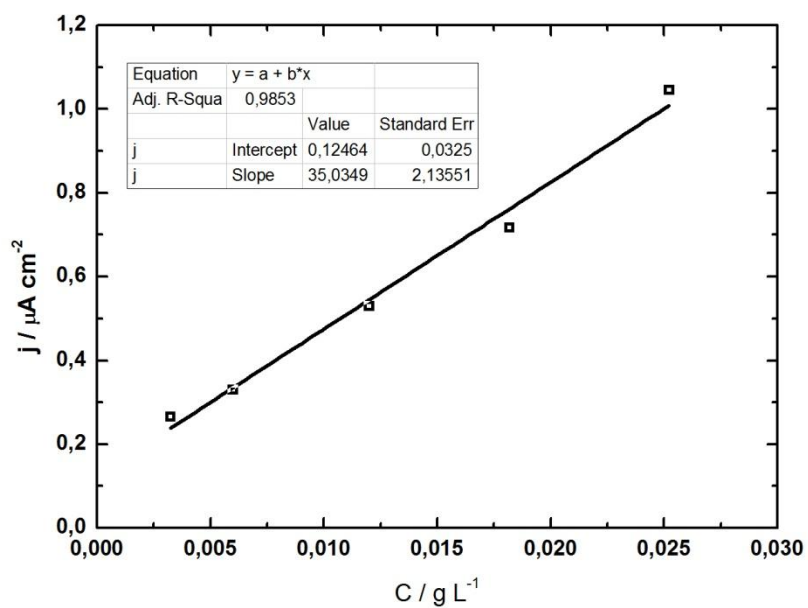


Figura 6.11. Relación entre la densidad de corriente y la concentración de CO en solución.

6.3.3. Catalizadores soportados

Los materiales ensayados fueron Pt/NTC_{lab} y PtRu/NTC_{lab}, aplicándose las mismas rutinas experimentales descritas en el apartado anterior.

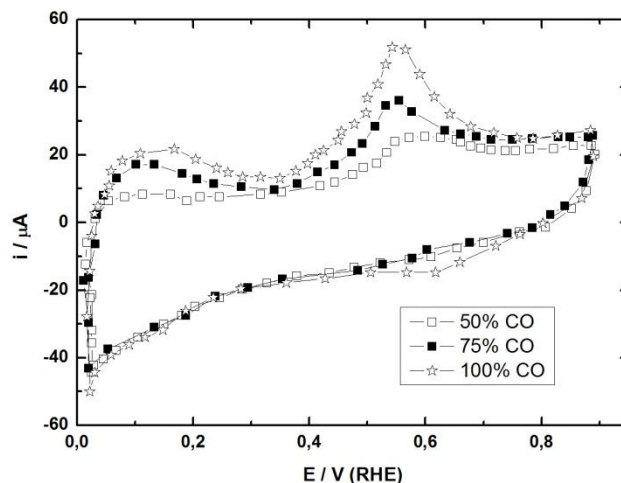


Figura 6.12. Respuestas voltamperométricas a cambios de concentración en la solución para PtRu/NTC_{lab}.

En la figura 6.12 se muestran los tres ciclos voltamperométricos correspondientes al electrodo de PtRu/NTC_{lab} registrados desde una solución 0.5M H₂SO₄ con diversas concentraciones de CO en solución, $v=0.01 \text{ Vs}^{-1}$. Puede observarse una variación en la corriente máxima del pico de oxidación de CO y de la carga involucrada en la misma, dependiendo de la concentración del gas en la solución [15,16]. De acuerdo a los valores de pico de oxidación proporcionados por los voltamperogramas de stripping realizados y por los resultados de las voltamperometrías anteriormente mencionadas, se realizaron las correspondientes medidas cronoamperométricas ($E_F = 0.55 \text{ V}$) a distintas concentraciones de CO. Los valores registrados de corriente se informan en la figura 6.13, donde se los representa en función de la concentración de CO en la solución.

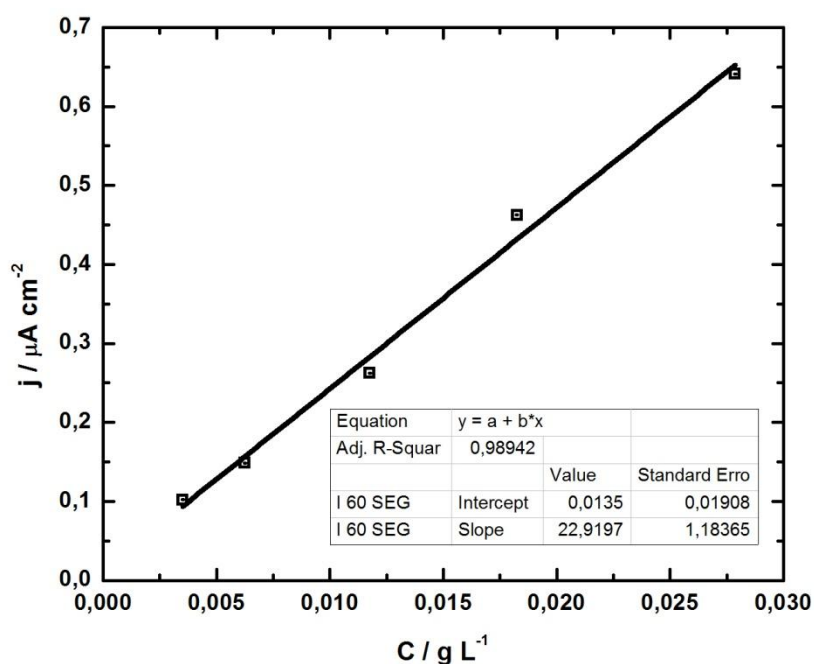


Figura 6.13. Relación entre la densidad de corriente y la concentración de CO en solución para PtRu/NTC_{lab}.

Similares resultados fueron obtenidos con los catalizadores Pt/NTC_{lab}. Se llevó a cabo la misma rutina descrita para los electrodos anteriores, pudiéndose establecer un potencial de oxidación de 0.65 V. Se realizaron las correspondientes medidas cronoamperométricas a distintas concentraciones de CO con un $E_F = 0.65$ V. Los valores registrados de corriente en función de la concentración de CO se muestran en la Figura 6.14.

De acuerdo a los resultados obtenidos para los diversos catalizadores utilizados, se puede concluir que todos los electrodos desarrollados presentan la posibilidad de la detección del CO.

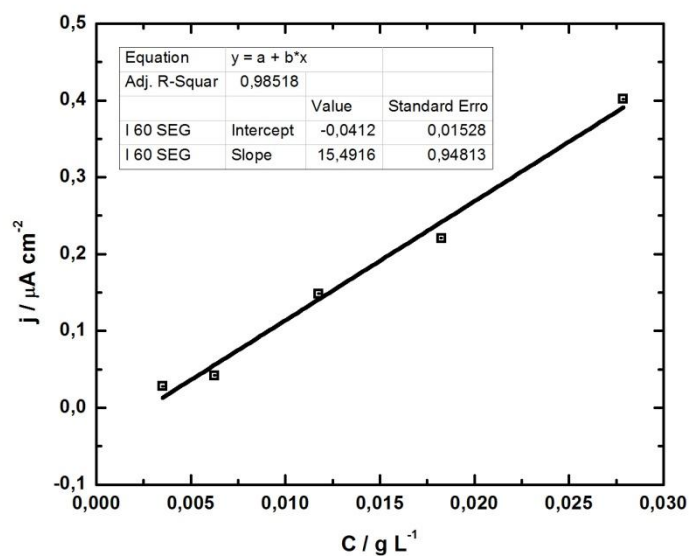


Figura 6.13. Relación entre la densidad de corriente y la concentración de CO en solución para Pt/NTC_{lab}.

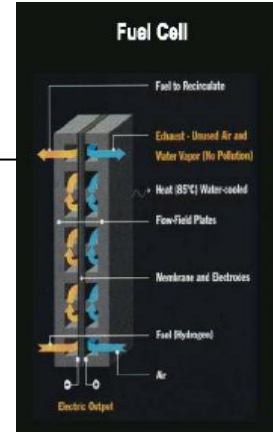
Los materiales de electrodo utilizados tienen posibilidad de ser utilizados como materiales en sensores, debido a que es posible medir la corriente de oxidación a un determinado potencial y existe una relación lineal de la concentración de CO y la intensidad de la corriente registrada.

6.4. Bibliografía

1. Z. Tang, D. Geng, G. Lu, *Thin Solid Films* 497 (2006) 309.
2. L. Li, G. Wu, B-Q. Xu, *Carbon* 44 (2006) 2973.
3. C.F. Zinola, A.M. Castro Luna, A.J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 325.
4. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 617.
5. W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielsich, *J. Phys.Chem B* 103 (1999) 3250.
6. G.-Q. Lu, P. Waszczuk, A. Wieckowski. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532 (2002) 49.
7. M. Chatenet, Y. Soldo-Olivier, E. Chaînet, R. Faure. *Electrochimica Acta* 53 (2007) 369.
8. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, "Química Inorgánica", Volumen 2 (2004) Ed. Reverté.
9. Y. Morimoto, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 441 (1998) 77.
10. F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5496.
11. L. Li, G. Wu, B.-Q. Xu, *Carbon* 44 (2006) 2973.
12. S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au, *Appl Catal A* 277 (2004)1.
13. J.J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2001) 695.
14. J-B. He, Ch-L. Chen, J-H Liu, *Sensors and Actuators B* 99 (2004)1.
15. A. Yasuda, T. Shimidzu, *Reactive & Functional Polymers* 41 (1999) 235.
16. J-S. Do, P-J- Chen, *Sensor and Actuators B.* 122 (2007) 165.

Capítulo 7.

Aplicación de los electrodos desarrollados en la electrooxidación de metanol.



Electrooxidación de metanol sobre diferentes electrodos poliméricos.

Determinación del área activa.

7.1. Electrooxidación de metanol sobre electrodos poliméricos.

En la actualidad, el platino es el catalizador más estudiado en procesos de adsorción y disociación de pequeñas moléculas orgánicas. Sin embargo, su actividad para la oxidación del metanol se ve disminuida debido a su rápido envenenamiento superficial por intermediarios adsorbidos fuertemente [1-3]. Por lo tanto, un buen electrocatalizador para la oxidación completa de metanol a CO_2 debe evitar el envenenamiento de la superficie catalítica por especies de CO u otras especies derivadas de metanol adsorbidas. Debido a ello se han desarrollado catalizadores multifuncionales tales como aleaciones binarias o ternarias basadas en el Pt. Cada componente contribuye a proporcionar una adecuada distancia de Pt–Pt tendiente a favorecer la adsorción de metanol, a suministrar especies oxigenadas que puedan facilitar la oxidación de las especies CO_{ads} , o bien para producir cambios en las estructuras electrónicas de las aleaciones que pueden contribuir a mejorar su actividad catalítica. La adición de Sn [4] o Ru [5] a Pt tiene un efecto positivo sobre la oxidación del metanol. Ha sido demostrado que estos metales en las cercanías de partículas de Pt pueden ofrecer especies de oxígeno adsorbidas para colaborar convenientemente en la eliminación de las especies de CO_{ads} y liberando sitios activos de Pt, disminuyendo así el potencial de oxidación y aumentando la densidad de corriente, en comparación con electrodos de Pt [6].

La oxidación electroquímica de alcoholes de estructura simple (metanol, etanol, isopropanol) resulta interesante de estudiar debido a su potencial uso como combustible en sistemas generadores de energía. El platino es el catalizador que se ha usado en gran parte de los estudios, aunque su actividad catalítica es frenada por la presencia de especies adsorbidas luego que los alcoholes sufren rupturas oxidativas durante la etapa de adsorción, una de esas especies es CO [7,8].

La búsqueda de un catalizador adecuado para la electrooxidación de metanol es uno de los principales objetivos en las investigaciones referidas a sistemas convertidores de energía. Los nuevos materiales para una celda de combustible deben ser dispersados en un soporte conductor; el Vulcan XC-72 es usado en trabajos de

rutina [9,10]. En los últimos años se han publicado numerosos trabajos que usan otros soportes de catalizadores tales como los nanotubos de carbono [11,12] y los polímeros conductores, tales como la polianilina, PANI, y el polipirrol, PPy [13,14]. Las características químicas del soporte de carbón se pueden modificar si se lo somete a tratamiento oxidativo con ácidos, ya que de este modo aumenta la cantidad de grupos OH, COOH y C=O, entre otros, que se desarrollan sobre la superficie del carbón [15].

Los polímeros conductores se consideran soportes adecuados para la preparación de catalizadores metálicos dispersos. Debido a su estructura porosa y gran área superficial se utilizan para el desarrollo de nuevos materiales catalíticos. La relativamente alta conductividad eléctrica de algunos polímeros hace que se puedan aplicar para el transporte de los electrones a través de las cadenas poliméricas entre el electrodo y las partículas de metal dispersadas, donde tiene lugar la reacción electrocatalítica [14, 16-17].

La oxidación electrocatalítica de metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol [18, 19] se ha estudiado usando catalizadores dispersados sobre PANI, polipirrol, poli (2,5-dimetoxianilina), entre otros. En general, la actividad catalítica para estas reacciones se mejora utilizando combinaciones metálicas de Pt con Ru [5].

Los métodos de preparación de los catalizadores pueden ser químicos (impregnación, reducción química, etc.) y electroquímicos (electrodeposición del metal a potencial constante, depósito mediante la aplicación de ondas cuadradas, corriente constante, etc.)

En este capítulo se muestran los ensayos de la actividad de electrodos poliméricos compuestos para la reacción de oxidación de metanol, tomando en consideración los resultados obtenidos en el capítulo anterior correspondientes a la electrooxidación de CO.

7.1.1. Determinación del área activa.

La determinación del área a partir de la adsorción de hidrógeno desde la solución puede aplicarse a unos pocos metales de transición donde ocurre la adsorción como etapa previa al desprendimiento de hidrógeno gaseoso. Esta técnica suele aplicarse a metales tales como platino, rodio, iridio, utilizando los registros obtenidos de las medidas de voltamperometría cíclica o cronopotenciometría.

Se considera que un átomo de hidrógeno se adsorbe sobre un átomo de la superficie metálica. La carga, asociada a esa correspondencia atómica, se calcula sobre la base de la distribución atómica superficial. Para monocristales, esta carga está determinada; para el caso de cristales policristalinos se acepta un promedio ponderado. Para platino policristalino el valor aceptado es de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. Se supone que se completa una monocapa de adátomos de hidrógeno, previo al desprendimiento del gas. No puede ser aplicado a metales tales como paladio (por su absorción de hidrógeno), níquel, hierro, rutenio, osmio (para estos últimos la región de adsorción de hidrógeno y de oxígeno pueden solaparse).

Para algunos catalizadores desarrollados en la presente Tesis no es conveniente utilizar la técnica de adsorción de hidrógeno; en especial se dificulta el análisis de la zona de adsorción-desorción de hidrógeno en aquellos electrodos que presentan polímeros compuestos como soporte.

El área activa de los catalizadores se determinó midiendo la carga involucrada en la oxidación de CO adsorbido. Experimentalmente, se potenciostatiza el electrodo a un potencial dado ($E=0.05\text{V}$) durante un tiempo prolongado para asegurar la saturación superficial del catalizador. Se usó como electrolito una solución $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ saturada con dicho gas. Luego de alcanzada la saturación superficial con CO, se burbujeó nitrógeno en la solución para desalojar el CO de la misma. Se registra, el primero y segundo ciclos completos de barrido de potencial; el segundo ciclo anódico coincide con el perfil corriente-potencial registrado en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. La integración del área bajo la curva de oxidación de CO se usa para determinar el área activa,

considerando que para la oxidación de una monocapa de CO se necesitan $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [20].

7.1.2. Electrodo Nicrom/PANI-PC/Pt. (Efecto del agregado de partículas de carbón)

Se analiza el agregado de diferentes partículas de carbón en el polímero PANI para la electrooxidación de metanol. En la Figura 7.1 se muestran los perfiles I/E anódicos de electrodos NiCr/PANI/Pt y NiCr/PANI-PC/Pt registrados a 0.02 V s^{-1} entre 0 V y 0.90 V. Comparando las densidades de corriente a 0.90 V, se observa que los electrodos compuestos con NTC_{lab} atrapados en el polímero PANI son los que presentan los mayores valores. Se evidencia la influencia positiva de los carbones agregados, dado que todos ellos ofrecen densidades de corriente superiores a los observados para los electrodos de PANI sin agregado alguno.

Este efecto de las partículas de carbón puede ser entendido postulando que el agregado de partículas de carbón a la matriz polimérica permite la incorporación de grupos superficiales hidrofílicos que facilitan el anclaje del precursor iónico y el posterior proceso de reducción. Dependiendo del tipo de partícula agregada, el depósito de Pt tiene diferente morfología, dispersión y tamaño de partículas (Sección 4.2)

En el presente trabajo se analizó la electrooxidación de CO (intermediario en la reacción de oxidación de metanol) en los electrodos (Sección 6.1.1), y se estableció que aquellos que contenían NTC_{lab} favorecían la oxidación CO a menores potenciales que sobre PANI. El análisis del stripping de CO dio resultados similares en cuanto a la influencia de partículas de carbón atrapada en el polímero (Sección 6.1.2).

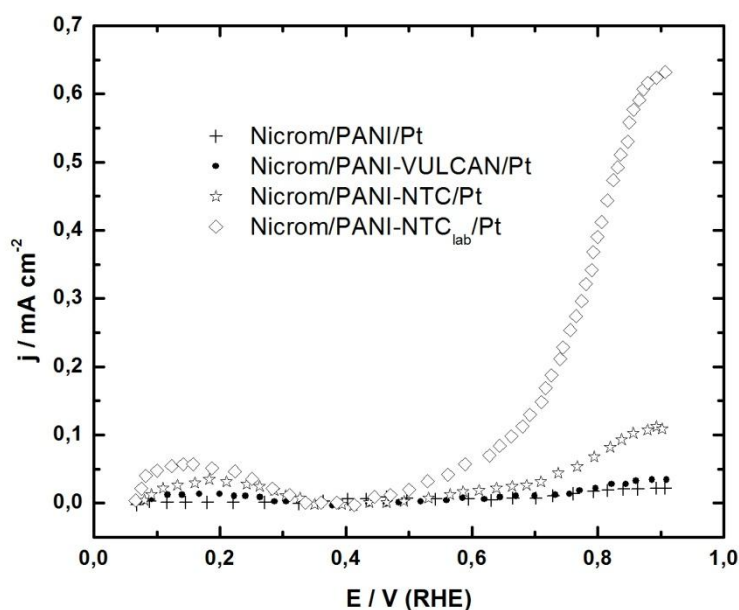


Figura 7.1. Perfiles I/E anódicos registrados a 0.02 V s^{-1} correspondientes a Nicrom/PANI/Pt y Nicrom/PANI-PC/Pt para la oxidación de metanol.

7.1.3. Electrodo Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt. (Efecto del tiempo de depósito)

Se analiza el comportamiento de los electrodos poliméricos compuestos para la electrooxidación de metanol mediante voltamperometría cíclica. Los voltamperogramas se registran a 0.02 V s^{-1} entre 0.05 V y 1.00 V . También se utilizó cronoamperometría que se realizó a tres valores de potencial, 0.55 V , 0.60 V y 0.65 V . Las densidades de corriente consideran el área activa evaluada (stripping de CO) (Sección 6.1.1 y 7.1.1.).

En la Figura 7.2 se muestran los voltamperogramas de oxidación de metanol para Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt. De acuerdo a los registros densidad de corriente/potencial, las mayores densidades de corriente corresponden a los electrodos compuestos que se obtuvieron con tiempos de inmersión en soluciones de Pt de 20 y 30 minutos; el electrodo compuesto con el que se registra la menor

densidad de corriente es aquel modificado con Pt tras un tiempo de inmersión de 120 minutos.

De acuerdo a los resultados SEM de los electrodos (Figura 4.2) cuando el tiempo de inmersión para depositar el catalizador de Pt era ca. 20 minutos se obtenían partículas bien dispersadas y pequeñas. Se observó un mayor tamaño de partículas cuando aumentaba el tiempo de inmersión hasta obtener un cubrimiento masivo de Pt a tiempos suficientemente largos. La morfología de la superficie también afecta directamente el comportamiento de los electrodos para la reacción de electrooxidación de metanol.

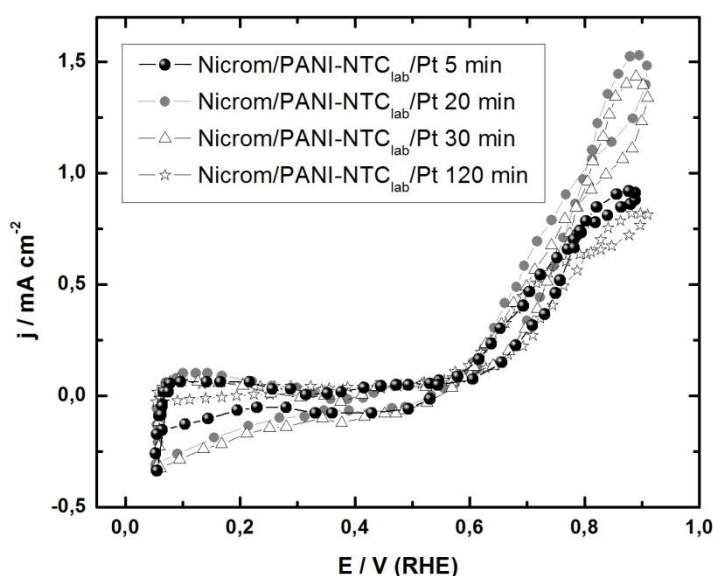


Figura 7.2. Voltamperogramas de oxidación de metanol para electrodos Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt con diferentes tiempos de inmersión de Pt.

En la Figura 7.3 se muestran los valores de densidad de corriente para la oxidación del metanol en 0,60 V en función del contenido de Pt, medido como el tiempo de inmersión en el precursor de Pt con resultados extraídos de la Figura 7.1. La actividad electroquímica aumentó para el electrodo compuesto y con tiempo de inmersión de 30 minutos. Es posible que en el depósito de Pt tras 30 min. de inmersión

se haya conjugado un buen tamaño de partículas y una adecuada dispersión del catalizador en la película polimérica compuesta.

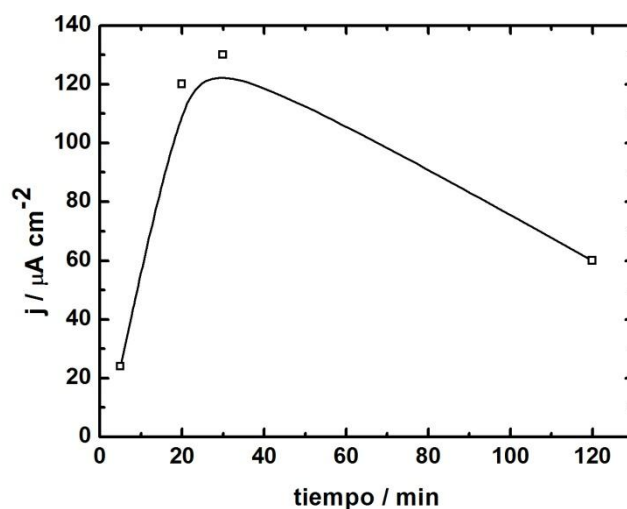


Figura 7.3. Relación entre la densidad de corriente a 0.6 V (extraída de la Figura 7.1) y el tiempo de depósito de Pt para electrodos Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt.

En la Figura 7.4 se muestra la respuesta cronoamperométrica, para la electrooxidación de metanol a un potencial de 0.60 V para catalizadores Nicrom/PANI/Pt y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt. El electrodo Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt es el más activo en función al tiempo. La Figura inserta en el gráfico muestra los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de metanol para electrodos Nicrom/PANI/Pt y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt con un tiempo de depósito a circuito abierto de 20 minutos. El valor más alto de densidad de corriente es exhibido por el electrodo Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt. Su comportamiento se atribuye a una buena dispersión de Pt en el sustrato compuesto (PANI-NTC_{lab}).

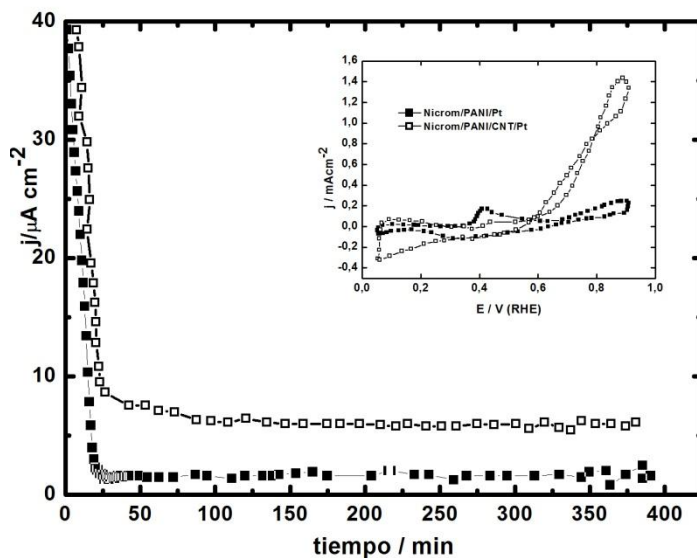


Figura 7.4. Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de metanol sobre electrodos Nicrom/PANI/Pt y Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt con 20 minutos de depósito.

Tabla 7.1. Valores de áreas reales de electrodos poliméricos compuestos

Electrodo	Área / cm ²
Nicrom/PANI-NTC _{lab} /Pt 10 min	2.50
Nicrom/PANI/Pt 10 min	1.28
Nicrom/PANI-Vulcan/Pt 10 min	2.07
Nicrom/PANI-NTC _{lab} /Pt 120 min	7.47
Nicrom/PANI/Pt 120 min	5.38
Niquel/PANI-NTC _{lab} /PtRu (Método1)	16.89
Niquel/PANI-NTC _{lab} /PtRu (Método2)	11.52
Niquel/PANI-NTC _{lab} /PtRu (Método3)	13.31

En la Tabla 7.1 se detallan algunos valores de las áreas activas determinadas electroquímicamente para los electrodos desarrollados. Puede observarse que siempre que se utilicen partículas de carbón, el área real aumenta comparada con las matrices de PANI. En el caso que la matriz contenga depósito de PtRu, el mayor área se obtiene para los electrodos cuyo depósito del material catalítico se realiza desde la solución conjunta de los iones Pt(IV) y Ru(III).

7.1.4. Influencia del agregado de un cocatalizador a Pt: Ru. (Depósito espontáneo de Pt-Ru sobre Ni/PANI-NTC_{lab})

La formación de intermediarios fuertemente adsorbidos sobre el Pt impide la oxidación completa de metanol a CO₂ además de disminuir la velocidad de la reacción al bloquear los sitios activos. Se ha demostrado que el agregado de un segundo catalizador que proporcione especies oxigenadas a potenciales inferiores a lo que ofrece el Pt, facilita la oxidación de CO_{ads} a menores potenciales. En estos casos se postula que la etapa controlante de la velocidad es la reacción entre CO y OH, ambos adsorbidos (mecanismo de Langmuir-Hinselwood). Como cocatalizador se ha utilizado Ru [6], Os [21], Sn [4]; se han informado mejores resultados si se agrega un tercer metal (Ni, W, V, Mo) [22,23].

Se utilizaron los electrodos compuestos de Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu, para la oxidación de metanol. El depósito del material catalítico se realizó siguiendo las tres rutinas descritas en la Sección 4.2.4.⁵

⁵ *Método 1:* inmersión en la solución conjunta de iones Pt (IV) y Ru (III) durante tiempo total t de 15 minutos. *Método 2:* inmersión en solución de Pt (IV) durante t/2 y posteriormente en Ru (III) el mismo tiempo t/2. *Método 3:* inmersión en Ru (III) durante t/2 y luego en Pt (IV) el mismo tiempo t/2.

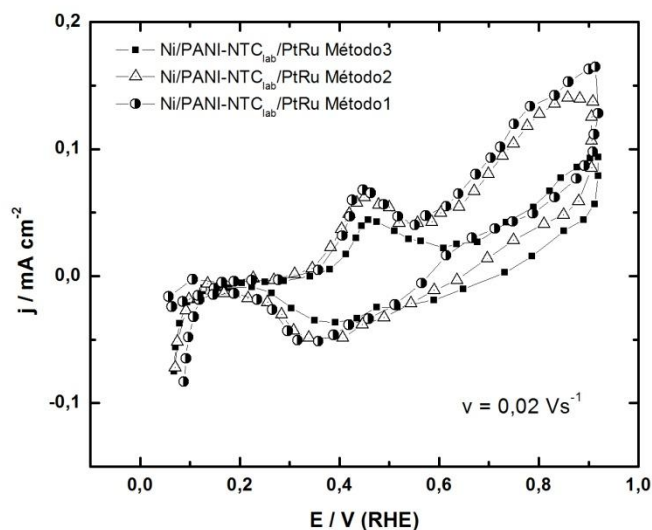


Figura 7.5. Voltamperogramas para la oxidación de metanol correspondientes a Niquel/PANI-NTC_{lab}/PtRu.

Los voltamperogramas de estos electrodos registrados a 0.02 V s^{-1} en CH_3OH 0.5 M + H_2SO_4 0.5 M se muestran en la Figura 7.5. La respuesta del electrodo preparado a partir de la inmersión del electrodo compuesto en una solución conjunta de los iones Pt(IV) y Ru(III) (Método 1), es similar al obtenido mediante el Método 2. En el voltamperograma de oxidación para ambos tipos de electrodos, se observa un primer pico anódico en ca. 0.45 V correspondiente a la transformación de leucoemeraldina a emeraldina característico del polímero PANI y un segundo pico anódico correspondiente a la oxidación de metanol que tiene su potencial de comienzo de oxidación, E_{onset} , en ca. 0.49 V .

Con el electrodo compuesto decorado con PtRu de acuerdo al Método 1 se midió la variación de la densidad de corriente con el tiempo, al aplicar $E=0.60 \text{ V}$. La solución de trabajo fue CH_3OH 0.5 M en H_2SO_4 0.5 M (Figura 7.6.). Se observa una abrupta caída inicial de la intensidad de corriente seguida por una región de intensidad de corriente quasi-constante en la que la corriente disminuye lentamente. Se observa

que esta densidad de corriente de oxidación es mayor comparada con la correspondiente a un electrodo compuesto decorado con Pt.

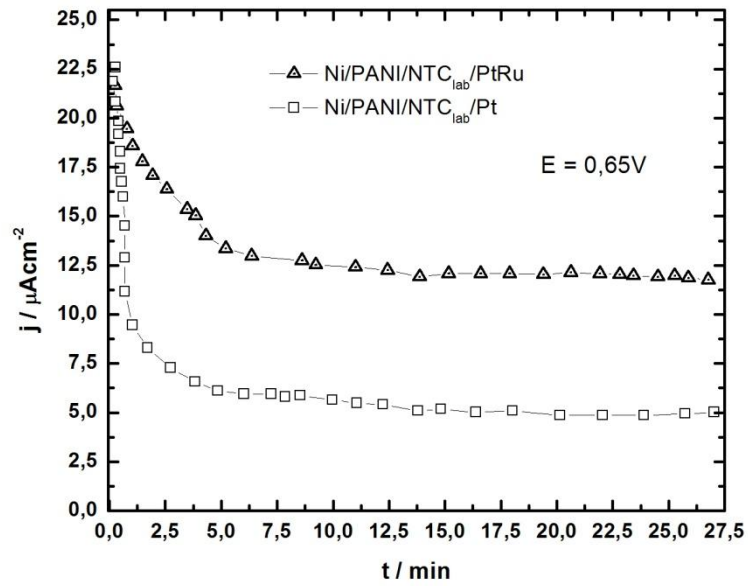


Figura 7.6. Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de metanol sobre electrodos Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu y Ni/PANI-NTC_{lab}/Pt.

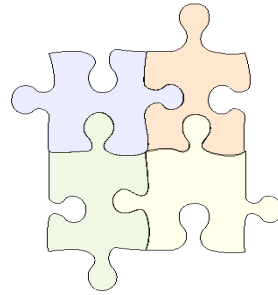
7.2. Bibliografía

1. T. Iwasita, F.C. Nart. *J. Electroanal Chem* 317 (1991) 291.
2. P.A. Christensen, A. Hamnett, J. Munk, G.L. Troughton. *J Electroanal Chem* 370 (1994) 251.
3. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu. *Journal of Catalysis* 229 (2005) 176.
4. Y. Morimoto, E. Yeager. *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 95.
5. T. Kessler, A.M. Castro Luna, W.E. Triaca. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 22 (2004) 361.
6. T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich. *Lagmuir* 16 (2000) 522.
7. 24. Y.H. Chu, Y.G. Shul, W.C. Choi, S.I. Woo, H.S. Han, J. *Power Sources* 118 (2003) 334.
8. Y.M. Liang, H.M. Zhang, B.L. Yi, Z.H. Zhang, Z.C. Tan, *Carbon* 43 (2205) 3144.
9. Y. Ando, K. Sasaki, R. Adzic. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1135.
10. F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5496.
11. R.Chetty, Sh. Kundua , W. Xiaa , M. Brona, W. Schuhmannb, V. Chirila, W. Brandld, T. Reineckec, M. Muhlera. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4208.
12. E. Frackowiak, G. Lota, T. Cacciaguerra, F. Béguin. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 129.
13. Z.B.Wang, G.P. Yin, J. Zhang, Y.C. Sun, P.F. Shi, *J. Power Sources* 160 (2006) 37.
14. T.Kessler, A.M. Castro Luna, *J.Appl. Electrochem.* 32 (2002) 825.
15. A. Guha, W. Lu, T. Zawodzinski Jr., D. Schiraldi. *Carbon* 45 (2007) 1506.
16. S. Kim , S.J. Park, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1915.
17. G. Wu, L. Li, J.H. Li, B.Q. Xu, *Carbon* 43 (2005) 2579.
18. C.T. Hable, M. S. Wrighton. *Langmuir*, 9 (1993) 3284.

19. D.A. Fungaro, A. Oliveira-Neto, M. Linardi. *Latin American Applied Research* 37 (2007) 223.
20. E. Herrero, W. Chrzanowski, A. Wieckowski. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10423.
21. G. Orozco, C. Gutierrez. *J. Electroanal. Chem.* 484 (2000) 64.
22. Z-B. Wang, G-P. Yin, Y-Y. Shao, B-Q. Yang, P-F. Shi, P-X. Feng. *Journal of Power Sources* 165 (2007) 9.
23. Z. Jusys, T.J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, R.J. Behm. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 297.

Capítulo 8.

Conclusiones



Dentro del marco general de las premisas del desarrollo sustentable y sus implicancias, los temas relacionados con la contaminación del medio ambiente y la salud son de interés primario. Conocidos los efectos nocivos del monóxido de carbono, este trabajo de Tesis involucra estudios de materiales que permitan su aplicación en sensores electroquímicos para la detección de monóxido de carbono.

En su desarrollo gradual y sistemático, se estableció la optimización de los materiales utilizados en la preparación de los electrodos poliméricos compuestos y de los electrodos soportados. Los estudios electroquímicos de detección de monóxido de carbono en soluciones saturadas sobre los diferentes electrodos compuestos permitieron establecer pautas que señalaron los mejores electrocatalizadores. Las experiencias de evaluación de la sensibilidad del electrodo frente a las variaciones de concentración del gas contaminante se realizaron con los materiales óptimos encontrados. Estos últimos ensayos resultaron sumamente auspiciosos y permiten fundamentar la consideración de esos materiales como sensores de monóxido de carbono.

Como temáticas derivadas en este trabajo, cabe mencionar:

- la preparación de nanotubos de carbono en el laboratorio y su caracterización.
- el comportamiento de los catalizadores para la reacción de electrooxidación de metanol en medio ácido.

Acerca de la preparación y caracterización de los electrodos poliméricos.

- Se electrosintetizaron películas de PANI sobre diversos sustratos primarios tales como grafito, oro, acero inoxidable, nicrom y níquel. Aquellos materiales que contienen níquel facilitan la polimerización de anilina.
- El agregado de los diferentes carbones promueve un aumento en la velocidad de crecimiento sobre los sustratos metálicos empleados.

- Se determinó que las diferentes partículas de carbón, PC, atrapadas en el polímero afectan la morfología y dispersión del catalizador. Con nanotubos de carbono, NTC_{lab}, se obtuvieron partículas catalíticas de ca. 100 nm distribuidas uniformemente.
- Se realizaron depósitos espontáneos de PtRu sobre matrices poliméricas compuestas (Ni/PANI-NTC_{lab}) por inmersión en soluciones conjuntas de ambos iones, Pt(IV) y Ru(III). Las partículas presentan un tamaño de ca. 100 nm.

Acerca de la preparación y caracterización de los electrodos soportados.

- Se desarrollaron electrodos soportados Pt/NTC_{lab}. Utilizando el método del ácido fórmico (AF), se obtuvieron nanopartículas de ca. 6-10 nm. Empleando etilenglicol (EG) como solvente y reductor, el tamaño de las partículas catalíticas varía entre 2-8 nm. Cuando se utilizan ambos métodos de depósito, se encuentra una buena distribución de las nanopartículas de Pt.
- Se obtuvo un catalizador binario soportado PtSn/NTC_{lab} usando ácido fórmico como reductor (método del AF), las nanopartículas de catalizador son cuasi esféricas, con un diámetro variable entre 6 – 10 nm.
- Se obtuvieron depósitos de PtRu sobre NTC_{lab} mediante el método del EG. Se observa buena dispersión de nanopartículas de 2 - 8 nm.

Acerca de la oxidación electroquímica de CO en soluciones saturadas

- Los electrodos compuestos Nicrom/PANI-PC/Pt presentan una mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de CO que aquellos que no contienen partículas de carbón atrapadas en la matriz polimérica. Se obtienen mayores densidades de corriente y desplazamientos de potencial de pico de oxidación de CO ca. 0.10 V hacia potenciales más negativos cuando se incorporan nanotubos de carbono.
- El potencial de pico de oxidación de CO varía de acuerdo al catalizador empleado, Pt o PtRu.

- Cuando la rutina se planifica realizando depósitos sucesivos de Pt y Ru o viceversa, el contenido de Ru en el depósito es muy bajo. Es posible que el Ru(III) se encuentre mayoritariamente como óxidos de mayor valencia que son estables en las condiciones de reducción empleadas. El stripping voltamperométrico de CO es afectado por las rutinas de depósito: un prepico ubicado en ca. 0.50 V precede al pico de conversión de leucoemeraldina en emeraldina. Este prepico se atribuye a la oxidación de CO adsorbido sobre sitios de Ru; el pico de oxidación de CO adsorbido sobre Pt está en ca. 0.70 V.

- Para los depósitos obtenidos de PtRu desde una solución conjunta de iones Pt(IV) y Ru(III), se observa en el voltamperograma de stripping el pico de transformación de PANI en ca 0.53 V, además del correspondiente a la oxidación de CO en 0.60 V.

- Los catalizadores soportados (Pt/NTC_{lab} y PtSn/NTC_{lab}) preparados por el método del ácido fórmico presentan diferentes comportamientos en las experiencias de stripping de CO. Cuando se usa Pt/NTC_{lab}, se observa un pico de oxidación de CO en ca. 0.65 V; cuando se utiliza PtSn se obtiene un pico complejo, corrido a potenciales más catódicos.

- Para los catalizadores preparados por el método del etilenglicol, la oxidación de CO se presenta a menores potenciales para aquellos preparados con NTC_{lab} comparados con negro de carbón.

Determinación de la sensibilidad de los electrodos a la concentración de CO en solución.

- Trabajando con electrodos poliméricos compuestos por Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu, se obtuvo una relación lineal entre la concentración de CO en solución y la densidad de corriente de oxidación.

- Para los electrodos soportados Pt/Vulcan, Pt/NTC_{lab} y PtRu/NTC_{lab}, las relaciones concentración de CO/densidad de corriente fueron lineales en todos los casos.

⊙ **Acerca de la electrooxidación de metanol.**

- Los electrodos compuestos Nicrom/PANI-PC/Pt presentan una mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol comparados con aquellos electrodos cuya matriz polimérica es PANI sin el agregado de partículas.
- Se obtienen mayores densidades de corriente y menor potencial de inicio de la oxidación de metanol cuando el electrodo consiste de Nicrom/PANI-NTC_{lab}/Pt.
- El tiempo de inmersión en la solución de precursores catalíticos es una variable importante ya que la morfología y distribución del catalizador influyen en el comportamiento catalítico; los mejores catalizadores tienen un tiempo de depósito entre 20 y 30 minutos.
- Entre los electrodos catalíticos de PtRu, el preparado Ni/PANI-NTC_{lab}/PtRu obtenido desde la solución conjunta de los iones Pt(IV) y Ru(III) presenta la mejor actividad catalítica para la oxidación de metanol.

⊙ **Obtención y caracterización de nanotubos de carbono.**

- Se obtuvieron y caracterizaron nanotubos de carbono de pared múltiple mediante un método térmico sencillo, realizado con mufla. Se analizó el efecto de la temperatura y del carbono precursor.
- Se obtuvieron nanotubos de aproximadamente 50 nm de diámetro y 15 μm de longitud utilizando grafito, en presencia de un catalizador y a una temperatura de 1200°C.
- Los nanotubos de carbono sintetizados se usaron en la preparación de los materiales poliméricos compuestos y catalizadores soportados; se observó una contribución favorable de los mismos en la actividad de los catalizadores para las reacciones electroquímicas analizadas en la presente Tesis.



Publicaciones y presentaciones a Congresos

Algunos resultados de la presente Tesis han sido publicados en revistas internacionales y en Congresos Nacionales e Internacionales. A continuación se detallan los trabajos publicados.

Artículos en revistas

1. *CO oxidation on spontaneous Pt–Ru deposits on composite polymeric electrodes.* M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna. International Journal of Hydrogen Energy. 35 (2010) 5930 – 5933.
2. *Spontaneous Platinum deposition on polyaniline films with trapped carbon nanotubes.* M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna. The Open Physical Chemistry Journal, 3 (2009) 85-88.
3. *Preparation and characterization of composite polyaniline materials for catalytic purposes.* M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna. Journal of Colloid & Interface Science. 325 (2008) 414–418.

Trabajos completos en Proceedings o Actas de Congresos

1. *Optimización de catalizadores poliméricos con nanotubos de carbono aplicados a la detección de CO.* M.A. Bavio, A.M. Castro Luna, T. Kessler. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química. Aportes de la Ingeniería Química a los desafíos y oportunidades del siglo XXI. Mar del Plata. Setiembre 2010. ISSN 1850 3519
2. *Oxidación de CO sobre electrodos de PtRu preparados por diferentes rutinas.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. SIBAE. Alcalá de Henares. España. Junio-Julio 2010.
3. *Estudios de oxidación de CO sobre depósitos espontáneos de catalizadores poliméricos compuestos con Pt-Ru.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. Tercer Congreso Nacional – Segundo Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes

Sustentables de Energía – HYFUSEN 2009. San Juan. Argentina. Junio 2009. ISBN 978-987-4323-10-4.

4. *Nuevos electrodos compuestos de polianilina, nanotubos de carbono y Pt-Ru. Síntesis y caracterización.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. 9° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. SAM-CONAMET 2009. Buenos Aires. Octubre 2009. ISBN: 978-987-1323-13-5.

5. *Avances en la detección de CO con electrodos poliméricos compuestos.* M.A. Bavio. Congreso de Ciencias Ambientales - COPIME 2009. Buenos Aires. Octubre de 2009. Trabajo premiado con Mención Especial.

6. *Comportamiento electroquímico de electrodos compuestos de polianilina.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. XVIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. SIBAE. Medellín. Colombia. Marzo 2008.

7. *Electrooxidación de metanol sobre electrodos compuestos PANI – Partículas de Carbón – Pt.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. XV Congreso Argentino de Catálisis – 4to Congreso de Catálisis del MERCOSUR. Buenos Aires. Noviembre 2007. ISBN 978-950-34-0437-9.

8. *Nuevos electrodos compuestos de polianilina, partículas de carbón y Pt. Síntesis y caracterización.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. 7º Congreso de Metalurgia y Materiales (SAM/CONAMET 2007). Septiembre 2007.

9. *Estudios electroquímicos con electrodos compuestos de Polianilina – Nanotubos de Carbón – Platino.* M. Bavio. 1er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Septiembre 2006.

10. *Ensayos preliminares con electrocatalizadores de PANI/NTC/Pt para la oxidación de metanol.* M.A. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. II Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. Julio 2006.

Resúmenes en Proceedings o Actas de Congresos.

1. *Estudios electroquímicos de oxidación de CO sobre electrodos soportados Pt/Vulcan.* M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna. XVII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Córdoba. Mayo 2011.
2. *Obtención y caracterización de catalizadores poliméricos de Ru.* M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna. XXVIII Congreso Argentino de Química. Lanús, Buenos Aires. Setiembre 2010.
3. *Estudio Comparativo de electrodos poliméricos de Pt-Ru para la detección de CO.* M.A. Bavio, A.M. Castro Luna y T. Kessler. III Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental (SETAC 2010). Santa Fe. Argentina. Mayo 2010.
4. *Depósitos espontáneos de Pt-Ru sobre películas poliméricas modificadas.* M.A. Bavio, A.M. Castro Luna y T. Kessler. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Salta. Mayo de 2009. ISBN: 978-987-633-025-1.
5. *Detección electroquímica de CO con electrodos poliméricos compuestos.* M.A. Bavio, A.M. Castro Luna y T. Kessler. II Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental (SETAC). Mar del Plata. Noviembre 2008.
6. *Desarrollo de electrodos poliméricos modificados con nanotubos de carbón.* M.A. Bavio, A.M. Castro Luna y T. Kessler. XXVII Congreso Argentino de Química. Tucumán 2008.
7. *Efecto de las condiciones de preparación de electrodos compuestos para la detección de CO.* M. Bavio, T. Kessler y A.M. Castro Luna. XV Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Tandil. Abril 2007. ISBN-978-987-23511-0-6.
8. *Desarrollo y Caracterización de nanotubos de carbón.* M. Bavio, T. Kessler. V Taller Iberoamericano sobre Educación en Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Abril 2006.
9. *Un método simple de preparación de nanotubos de carbón.* M. Bavio y T. Kessler. XV Simposio Nacional de Química Orgánica. Mar del Plata. Noviembre 2005.

