SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Ru-Sn/FMWCNTs EN LA OXIDACIÓN DE ETANOL EN SEMICELDAS ELECTROQUÍMICAS

MARIA FERNANDA BONILLA MONCAYO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2014

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Ru-Sn/FMWCNTs EN LA OXIDACIÓN DE ETANOL EN SEMICELDAS ELECTROQUÍMICAS

MARIA FERNANDA BONILLA MONCAYO

Tesis de grado para optar al título de:
INGENIERO QUÍMICO

Director: Ing. Rubén Jesús Camargo, PhD.
Codirector: Ing. Diego Triviño, Estudiante de doctorado.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2014

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermana por su incondicional apoyo, sin ellos no hubiera podido culminar esta etapa tan importante en mi vida.

Al Dr. Rubén Camargo y Diego Triviño por darme la oportunidad de trabajar con ellos y por su incondicional acompañamiento a lo largo de este proceso.

Al Dr. William Lizcano, por sus significativos aportes y amable colaboración.

A Colciencias por el patrocinio a través del proyecto: DESARROLLO DE MINICELDAS DE COMBUSTIBLE QUE OPERAN CON ETANOL.

A la Universidad del Valle, por la formación tanto profesional como personal.

A Natalia Arroyo y Oscar Barrios por su constante apoyo y preocupación.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN....1
1. MARCO TEÓRICO....3
1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE....3
1.1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO....5
1.1.2. MECANISMOS DE ELECTROXIDACIÓN DEL ETANOL SOBRE PLATINO....6
1.1.3. NANOTUBOS DE CARBÓN....10
2. OBJETIVOS....13
2.1 OBJETIVO GENERAL....13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS....13
3. METODOLOGÍA....14
3.1 REACTIVOS Y SOLUCIONES....14
3.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO....14
3.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES....15
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR POR SEM-EDX....19
3.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES....20
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS....24
4.1. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO....24
4.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES....25
4.2.1 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE SEM-EDX....25
4.2.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN ETANOL....28
4.2.3 CÁLCULO DE ÁREA SUPERFICIAL POR $CO_{ADSORBIDO}$....30
4.2.4 ELECTROXIDACIÓN DE ETANOL....36
4.2.5 CRONOAMPEROMETRÍA....40
5. CONCLUSIONES....42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas mundiales de petróleo [1]. 1
Figura 2. Principio de funcionamiento de una celda de combustible [9]. 3
Figura 3. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación del etanol sobre platino [27]. 6
Figura 4. Mecanismo de oxidación del etanol en la superficie del Pt para un electrodo de etanol. 7
Figura 5. Matriz de arreglos para la oxidación de los diferentes alcoholes[38]. 9
Figura 6. Distribución de cargas del carbono 16
Figura 7. Monte de la semicelda de combustible de etanol directo 21
Figura 8. Análisis FTIR para nanotubos de carbono funcionalizados comercialmente (FMWCNTs) y con tratamiento ácido posterior 24
Figura 9. Solución de 1 mg/mL de nanotubos de carbono funcionalizados. 25
Figura 10. Voltametrías cíclicas a 10mVs^{-1} en 0.5M de H_2SO_4 para los catalizadores sintetizados ...28
Figura 11. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con relación atómica 60:20:20 31
Figura 12. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con relación atómica 50:30:20 32
Figura 13. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con relación atómica 50:10:40 32
Figura 14. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el el catalizador bimetálico Pt-Sn con relación atómica 1:1 33
Figura 15. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador bimetálico Pt-Ru con relación atómica 2:1 33
Figura 16. Resumen del primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para los catalizadores sintetizados 34
Figura 17. Esquema de la electroxidación del etanol del Pt-Ru-Sn/C [60]. 37
Figura 18. Barrido anódico de la Voltametría cíclica de la electroxidación de la solución de 0.5M de H_2SO_4 y 1M de etanol para los catalizadores sintetizados 39
Figura 19. Cronoamperometría de los catalizadores sintetizados en solución de 0.5M de H_2SO_4 y 1M de etanol a 0.5V vs ERH. 40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las celdas de combustible [10] [11].....4
Tabla 2. Relaciones atómicas de los catalizadores trimetálicos.....18
Tabla 3. Cantidades de las sales de los precursores metálicos.....19
Tabla 4. Cantidad de Borohidruro de sodio para reducir.....19
Tabla 5. Análisis EDX del catalizador Pt-Sn/ FMWCNTs. 26
Tabla 6. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru/FWMCNTs. 26
Tabla 7. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru-Sn (50:10:40)/FWMCTNs. 26
Tabla 8. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru-Sn (50:30:20)/FWMCNTs. 27
Tabla 9. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru-Sn (60:20:20)/FWMCNTs. 27
Tabla 10. Densidad de corriente del pico de la región A.....30
Tabla 11. Área activa de los catalizadores sintetizados.....34
Tabla 12. Potenciales de inicio y oxidación de CO para los catalizadores sintetizados. 35

RESUMEN

En este trabajo, se realizó la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de catalizadores de Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Ru-Sn soportados en nanotubos de carbono funcionalizados, empleando como reductor borohidruro de sodio. La caracterización física de los catalizadores se realizó mediante la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) mostrando que los materiales sintetizados tienen un porcentaje metálico del 40% en peso, así mismo las relaciones atómicas de estos fueron las esperadas. Se evidenció también que al funcionalizar el soporte catalítico, se mejoró la dispersión del catalizador en el medio, aumentando el área activa de estos.

La evaluación electroquímica se hizo por voltametría cíclica, oxidación de la monocapa de CO_{ads}, electroxidación del etanol y la cronoamperometría. Los experimentos mostraron que el mejor catalizador para la electroxidación del etanol fue el trimetálico con relación atómica de 50:30:20, ya que presenta una mayor área activa, mayor densidad de corriente en la electroxidación del etanol y una mayor densidad de corriente en la cronoamperometría.

INTRODUCCIÓN

La principal fuente de energía a nivel mundial, son los combustibles fósiles, como el carbón, gas natural y petróleo. Esta dependencia energética es insostenible debido a que son recursos no renovables y además su consumo también contribuye a la contaminación atmosférica, por la emisión de ciertos compuestos como el CO_2, que son responsables de los efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente como el efecto invernadero y la lluvia ácida.

Se sabe además que las reservas de los combustibles fósiles son finitas, se calcula que en el mundo existen aproximadamente 1.62 billones barriles en reserva de petróleo y 12,954.76 trillones de pies cúbicos de reservas de gas natural, de acuerdo al informe anual de U.S. Energy Infromation Administration 2014 [1].

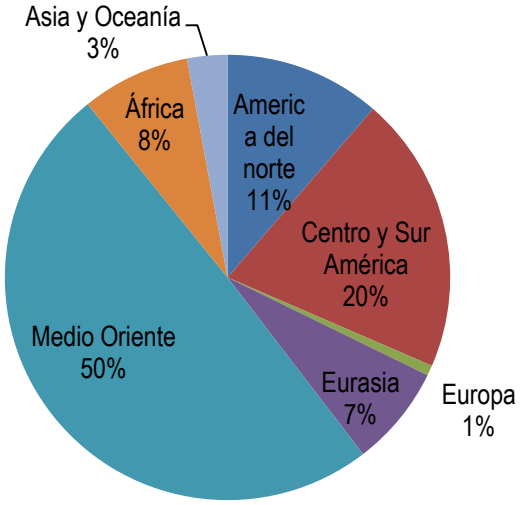


Figura 1. Reservas mundiales de petróleo [1].

Al ritmo actual de consumo mundial de petróleo, se estima que las reservas se podrán agotar aproximadamente en 30 años, fecha que podría ser más cercana si se aumenta el consumo de energía debido al aumento por el crecimiento exponencial de la población mundial [2]. Por lo tanto, el desarrollo de sistemas alternativos de generación de energía amigables con el medio ambiente,

como las celdas de combustible, es una necesidad urgente.

Las celdas de combustible prometen ser una de las soluciones de largo plazo, debido a su sostenibilidad energética, por la reducción sustancial de emisiones de contaminante ambientales por unidad de energía producida. Entre estos sistemas, se encuentran las que utilizan alcoholes como combustibles, las cuales pueden operar a temperatura ambiente y utilizan como electrolito una membrana de intercambio protónico, permitiendo su potencial uso comercial en dispositivos portátiles [3][4].

El etanol es un combustible ideal para las celdas de combustible, ya que ofrece varias ventajas sobre el hidrógeno y el metanol, como una mayor densidad de corriente y facilidad en el transporte, almacenamiento y manipulación. Sin embargo la lenta cinética de oxidación del etanol (EOR, siglas en inglés), es una de las limitantes del rendimiento de la celda. Se conoce que el metal más activo para la electroxidación del etanol es el Platino, el problema es que este se envenena fácilmente con los productos intermediarios.

Estudios preliminares han demostrado que la aleación de Pt-Sn conducen a la EOR a potenciales más bajos que el Pt puro, ya que permite una mejor adsorción del etanol y los óxidos de estaños presentes en la superficie suministran especies oxigenadas, promoviendo la eliminación de los productos intermediaros y liberando sitios activos de Pt [5]. Sin embargo la EOR es baja, por lo tanto es necesario desarrollar catalizadores más activos, por ejemplo la aleación con un tercer metal como el Ru, ya que estudios anteriores han demostrado que este metal también ayuda a la liberación de los sitios activos del Pt, por ser un elemento oxófilo [6][7].

Se puede mejorar también con un cambio en el soporte catalítico por uno que permita tener una mayor dispersión del catalizador, haciendo que aumenten las áreas activas. Por este motivo se llevó a cabo la síntesis del catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn soportado en nanotubos de carbono en semiceldas de etanol, con el fin de mejorar el rendimiento global del sistema electroquímico.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

La celda de combustible es un tipo de celda galvánica que permite la obtención de una corriente eléctrica por conversión directa de la energía química, con una eficiencia aproximada entre 40-50% [8], a partir de la oxidación del combustible en el ánodo. En esta reacción se libera simultáneamente protones y electrones; los protones son transportados hacia el cátodo a través del electrolito y los electrones fluyen a través de un circuito externo llegando al cátodo. En el cátodo el oxígeno reacciona con los protones y electrones transportados desde el ánodo para producir agua.

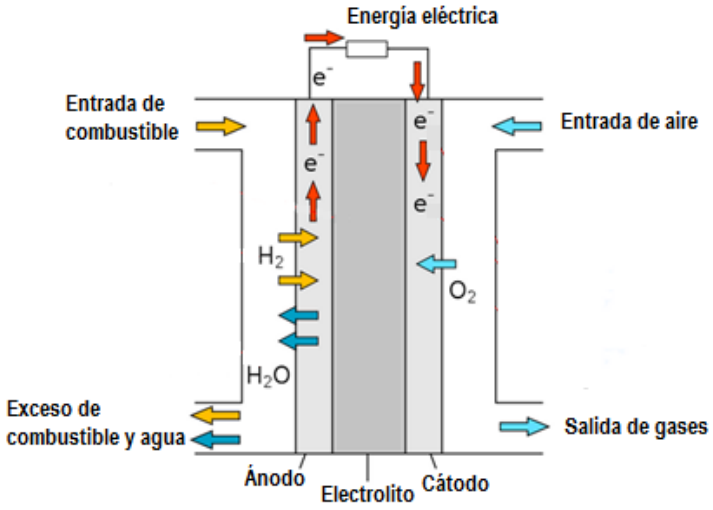


Figura 2. Principio de funcionamiento de una celda de combustible [9].

Se han desarrollado diferentes tipos de celdas de combustible y se clasifican según el tipo de electrolito que utilizan, el cual depende de la temperatura de operación del sistema. En la Tabla 1, se nombran algunas características de los diferentes tipos de celdas de combustible.

Tabla 1. Clasificación de las celdas de combustible [10] [11].

	PEMFC Celda de combustible de membrana de intercambio protónico	**PAFC Celda de combustible de ácido fosfórico**	**AFC Celda de combustible alcalina.**	**MCFC Celda de combustible de carbonato fundido**	**SOFC Celda de combustible de óxido sólido**
Electrolito	Membrana polimérica	Ácido fosfórico líquido	Hidróxido de potasio líquido	Carbonato fundido	Cerámica
Portador de carga	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{-2}	O^{-2}
Temperatura de operación (ºC)	50-80	160-220	60-90	600-700	800-1000
Combustible	H_2, metanol, etanol.	H_2	H_2	H_2, metanol	H_2, metanol, dióxido de carbono.
Densidad de potencia	De 0.7Wcm^{-2} en adelante, depende de las condiciones de operación.	0.14Wcm^{-2}	0.1 – 0.3 Wcm^{-2}	0.1 – 0.12 Wcm^{-2}.	0.15 – 0.7 Wcm^{-2}
Tiempo de vida (h)	>40,000	>40,000	>10,000	>40,000	>40,000
Eficiencia de la celda	45-60	55	40-60	60-65	55-65

Entre los tipos de celdas, se encuentran las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC's), las cuales operan a baja temperatura, emplean una membrana de intercambio protónico como electrolito y operan con diferentes combustibles.

Estas celdas han mostrado tener un buen desempeño cuando utilizan una mezcla de hidrógeno-oxígeno como combustible, sin embargo la principal desventaja es que el hidrógeno es un gas altamente inflamable, siendo difícil su manipulación y almacenamiento [12]. Estos problemas estimulan a los investigadores a emplear directamente el combustible líquido para la alimentación de la celda, evitando en este camino las dificultades y riesgos asociados con el manejo, almacenamiento, transporte y distribución de reactantes gaseosos como el hidrógeno.

Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs) surgen como una buena alternativa para sustituir el hidrógeno, debido a las ventajas que tiene como, emplear químicos orgánicos de cadenas cortas como combustible, los cuales al estar en su estado líquido facilitan el transporte y almacenamiento de estos. Además tienen una alta densidad de potencial, lo que indica que tienen una mayor intensidad de corriente por unidad de área de electrodo [13]. En la actualidad las DAFCs más estudiadas son las que emplean metanol (DMFCs) y etanol (DEFCs) como combustibles [7][14][15].

El metanol fue uno de los primeros líquidos investigados como alternativa al hidrógeno, debido a que es el alcohol más fácil de oxidar, porque cuenta solo con enlaces CH y CO, los cuales son más fáciles de romper [12] y además tiene una alta densidad energética comparada con los otros combustibles líquidos. Sin embargo este combustible es considerado tóxico, no se produce en grandes cantidades y presenta algunos problemas para la comercialización como la lenta cinética anódica y el cruce de este a través de la membrana [16][17]. Por estas razones últimamente se han realizado más investigaciones acerca del etanol como combustible en la celda de combustible.

1.1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

El esquema general de una DEFCs, es igual al que se tiene para una celda de combustible, la diferencia es el electrolito que se utiliza y la circulación de la solución de etanol por el compartimiento del ánodo; en donde ocurre la reacción de oxidación de este en la superficie del catalizador [13].

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs) han llamado la atención últimamente, ya que el etanol tiene una alta densidad energética comparada con el metanol (8.01 $kWhkg^{-1}$ vs 6.09 $kWhkg^{-1}$) [18][19][20] no es tóxico como este, se dispone de la tecnología para su producción a gran escala y además es renovable [21][22]. Sin embargo se requieren mejorar aspectos relacionados con: i) el cruce del combustible líquido a través de la membrana electrolítica [23], ii) la lenta cinética anódica y

catódica debida a la formación de intermediarios fuertes adsorbidos que ocasionan el envenenamiento del catalizador [24].

1.1.2. MECANISMOS DE ELECTROXIDACIÓN DEL ETANOL SOBRE PLATINO

El platino es el catalizador que más se utiliza para la oxidación del etanol, debido a que este es un metal estable y tiene una alta actividad electrocatalítica [14]. Sin embargo, se sabe que a temperaturas bajas este no es un buen catalizador anódico, ya que se envenena fácilmente por los intermediarios adsorbidos, como el acetaldehído y ácido acético, los cuales son productos de una incompleta oxidación del etanol [13][15]. Diversos estudios [25][26] direccionados principalmente a la identificación de intermediarios adsorbidos sobre el electrodo y de los mecanismos de reacción sugieren que la oxidación de etanol puede envolver por lo menos cinco etapas.

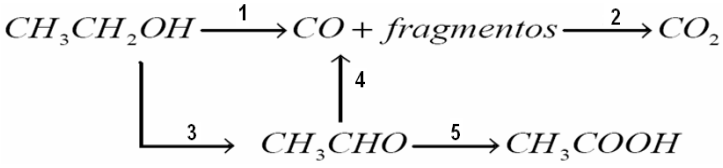


Figura 3. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación del etanol sobre platino [27].

Las rutas capaces de generar 12 electrones corresponden a las (1)-(2) y (3)-(4)-(2). Estas envuelven el rompimiento del enlace C-C de las moléculas de etanol o acetaldehído, para formar CO_{ads} y fragmentos de tipo CH_x, los cuales deben ser posteriormente oxidados a CO. La oxidación final de CO a CO_2 requiere la transferencia adicional de un oxígeno monoatómico al CO, la cual se ve favorecida sobre el platino puro o la aleación de este con otros metales, como el rutenio [28].

La otra ruta corresponde a las etapas (3)-(5), en donde se producen 4 electrones. En la etapa (3) se da la oxidación directa de etanol a acetaldehído a través de la transferencia de 2 electrones, el acetaldehído producido se reabsorbe para oxidarse a ácido acético en la etapa (5), en donde dos electrones más son transferidos. Debido a que en esta ruta se producen un número de electrones inferior al que correspondería a la oxidación completa de etanol a CO_2, produce una menor densidad

energética. La Figura 4 muestra el mecanismo de oxidación del etanol sobre la superficie del Pt que corresponde a la ruta antes mencionada.

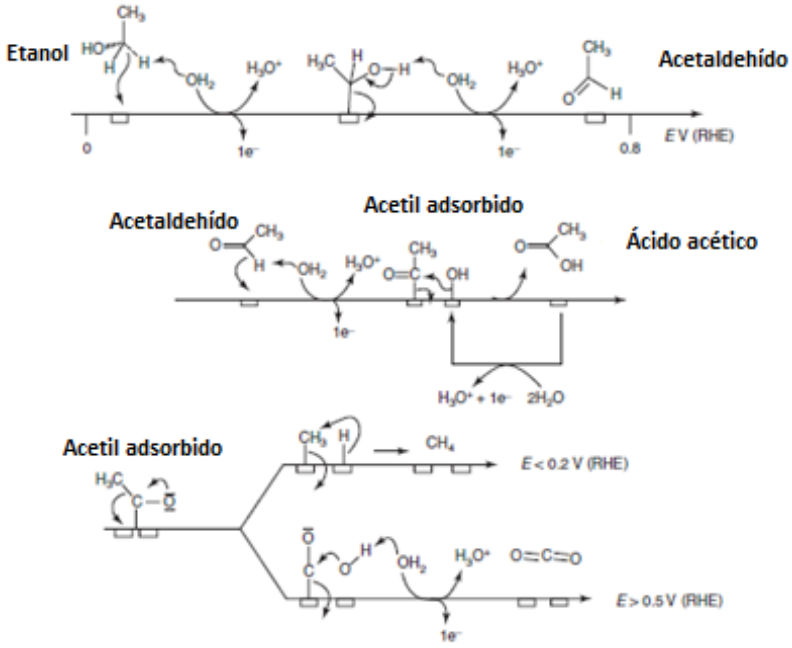


Figura 4. Mecanismo de oxidación del etanol en la superficie del Pt para un electrodo de etanol [13].

Estudios anteriores han demostrado que la oxidación incompleta de etanol a acetaldehído y ácido acético prevalece sobre su oxidación completa a dióxido de carbono. A concentraciones bajas de etanol, el principal producto intermediario es el ácido acético (1 $molL^{-1}$) y en altas concentraciones es el acetaldehído (0.5 $molL^{-1}$) [13][29][30]. En este contexto se ha observado una mejora notable de la actividad electrocatalítica del platino en celdas de etanol directo mediante la introducción de un segundo o tercer metal, entre los que se encuentra el Ru, Sn, Mo, Ir.

El Ru y Sn presentan una mejor actividad electrocatalítica en la electroxidación de etanol [7], debido a que hay un aumento en el mecanismo bifuncional, porque en el caso del Ru, por ser un elemento oxófilo, proporciona especies que contienen oxígeno (grupos hidroxilos) a la superficie de Pt, las cuales reaccionan con el COads y regenerar los sitios activos de Pt; así mismo se incrementa el mecanismo de efecto-ligando, permitiendo la modificación de la densidad del Pt, reduciendo la fuerza del enlace Pt-$CO_{ads,}$ debido a un decrecimiento de la distancia Pt-Pt y mejorando el

rendimiento de la celda [6]. En cuanto a la adición de Sn al Pt, este permite el aumento de la actividad del catalizador hacia la oxidación del etanol, debido a que suministra superficies que contienen oxígeno, permitiendo la oxidación de los intermediarios que se encuentra adyacentes a los sitios activos, el problema es que el Sn disocia el agua a potenciales más bajos que el Pt formando especies OH, los cuales son necesarios para la oxidación del acetaldehído absorbido dando la formación del ácido acético haciendo que cambie la distribución de los productos intermediaros [7][18][14].

Schmid et al (1996)., realizaron pruebas en DEFCs con la aleación Pt-Ru/C como catalizador anódico y observaron que la formación de especies intermedias se inhiben parcialmente debido a la presencia del Ru, favoreciendo la oxidación de las especies absorbidas y por lo tanto la selectividad para el etanol es mayor comparada con la del Pt puro [7].

Un estudio realizado por Purgato et al., (2012), en el que se evaluó la actividad catalítica de diferentes relaciones de Pt:Sn a 90°C, empleando un método de síntesis el de descomposición térmica de los precursores metálicos poliméricos (DPP); encontró que los catalizadores que tienen un menor contenido de Sn ($Pt_{80}Sn_{20}$/C) presentan una mejor actividad electrocatalítica y estabilidad frente a la oxidación del etanol, debido a las aleaciones que se forman y además un alto contenido de Sn puede conducir a una disminución de la conductividad electrónica, debido a que este puede formar óxido de Sn, el cual tiene una mala conductividad [31].

En este estudio se verificó que la adición de Sn contribuye a la formación de catalizador más selectivo para la oxidación del etanol, mediante un análisis de cromatografía de gases. Sin embargo al realizar las mediciones de cronoamperometría al mejor catalizador sintetizado, este mostró una baja densidad de potencia 37 $mW.cm^{-2}$ a 90 $mA.cm^{-2}$[32], probablemente debido al envenenamiento del catalizador por productos intermediaros, principalmente el acetaldehído, debido a la aleación Pt_3Sn, la cual promueve la oxidación del etanol a acetaldehído a bajos potenciales [33].

Otros estudios realizados con Pt-Sn como catalizador anódico, pero empleando como método de síntesis el poliol a temperatura de operación 25°C, demostraron que la relación de Pt:Sn (1:1)

presentó una mejor actividad electrocatalítica para la oxidación del etanol, además de dar un alto voltaje de celda (0.82V) comparado con la del Pt (0.55V) [34][35]. Esto se da debido a que se forman unas mejores aleaciones metálicas, las cuales suministran bastantes grupos OH, que permiten tener más sitios de Pt activos y obtener mejor resultados [21][36][37].

Estudios relacionados con la aleación Pt-Ru-Sn/C en DEFCs, muestran una actividad más alta para la electroxidación del etanol en comparación con los catalizadores, debido a las interacciones que se dan entre el Sn y Ru, las cuales debilitan la unión entre las especies hidroxilo y la superficie del catalizador, promoviendo la electroxidación de las especies absorbidas. A demás se encontró una alta dispersión de las partículas del metal con una distribución uniforme sobre la superficie del carbón [5].

Recientes estudios realizados por Chun y Shul en el 2010, emplearon un método estadístico para determinar las relaciones óptimas de cargas catalíticas para el etanol, metanol y 2-propanol, cuando se tiene como catalizador anódico una aleación de Pt-Ru-Sn/Vulcan VX-72. Para poder seleccionar las relaciones metálicas óptimas del catalizador anódico para cada alcohol, realizaron 66 arreglos con diferentes cantidades metálicas y empleando quinina como indicador de la actividad catalítica [22] [15] [38].

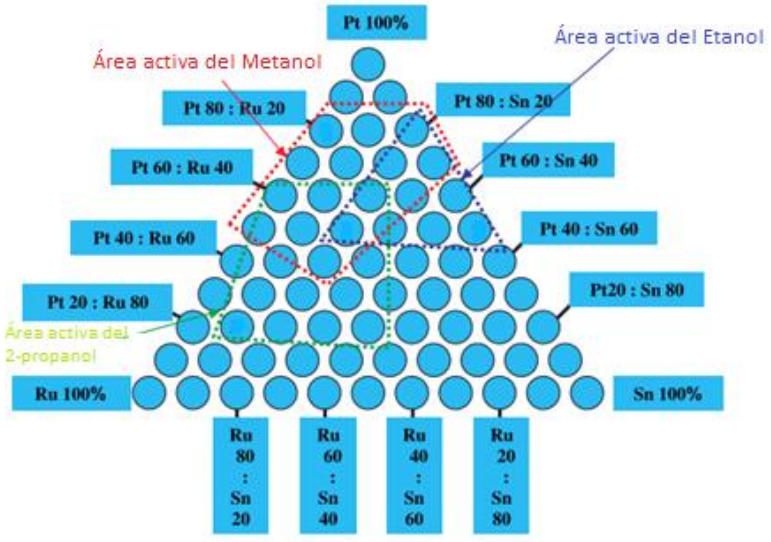


Figura 5. Matriz de arreglos para la oxidación de los diferentes alcoholes[38].

La dispersión del catalizador se mejora notablemente utilizando un soporte catalítico el cual permita aumentar el área de reacción. Entre los tipos de soportes están los nanotubos de carbono que han sido investigados por tener buenas propiedades eléctricas, mecánicas y presentar una buena resistencia a la corrosión [39][40].

Se han realizaron pruebas en DEFCs empleando Pt-Ru como catalizador anódico, pero esta vez soportado en nanotubos de carbono (MWCNTs), encontrando una alta deposición de cargas de catalizador en los nanotubos de carbono, haciendo que aumente el área activa y por lo tanto aumentando el rendimiento de las celdas [41]. Se han hecho estudios también con la aleación de Pt-Sn soportado en nanotubos de carbono, para ver el comportamiento de la celda y los resultados obtenidos mostraban que el rendimiento de la celda de combustible aumentó, debido a una mejora de la interacción entre el metal y el soporte [39].

1.1.3. NANOTUBOS DE CARBÓN

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras de carbono cilíndricas huecas, con un radio de algunos cuantos nanómetros y longitud de hasta 20 cm. Las paredes del cilindro son átomos de carbono arreglados de forma hexagonal (grafeno), los cuales están unidos por la hibridación sp2 y por lo general tiene un extremo cubierto con un hemisferio del fullereno. Los nanotubos de carbono son las únicas nanoestructuras que tienen unas elevadas propiedades electrónicas y electrónicas derivadas de su estructura química [42][43].

Dependiendo del proceso de fabricación de los CNT hay dos tipos: nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Los SWCNTs tienen una estructura simple y diámetros entre 0.4-3 nm. Los MWCNTs consisten en dos o más cilindros concéntricos de láminas de grafeno coaxialmente dispuestos alrededor de un núcleo hueco y pueden tener radios de hasta de 100 nm [44], estos tipos de nanotubos han mostrado ser más resistentes a la corrosión comparados con el Vulcan XC-72 [45].

Se han realizado pruebas en DEFCs con Pt-Ru soportado en MWCNTs como catalizador anódico, donde los resultados muestran un aumento en el rendimiento de las celdas, debido a que hay una alta deposición de partículas de catalizador en los nanotubos de carbono, dando como resultado una mayor área activa [41]. Se observó el mismo comportamiento cuando se tiene la aleación de Pt-Sn soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple como catalizador anódico, debido a una mejora de la interacción entre el metal y el soporte [39] y además debido a la buena dispersión del catalizador en el soporte se tenía un mejor acceso a este [46].

A pesar de las ventajas que de los MWCNTs al utilizarse como soporte anódico, estos han presentado algunas limitaciones debido a los problemas asociados con la dispersión de estos durante el procedimiento de síntesis del catalizador, por el tamaño nanométrico que se tienen. Además en algunas ocasiones se ha observado una inadecuada interacción superficial entre los MWCNTs y la aleación metálica [42], dando como resultado aleaciones secundarias que afectan el rendimiento de la celda. Para mitigar estos problemas se realiza la funcionalización de los MWCNTs, que consiste en insertar grupos funcionales en la pared de los MWCNTs [47].

Entre los métodos de funcionalización más comunes se encuentra el de amino, que consiste en la inmersión de los MWCNTs en una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico (relación 3:1), los cuales permiten incorporar grupos –COOH a la superficie del nanotubo y mejorar la interacción entre el soporte y el catalizador. El problema de este es que la dispersión de los nanotubos funcionalizados no es buena en solventes convencionales [48][49].

Otro de los métodos de funcionalización es el que propusieron Osorio et al, consistía en emplear una mezcla de tres ácidos (H_2SO_4, HNO_3 y HCl), el cual permite adherir satisfactoriamente los grupos hidroxilo y carbonilo a las paredes de los nanotubos, mantener la estructura de los nanotubos después del tratamiento y además tener una buena dispersión de estos en el medio, mostrando una mayor eficiencia de adsorción de los grupos funcionales [47].

En el 2011, Andrés Rodríguez y José Guerrero realizaron pruebas con el catalizador anódico Pt-Ru (relación atómica 2:1) soportado en nanotubos de carbono funcionalizados (FMWCNTs) y sin

funcionalizar en celdas de combustible de metanol directo. Encontraron que el catalizador soportado en FMWCNTs presenta una mayor tolerancia al envenenamiento con CO y una mayor actividad catalítica para la electroxidación del metanol, debido a una mayor dispersión del catalizado en el soporte de carbono [50].

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y evaluar electrocatalizadores de Pt-Ru-Sn/FMWCNTs y su efecto sobre la electroxidación del etanol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalizadores de Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Ru-Sn, soportados en nanotubos de carbono funcionalizados.
- Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores sintetizados.
- Medir el área activa específica de los catalizadores preparados.
- Determinar la respuesta electroquímica de los catalizadores sintetizados en semicelda de etanol.

3. METODOLOGÍA

La metodología se encuentra dividida en las siguientes fases: funcionalización de los nanotubos de carbono, preparación de catalizadores, caracterización de los catalizadores por SEM-EDX y montaje de la semicelda de combustible de etanol directo para la determinación de potenciales y densidades de corriente.

3.1 REACTIVOS Y SOLUCIONES

Los reactivos que se utilizaron durante el desarrollo de la tesis son, ácido sulfúrico (grado analítico, 96.58% Fisher Scientific), ácido nítrico (grado analítico, 69.5% Fisher Scientific), ácido clorhídrico (grado analítico, 37.4% Fisher Scientific), Náfion (Sigma Aldrich 5% en alcoholes alifáticos y Etanol Absoluto (grado analítico, >99.8% Sigma Aldrich). Además de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados comercialmente (diámetro externo 20-30nm, longitud 10-30μm, pureza >95%p, contenido funcional 1.23%p y contenido de cenizas <1.5%p, marca CheapTubes) y los correspondientes precursores metálicos, para el Pt (H_2PtCl_6*$6H_2O$ Ácido cloroplatínico hexahidratado,>37.5% Pt, Sigma Aldrich), Ru (Cloruro de rutenio (III), PM Group) y para Sn (Cloruro de Estaño (II) dihidratado, >99.995% Sn, Sigma Aldrich).

3.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono comerciales se funcionalizan con el objetivo de adicionar grupos funcionales a las paredes de los nanotubos, mejorando así la impregnación de los precursores metálicos. El método de funcionalización utilizado es el presentado Osorio et al [47] y consiste en la adición de los nanotubos a una mezcla de ácidos.

Se empleó este método para la funcionalización de los nanotubos, debido que fue el que mejor resultados presentó de acuerdo a un estudio comparativo realizado previamente en el grupo de investigación. El procedimiento se escribe a continuación:

1. Preparar una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico, en una relación de 3:1 (9 mL de ácido sulfúrico y 3 mL de ácido nítrico). Esta preparación se realiza dentro de una campana de extracción, debido a que la reacción produce vapores que pueden quemar.
2. Adicionar 0.5 g de MWCNTs a la solución de ácidos y realizar un tratamiento ultrasónico durante 2 h, para homogenizar la solución.
3. Dejar reposar la solución durante todo un día para dar tiempo de reacción.
4. Adicionar a la solución de nanotubos 2 mL de ácido clorhídrico y dejar reaccionar durante aproximadamente 15 min.
5. Neutralizar la solución con hidróxido de amonio (53.1 mL), procurando que sea un goteo lento (cada 4 s).
6. Filtrar la solución con una membrana de acetato de celulosa de 0.45 μm.
7. Lavar la solución con agua MilliQ en un equipo de filtración de polisulfona hasta que el pH de lo filtrado alcance los 5.5 y se procede al proceso de secado.

3.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Para poder realizar una comparación electroquímica del catalizador trimetálico, se sintetizaron los catalizadores bimetálicos de Pt-Ru y Pt-Sn soportados sobre nanotubos de carbono funcionalizados mediante el método de impregnación-reducción con borohidruro de sodio. Los procedimientos para cada uno se describen a continuación.

Para la impregnación de los metales al soporte se debe tener en cuenta el pH de la solución del precursor establece tanto la naturaleza como la cantidad de sitios cargados en la superficie y el número de iones que puede adsorbe [51]

La Figura 6 muestra la distribución de las cargas que puede adquirir el carbono como soporte, las cuales pueden ser positivas o negativas dependiendo del pH de la solución (naturaleza anfotérica).

La carga con la que se encuentre el soporte determinaría la facilidad del catalizador metálico por adsorberse en el soporte.

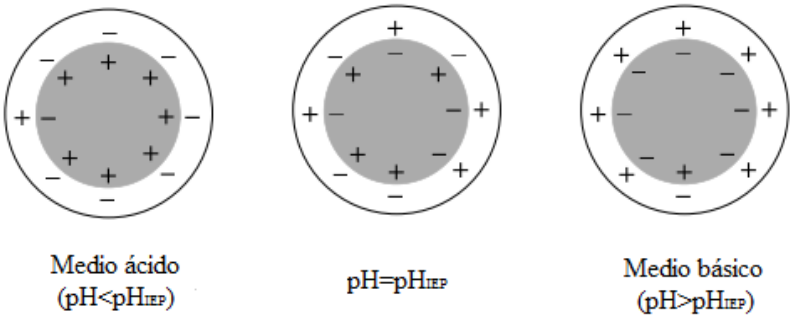


Figura 6. Distribución de cargas del carbono

La carga superficial neta es la suma de las cargas de la capa superficial del soporte y la carga de la capa alrededor de la partícula. El punto isoeléctrico (pH_{IEP}) corresponde al pH en el cual la carga neta superficial es cero. Estudios [52] [53] han demostrado que cuando se tiene pH superiores a pH_{IEP} la superficie, en este caso el MWCNTs atrae cationes, mientras que en el caso contrario atrae aniones. Teniendo en cuenta que el metal proveniente del precursor lo hace en forma de catión ($Pt^{+4}Cl_6^{-1}$, $Ru^{+3}Cl_3^{-1}$ y $Sn^{+2}Cl_2^{-1}$) el pH óptimo para realizar las impregnaciones es el básico.

3.3.1 Preparación del catalizador Pt-Ru

Con base en estudios recientes [50], donde se observa que al cambiar el soporte catalítico del catalizador bimetálico de Pt-Ru por nanotubos de carbono funcionalizados, la actividad catalítica de la celda de metanol aumenta, se decidió sintetizar este catalizador para emplearlo como catalizador anódico de una celda de etanol y realizar una comparación electroquímica de este con el catalizador trimetálico.

Este catalizador, se preparó con una relación atómica 2:1, una carga metálica del 40% y la síntesis se basa en el trabajo presentado por Gonzales et al (2011) [50], el cual consiste en la reducción de los precursores de Pt (H2PtCl6·6H2O) y Ru (RuCl3) con Borohidruro de Sodio (NaBH4) en los

MWCNTs. Este método consiste en:

1. Realizar una dispersión de 6 mg nanotubos funcionalizados en 15 mL de agua MilliQ y realizarle un tratamiento ultrasónico durante 30 min.
2. Preparar una solución de 7 mg de H_2PtCl_6 en 5 mL de solución de hidróxido de sodio y otra solución de 2 mg de $RuCl_3$ en 5 mL de solución de hidróxido de sodio.
3. Colocar en ultrasonido durante aproximadamente 5 min las soluciones de los precursores para homogenizar la solución.
4. Adicionar la solución de H_2PtCl_6 a la dispersión de nanotubos y dejarlos durante 4 h para dar tiempo de impregnación.
5. Añadir la solución de $RuCl_3$ a la solución anterior y dejarlos durante 4 h para impregnación.
6. Reducir el catalizador agregando solución de borohidruro de sodio (90 mg de borohidruro en 5 mL de agua MilliQ), se deja reaccionar durante un día.
7. La solución fue filtrada y lavada con agua MilliQ hasta obtener un pH de 5.
8. Secar la dispersión de nanotubos en un horno a 150°C durante 8 h.

3.3.2 Preparación del catalizador Pt-Sn

El catalizador bimetálico Pt-Sn es el que mejor actividad catalítica ha demostrado tener para la oxidación de etanol, por lo tanto se sintetizó este pero utilizando nanotubos de carbono funcionalizados como soporte catalítico para mejorar la interacción entre la matriz de los nanotubos y el catalizador y además tener una mejor dispersión del catalizador en el soporte.

Para la síntesis de este catalizador uno de los métodos empleados es el de poliol, el cual consiste en utilizar como solvente y agente reductor el etilenglicol. Este método de síntesis permite un tamaño de partículas más pequeñas y una mejor distribución del catalizador en el soporte [54]. Sin embargo en el presente trabajo, se utilizó el método de borohidruro de sodio como método de síntesis, debido a que en el método anterior se presentaron dificultades, como el apelmazamiento y la adherencia del catalizador al filtro en la etapa de lavado.

Este catalizador, se preparó con una relación atómica 1:1, una carga metálica del 40% y el método de síntesis fue el de impregnación-reducción con borohidruro de sodio, el cual consiste como su nombre lo indica en la impregnación de los precursores de Pt ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) y Sn ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) en los nanotubos funcionalizados y su posterior reducción con borohidruro de sodio ($NaBH_4$).

El procedimiento para desarrollar esta síntesis es similar al mostrado anteriormente, la diferencia está en las cantidades a preparar de los precursores metálicos y por lo tanto de borohidruro empleado, siendo 5.3 mg de H_2PtCl_6, 3,8 mg de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y 91 mg de borohidruro.

3.3.3 Preparación de los catalizadores Pt-Ru-Sn

Se prepararon tres catalizadores trimetálicos con diferentes relaciones molares de x:y:z de Pt-Ru-Sn, respectivamente, los cuales se sintetizaron por el método de reducción de los precursores de Pt ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), Ru ($RuCl_3$) y Sn ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) sobre MWCNTs con Borohidruro de Sodio (NaBH4), como agente reductor y con una carga metálica del 40%.

Tabla 2. Relaciones atómicas de los catalizadores trimetálicos

Metal	1	2	3
Pt	50	60	50
Ru	30	20	10
Sn	20	20	40

Se decidió sintetizar los catalizadores trimetálicos de acuerdo a las anteriores relaciones atómicas, debido a que se encontraban dentro del área activa del etanol según la matriz realizada por Chun y Shul. El método de preparación consistió en:

1. Realizar una dispersión de 6 mg nanotubos funcionalizados en 15 mL de agua MilliQ y realizarle un tratamiento ultrasónico durante 30 min.
2. Preparar las siguientes soluciones:

Tabla 3. Cantidades de las sales de los precursores metálicos

Precursor metálico	1 (mg)	2(mg)	3 (mg)
Pt	5.3	6.4	5.3
Ru	2.5	1.6	0.8
Sn	1.5	1.5	3.1

Todas utilizan como solvente la solución de hidróxido de sodio.

3. Colocar en ultrasonido durante aproximadamente 5 min las soluciones de los precursores para homogenizar la solución.
4. Adicionar la solución de H_2PtCl_6 a la dispersión de nanotubos y dejarlos durante 4 h para la impregnación. Posteriormente añadir la solución de $RuCl_3$ a la solución anterior y dejarlos durante 4 h para impregnación. Por último agregar la solución de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ a la solución anterior y dejarlos durante 4 h para impregnación.
5. Para realizar la reducción de la solución se agrega la solución de borohidruro de sodio, la cual depende del catalizador que se esté sintetizando, a continuación se presenta una tabla con las cantidades de borohidruro.

Tabla 4. Cantidad de Borohidruro de sodio para reducir

	1	2	3
Borohidruro de Sodio	92.93	95.34	91.72

Las soluciones se preparan con agua MilliQ y dejar reaccionar durante un día.

6. Filtrar la solución y lavarla con agua MilliQ hasta obtener un pH de destilado de 5.
7. Secar la dispersión de nanotubos en un horno a 150°C durante 8 h.

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR POR SEM-EDX

Para la determinación de la composición elemental y la morfología de los catalizadores sintetizados,

se realizó a cada uno un análisis superficial, mediante un Microscopio Electrónico de Barrido equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio (SEM-EDX) del Laboratorio del Centro de Microscopía de la Universidad de Los Andes.

3.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES

La determinación de potenciales y densidades de corriente de la electroxidación del etanol con los catalizadores sintetizados empleados como catalizadores anódicos, se realizaron en un potensiostato/galvanostato modelo RDE-710 de Gamry Instruments. Este tiene acoplado un computador, el cual cuenta con un software, que permite el ingreso de datos de condiciones de trabajo. Además se realizaron pruebas de áreas superficiales con $CO_{adsorbido}$.

3.5.1 Montaje de la semicelda de combustible de etanol directo

La semicelda de combustible consta de una celda de vidrio con cinco entradas en la parte superior para los electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo), la manguera para realizar el respectivo burbujeo que se necesitan en las pruebas y una para la salida de los gases.



Figura 7. Monte de la semicelda de combustible de etanol directo

Los electrodos se elaboraron de la siguiente manera:

- Electrodo de trabajo: consta de un trozo de grafito donde se distribuyeron los catalizadores sintetizados. Antes de la aplicación, los catalizadores tienen una preparación, que consiste en dispersar 2 mg de polvo catalítico en 0.5 mL de agua desmineralizada y 15 µL de Náfion en un baño de ultrasonido por 1 h. Posteriormente con una micropipeta se toma 20 µL de la solución, la cual se deposita en la superficie de grafito (previamente limpio, pulido y lavado con agua

desmineralizada) y se deja secar a temperatura ambiente en el interior de una campana de extracción, para evitar su contaminación.

- Contraelectrodo de grafito pirolitico.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl

3.5.2 Voltametría cíclica

Para evaluar el efecto de los barridos de potencial sobre la superficie del electrodo de trabajo se utilizó una solución de 0.5 M de H_2SO_4 y se realizaron barridos con 10 ciclos cada uno en intervalos de 0.05 y 1 V vs ERH a 10 mVs^{-1} [36].

3.5.3 Cálculo de área superficial por $CO_{adsorbido}$

El área del catalizador donde se realizan la electroxidación del etanol se denominan área activa, para determinar esta área con los catalizadores sintetizados, se depositó una capa de CO sobre la superficie del electrodo de trabajo, para esto se realizó un burbujeo constante de CO durante 10 min sobre una solución de 0.5 M de H_2SO_4 con el electrodo de trabajo a 50 mV vs ERH [50][36]. Posteriormente con el mismo potencial se burbujeo N_2 durante 30 min para quitar todo el CO que no haya sido adsorbido, luego para determinar la completa oxidación del CO se realizó cinco pruebas de voltametría cíclica entre los intervalos de 0.05 y 1V vs ERH [15]. Para determinar el área activa del catalizador sintetizado, el valor del área bajo la curva de la voltametría cíclica se dividió por la carga específica para una monocapa de CO absorbido de la mezcla.

3.5.4 Electroxidación de etanol.

Para la evaluación de la electroxidación del etanol se realizaron barridos de potencial sobre la superficie del electrodo de trabajo empleando soluciones de 0.5 M de H_2SO_4 y 1 M de Etanol al 96%, en el intervalo de 0.05 y 1 V vs ERH [36].

3.5.5 Cronoamperometría

Para medir la variación de la densidad de corriente como resultado de un salto de potencial y ver el comportamiento de los catalizadores sintetizados en una celda de combustible, se realizaron cronoamperometría a potenciales constantes de 0.5 V vs ERH en una solución de ácido sulfúrico (0.5 M) y etanol (1 M) durante 100s y con una temperatura controlada de 30°C.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Se realizó un análisis FTIR a los nanotubos funcionalizados con ácido y se les comparó con unos nanotubos funcionalizados comercialmente, los resultados obtenidos se presentan en Figura 8.

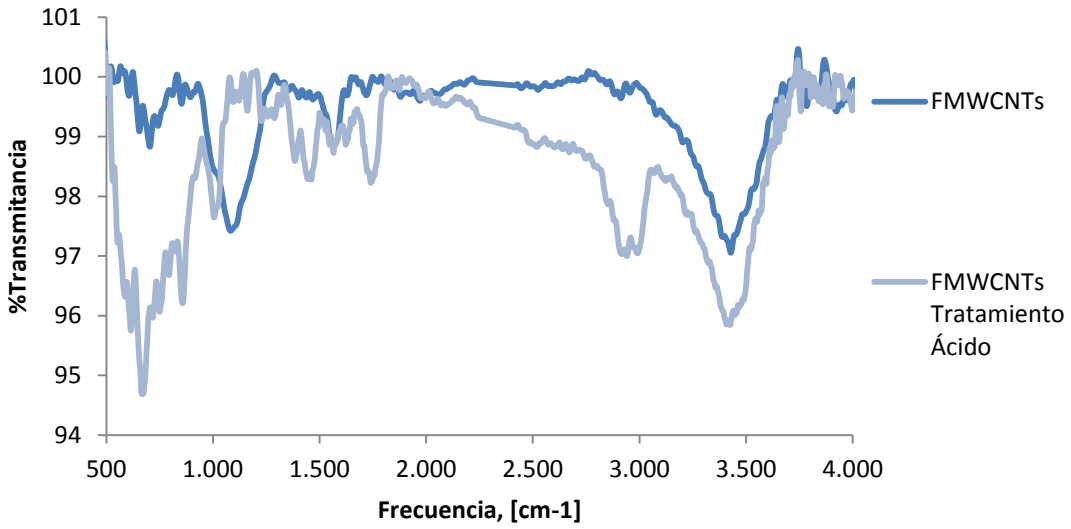


Figura 8. Análisis FTIR para nanotubos de carbono funcionalizados comercialmente (FMWCNTs) y con tratamiento ácido posterior

Mediante este análisis se determina que para los nanotubos funcionalizados con ácido hay presencia de varios tipos de enlaces; enlaces C-OH que corresponden a la banda cercana a los 3,400 cm^{-1}, enlaces HC=O que corresponden a la banda cerca a los 2,900 cm^{-1}, enlaces C-O que corresponden a la banda cerca a los 1,100 cm^{-1} y enlaces C=O que corresponden a la banda cerca a los 1,540 cm^{-1}. Estos últimos se asocian a la cadena principal de los nanotubos, indicando que la estructura de estos se preservó a pesar del tratamiento ácido al que se sometieron. Se adhirieron también enlaces tipo OSO_3H, los cuales corresponden a la banda cercana a los 1,380 cm^{-1} [55][46].

Al funcionalizar los nanotubos, se mejora la dispersión en solventes orgánicos presentando una velocidad de sedimentación menor comparada con los nanotubos funcionalizados comercialmente, además no se observa ni aglomeración ni precipitación de nanotubos con el transcurso del tiempo.

.

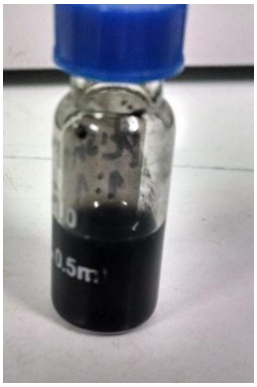


Figura 9. Solución de 1 mg/mL de nanotubos de carbono funcionalizados.

4.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES

4.2.1 Caracterización superficial mediante SEM-EDX

Los catalizadores sintetizados se analizaron mediante la técnica EDX que permite conocer la composición porcentual atómica y en peso de este, y determinar la relación en el contenido de los metales y carbono. Los resultados obtenidos de los cinco catalizadores sintetizados se muestran en las tablas de la 5 a la 9.

Los resultados obtenidos para este catalizador muestran una relación atómica Pt-Sn cercana a 1:1, y una carga metálica aproximada a 40%. Así como una relación atómica Pt-Ru cercana a 1:1, y una carga metálica aproximada a 41%.

Tabla 5. Análisis EDX del catalizador Pt-Sn/ FMWCNTs.

Elemento	%Peso	%Atómico
C	52.13	70.09
O	8.65	8.11
Sn	13.45	10.05
Pt	25.77	11.75
TOTAL	100	100

Tabla 6. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru/FWMCNTs.

Elemento	%Peso	%Atómico
C	58.63	74.38
Ru	8.75	8.74
Pt	32.62	16.88
TOTAL	100	100

Tabla 7. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru-Sn (50:10:40)/FWMCTNs.

Elemento	%Peso	%Atómico
C	36.65	66.71
O	9.17	25.35
Ni	2.17	0.81
Ru	3.83	0.8
Sn	14.73	2.65
Pt	33.45	3.68
TOTAL	100	100

Los resultados obtenidos para este catalizador muestran una relación atómica Pt-Ru-Sn cercana a 50:10:40, y una carga metálica aproximada a 52%. En esta muestra de catalizador, hay una pequeña cantidad de impureza superficial (Ni), la cual es propia de la síntesis de los nanotubos.

Tabla 8. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru-Sn (50:30:20)/FWMCNTs.

Elemento	%Peso	%Atómico
C	51.46	68.74
O	2.1	6.46
Si	4.01	3.75
Ru	17.11	5,78
Pt	4.14	4.18
TOTAL	21.18	11.09

Los resultados obtenidos para este catalizador muestran una relación atómica Pt-Ru-Sn cercana a 50:30:20, y una carga metálica aproximada a 42%. En este catalizador ocurre una situación similar al anterior, solo que esta vez la impureza es diferente (Si).

Tabla 9. Análisis EDX del catalizador Pt-Ru-Sn (60:20:20)/FWMCNTs.

Elemento	%Peso	%Atómico
C	53.48	70.83
O	6.75	6.59
Ru	10.94	3.85
Sn	9.86	5.78
Pt	18.97	12.95
TOTAL	100	100

Los resultados obtenidos para este catalizador muestran una relación atómica Pt-Ru-Sn cercana a 60:20:20, y una carga metálica aproximada a 40%.

4.2.2 Voltametría cíclica en etanol

La evaluación electroquímica de los catalizadores sintetizados se inicia con la obtención de los perfiles voltamétricos de cada material en medio ácido, esto se hace con el fin de analizar la estructura superficial del electrodo, observar la pureza del electrolito y determinar un buen funcionamiento del sistema. La Figura 10 muestra los resultados de los voltagramas para los catalizadores.

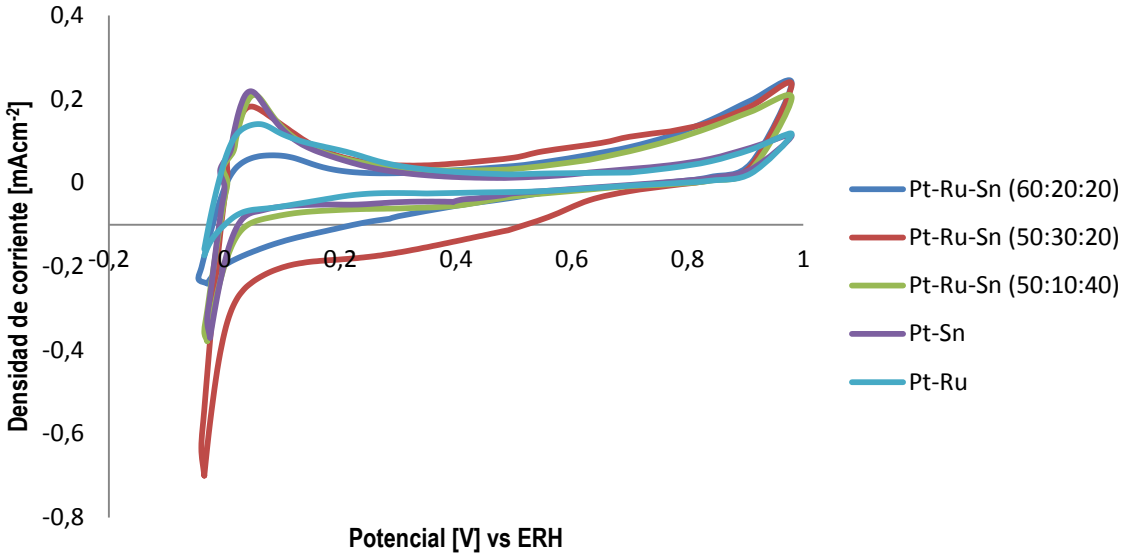


Figura 10. Voltametrías cíclicas a 10mVs^{-1} en 0.5M de H_2SO_4 para los catalizadores sintetizados

El perfil en ácido sulfúrico de los materiales sintetizados presentaron tres principales regiones [56]:

- Región A (denominada región de hidrógeno): comprendida entre los 0.05 y 0.4 V vs ERH. En esta región es donde ocurren los proceso de adsorción de hidrogeno en la parte catódica formado por la reducción de iones H^+ presentes en el electrolito; mientras que la parte anódica se presenta la oxidación del hidrógeno adsorbido.

$$\mathrm{Pt} + H^+ + 1\,e^- \rightarrow Pt - H_{ads} \qquad \text{Barrido catódico}$$

$Pt - H_{ads} \rightarrow \mathrm{Pt} + H^+ + 1\,e^-$ Barrido anódico

Este proceso muy reversible, ya que como se observa las cantidades de cargas involucradas en los dos barridos son iguales.

- Región B: comprendida entre 0.4 y 0.8 V vs ERH. En esta región es donde ocurren procesos no farádicos, es decir, las corrientes medidas corresponden a un reordenamiento de iones o dipolos entre la interface metal-solución, denominada como la doble capa eléctrica.

- Región C: comprendida entre 0.8 y 1.4 V vs ERH. En esta última región ocurre en el barrido anódico el proceso de oxidación en el platino, debido a la disociación del agua y la adsorción de especies oxigenadas sobre la superficie del electrodo de platino, y en el barrido catódico se reducen los óxidos formados durante el barrido anódico.

$\mathrm{Pt} + H_2O \rightarrow Pt - (OH_{ads}) + H^+ + 1\,e^-$ Barrido catódico

$Pt - (OH_{ads}) \rightarrow Pt - O + H^+ + 1\,e^-$ Barrido anódico

Como se puede observar en los voltagramas, la región de adsorción/desorción de hidrógeno (región A) presenta unos picos a potenciales inferiores a 0.25 V, lo que corresponde a la superposición de las corrientes de desorción de hidrógeno con las corrientes anódicas de la adsorción de especies oxigenas tanto del rutenio como del estaño que producen los óxidos de estos metales [57][58][59][60][61]. El catalizador bimetálico Pt-Sn, es el que más alto presenta el pico en esta región, seguido de los catalizadores trimetálicos con mayor relación atómica de Sn (50:10:40 y 50:30:20), este comportamiento se presenta debido a que disminuye el contenido de óxidos de estaño que se producen a voltajes inferiores a 0.25 V, comportamiento presentado por el estudio realizado por Neto et al [62][63].

Tabla 10. Densidad de corriente del pico de la región A

Catalizador	Pico de densidad de corriente de la región A [$mAcm^{-2}$]
Pt-Ru-Sn (60:20:20)	0.065
Pt-Ru-Sn (50:30:20)	0.182
Pt-Ru-Sn (50:10:40)	0.209
Pt-Sn	0.218
Pt-Ru	0.140

En cuanto a la región de la doble capa, se observa que los catalizadores trimetálicos presentan una doble capa más amplia en comparación con los bimetálicos; el catalizador de relación atómica 50:30:20, es el que más amplia región presenta. Este comportamiento se debe a un mayor contenido de grupos oxigenados en la superficie del soporte modificado, dados por la presencia del Ru y Sn. Según estudios realizados por Watanabe et al., la presencia de éstos grupos afecta la capacitancia de la doble capa, ya sea por la intrusión de otro metal que adsorba más fácilmente grupos oxigenados en la superficie del catalizador, o por la presencia de dichos grupos en el soporte de carbono que interactúa con diversos iones y especies polares contribuyendo al incremento de la capacitancia [64].

4.2.3 Cálculo de área superficial por $CO_{adsorbido}$

En un proceso electroquímico la corriente involucrada es una medida de la velocidad a la cual ocurre la reacción, esta es directamente proporcional al área de la interface electrodo-solución. Lo que implica que si hay diferencias entre las áreas electroquímicas de los electrodos del mismo material, esta se verá reflejada en una diferencia en los niveles de corriente medidos. Por lo tanto para poder realizar comparaciones entre diferentes materiales, es conveniente normalizar las corrientes en las respuestas electroquímicas, empleando los factores de normalización correlacionados con las áreas electroquímicas.

Se sabe que la molécula de CO se adsorbe a los catalizadores de forma estable [65], por lo tanto uno de los métodos de normalización consiste en utilizar la adsorción de una monocapa de CO. Este método supone que: i) una monocapa de CO_{ads} en la superficie del electrodo, ocupa todos los sitios activos de la superficie catalítica, ii) todos los sitios están ocupados por moléculas de CO adsorbido, serán los mismos usados durante la electroxidación de etanol [66].

Además se emplea el CO, debido a que este es un intermediario de reacción de oxidación del etanol, el cual envenena la superficie de los catalizadores. La reacción involucrada en este proceso de adsorción-desorción se muestra a continuación, en donde se producen $2e^-$ por cada molécula de CO oxidada.

$$Pt - CO_{ads} + H_2O \rightarrow Pt + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Las siguientes figuras muestran los barridos anódicos de los catalizadores sintetizados para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads}.

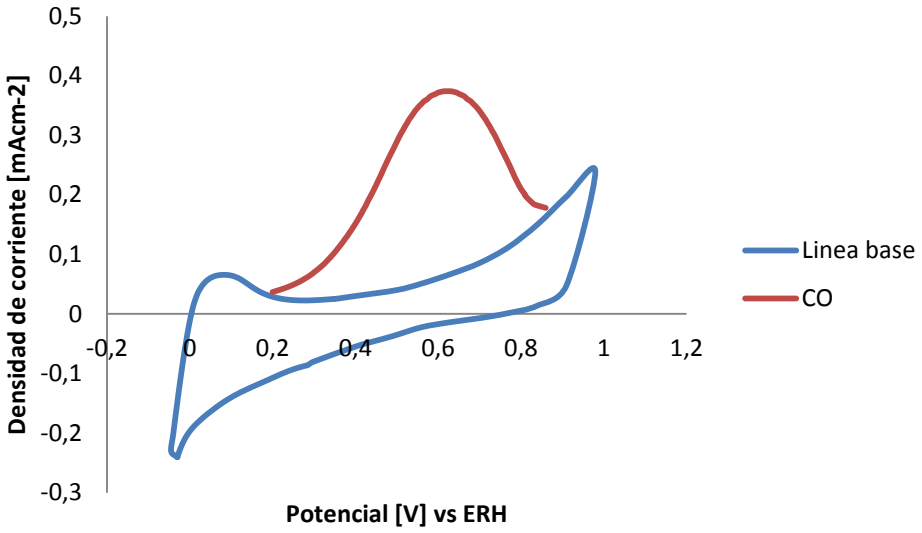


Figura 11. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con relación atómica 60:20:20

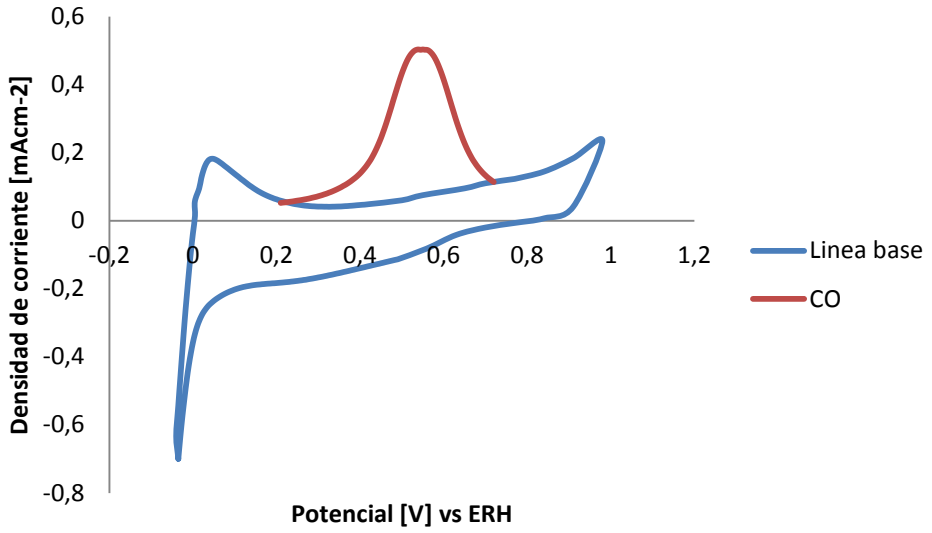


Figura 12. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con relación atómica 50:30:20

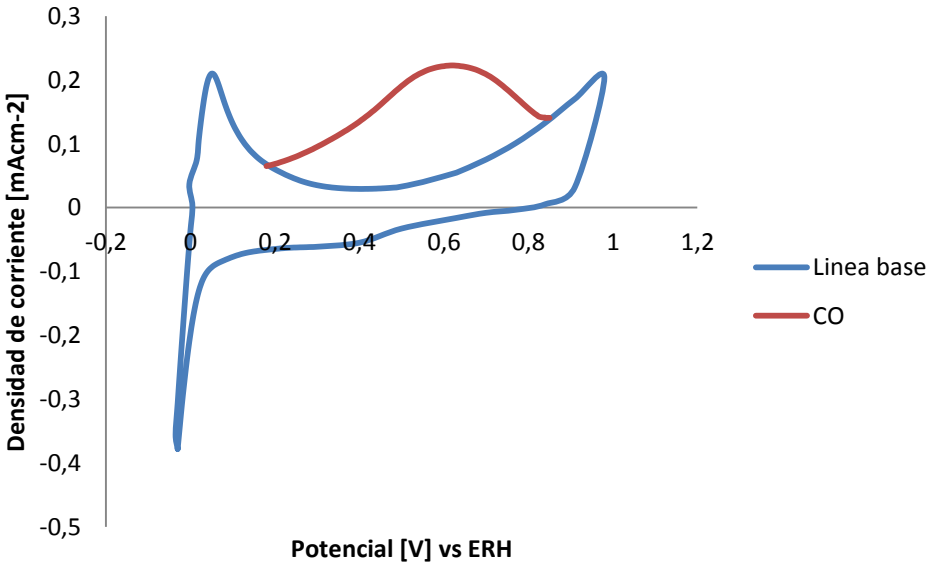


Figura 13. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con relación atómica 50:10:40

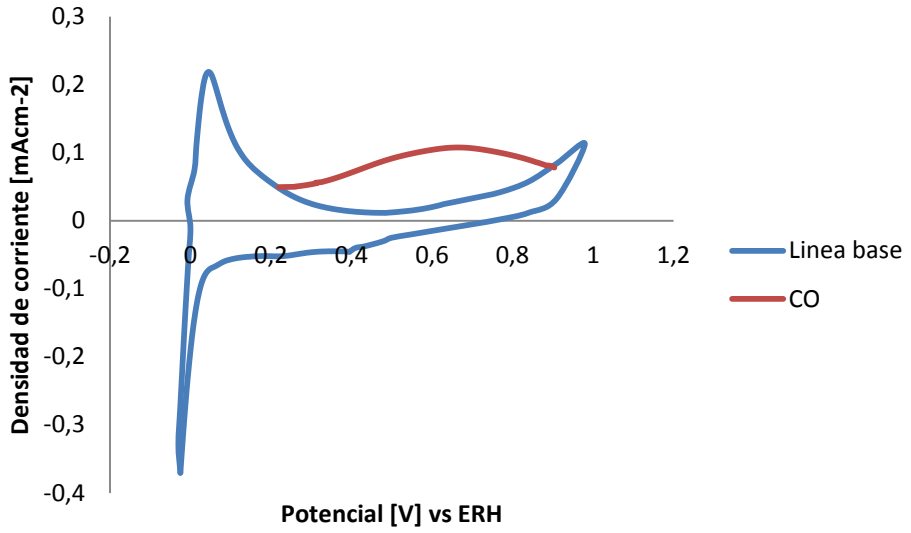


Figura 14. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el el catalizador bimetálico Pt-Sn con relación atómica 1:1.

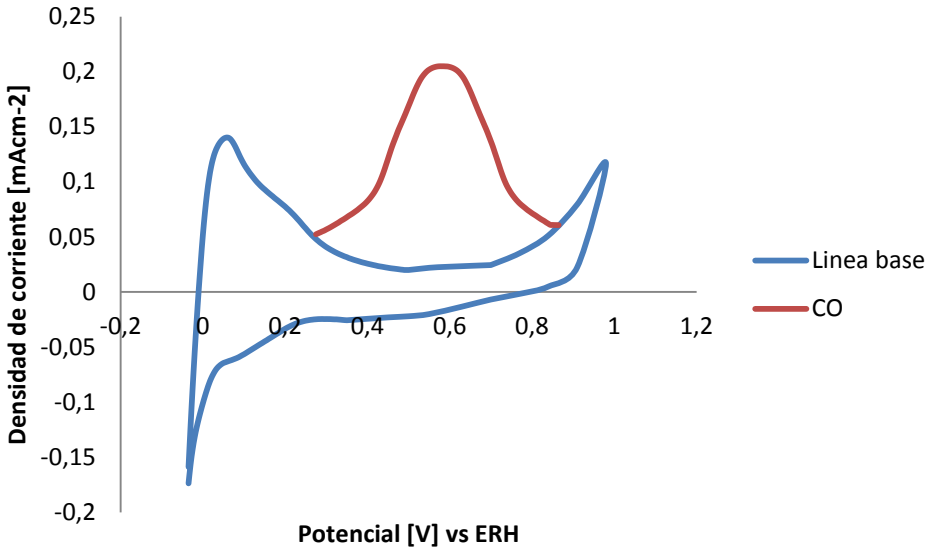


Figura 15. Primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para el catalizador bimetálico Pt-Ru con relación atómica 2:1

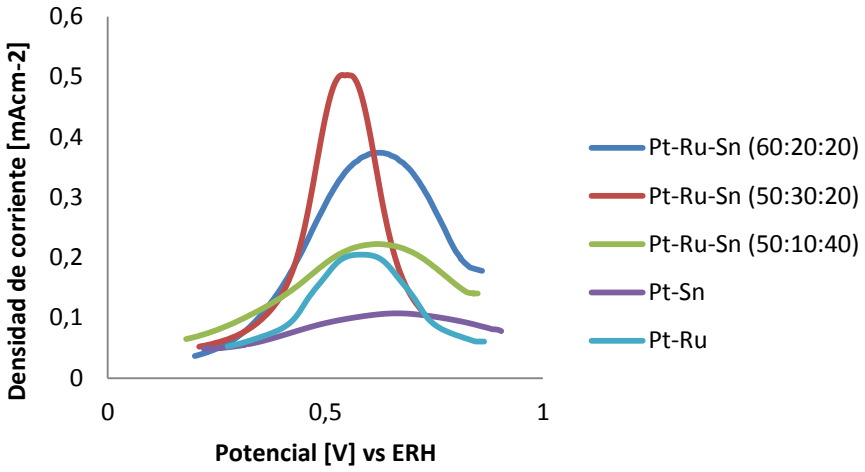


Figura 16. Resumen del primer barrido anódico para la electroxidación de una monocapa de CO_{ads} para los catalizadores sintetizados

Para la determinación del área superficial de los catalizadores primero se realiza la integral de la figura obtenida del primer barrido anódico y el siguiente barrido anódico de la voltametría. El valor que se obtiene es la carga necesaria para la electroxidación de la monocapa de CO_{ads} sobre la superficie catalítica, la velocidad de barrido usada fue (10m Vs^{-1}), el valor obtenido es la carga en Culombios transferida en el proceso de oxidación del CO_{ads}. Posteriormente el valor conseguido se divide entre 420µCcm^{-2} (constante para la electroxidación de una monocapa de CO sobre la superficie de Pt). Finalmente se divide entre la cantidad de catalizador empleado, y se obtiene el área. La Tabla 11 muestra el área activa de la superficie de los catalizadores sintetizados.

Tabla 11. Área activa de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Área activa (m^2/g)
Pt-Ru-Sn (60:20:20)	66.11
Pt-Ru-Sn (50:30:20)	73.57
Pt-Ru-Sn (50:10:40)	58.85
Pt-Sn	52.68
Pt-Ru	41.62

Se puede observar que el área activa del catalizador mejora al adicionar un tercer metal en la aleación. Los potenciales de oxidación de CO y los potenciales de inicio de oxidación del CO para los catalizadores sintetizados se muestran en la Tabla 12. El potencial de oxidación se define como el potencial del electrodo en el que el pico de oxidación del CO muestra su máxima densidad de corriente, y el potencial de inicio de la oxidación de CO se define como el potencial del electrodo en el que el pico de oxidación comienza a aumentar [6].

Tabla 12. Potenciales de inicio y oxidación de CO para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Potencial de inicio de oxidación de CO [V]	Potencial de oxidación de CO [V]	Densidad de corriente máxima [mA*cm^{-2}`]
Pt-Ru-Sn (60:20:20)	0.200	0.620	0.374
Pt-Ru-Sn (50:30:20)	0.210	0.540	0.503
Pt-Ru-Sn (50:10:40)	0.180	0.615	0.222
Pt-Sn	0.190	0.665	0.108
Pt-Ru	0.275	0.585	0.205

Un estudio realizado por Yoo et al.[6], en el que evalúan la oxidación del CO para un catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn con diferentes composiciones de Ru y Sn, muestran que la sustitución fraccionada del Ru por el Sn disminuye el potencial de inicio de oxidación del CO, como se puede observar en la Tabla 12, en donde los potenciales de inicio para el Pt-Sn y del catalizador trimetálico que tienen mayor cantidad de Sn en su composición (Pt-Ru-Sn con relación atómica de 50:10:40), son menores comparados con los otros catalizadores. Indicando que tienen una velocidad inicial de reacción de oxidación de la CO_{ads} mayor, ya que en el caso del catalizador trimetálico la aleación de Ru con Sn promueve una rápida electroxidación de la monocapa de CO_{ads} al mejorar la estructura del catalizador inhibiendo la adsorción de intermediarios sobre el Pt y evitando así su envenenamiento, las reacciones que se dan son las siguientes:

$$Pt - CO_{ad} + Sn - OH_{ad} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^- + Pt + Sn \qquad [67]$$

$$Pt - CO_{ad} + Ru - OH_{ad} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^- + Pt + Ru \qquad [68]$$

Se observa en las densidades de corriente máximas, que los catalizadores trimetálicos que tiene una mayor densidad de corriente comparado con los bimetálicos, debido a que el Ru y Sn aumentan el mecanismo bifuncional, permitiéndola adsorción de especies oxigenadas a potenciales más pequeños que el Pt, las cuales reaccionan con el $CO_{ads.}$ Además el Sn modifica la estructura electrónica del Pt, formando un enlace intermetálico fuerte con él, haciendo que se debilite el enlace sigma formado entre el Pt y el CO, el cual es un enlace muy fuerte y difícil de romper a bajas temperaturas (efecto ligando) [69].

Al observan los datos obtenidos en las Tabla 11 y Tabla 12, se ve la relación directa que tiene el área activa con la densidad de corriente, ya que al aumentar esta última, se tiene una mayor cantidad de CO_{ads}, lo que corresponde al área activa para la electroxidación del etanol.

Para esta prueba el mejor catalizador es el trimetálico con relación atómica 50:30:10 con un área activa de 73.57m^2/g y una densidad de corriente de 0.503mAcm^2. Además de presentar un potencial de oxidación del CO menor (0.540V) que el resto de catalizadores. El aumento del área se puede atribuir al soporte de nanotubos, el cual mejora la distribución de los metales permitiendo un mejor aprovechamiento del área superficial, a su vez mejorando el rendimiento y actividad electrocatalítica del catalizador.

4.2.4 Electroxidación de etanol.

La velocidad de reacción del etanol sobre los electrodos, está controlada principalmente por la ruptura del enlace C-C y la posterior oxidación de los intermediarios a CO_2. En la Figura 17 se muestra el esquema general del mecanismo de reacción del etanol sobre la superficie de un catalizador trimetálico Pt-Ru-Sn.

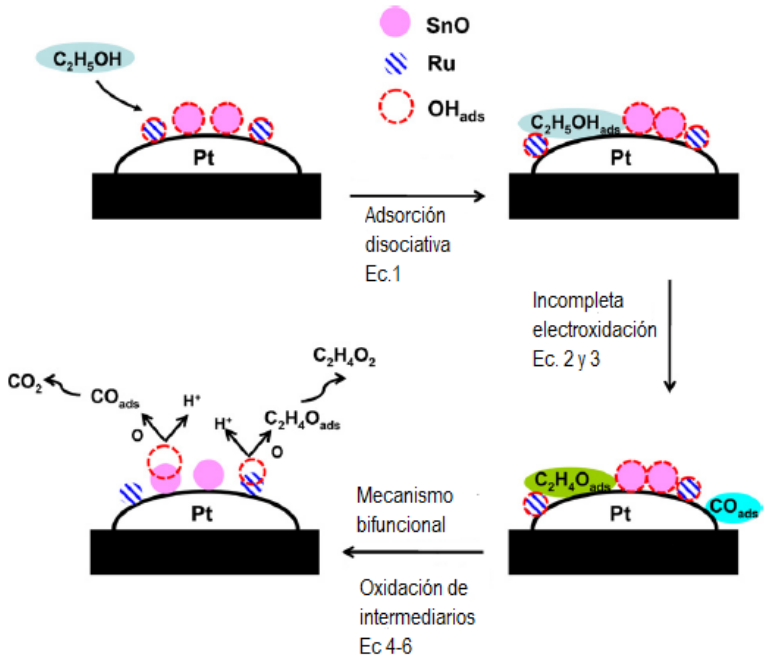


Figura 17. Esquema de la electroxidación del etanol del Pt-Ru-Sn/C [60].

Las reacciones que ocurren se muestran a continuación [60]:

- En la región de potenciales bajos, la adsorción disociativa del etanol sobre la superficie del Pt es el paso principal.

$$CH_3CH_2OH + Pt \rightarrow Pt - CH_3CH_2OH_{ads} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

Sin embargo, parte de las especies disociativas pueden formar intermediarios como el acetaldehído y el CO.

$$Pt - CH_3CH_2OH_{ads} \rightarrow Pt - CH_3COH_{ads} + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(Ec. 2)}$$

$$Pt - CH_3CH_2OH_{ads} \rightarrow Pt - CO_{ads} + CH_3 + 3H^+ + 3e^- \qquad \text{(Ec. 3)}$$

- En la región de mayores potenciales, se da la oxidación del agua a especies OH.

$$Ru\ (o\ Sn) + \ H_2O \ \rightarrow Ru(o\ Sn) - OH_{ads} + H^+ + \ e^- \quad \text{(Ec. 4)}$$

$$Pt - CH_3COH_{ads} + \ OH_{ads} \ \rightarrow Pt + CH_3CH_2OH + H^+ + \ e^- \quad \text{(Ec. 5)}$$

$$Pt - CO_{ads} + Ru(o\ Sn) - OH_{ads} \rightarrow Pt + Ru(o\ Sn) + CO_2 \ + H^+ + \ e^- \quad \text{(Ec. 6)}$$

La Figura 18 muestra los barridos anódicos en la electroxidación del etanol de los catalizadores sintetizados. Todos muestran actividad para la electroxidación del etanol, en el caso de los catalizadores que tienen Sn en su composición presentan el pico en el potencial de oxidación entre 0.5-0.6V vs ERH, valores que fueron reportados por Thepkaew et al., en el 2012 [70], en cuanto al catalizador Pt-Ru, lo presenta en 0.6-0.8V, el cual es un valor reportado por Liu et al., en el 2011 [60].

En cuanto al comportamiento del Pt soportado en nanotubos en la electroxidación del etanol, Cavillo et al. en el 2013 [71] presentaron valores de densidad de corriente máxima de 0.3 $mAcm^{-2}$ en valores de potencial entre 0.9-1 V vs. ERH.

El que mayor potencial de inicio presenta es el Pt-Ru, lo que nos indica que este necesita una mayor energía para proporcionar corriente, además es el que menos densidad de corriente da, a pesar de que proporciona especies OH a la superficie como se observa en la Figura 17, debido a que esta aleación es más selectivo para la electroxidación del metanol [5][72].

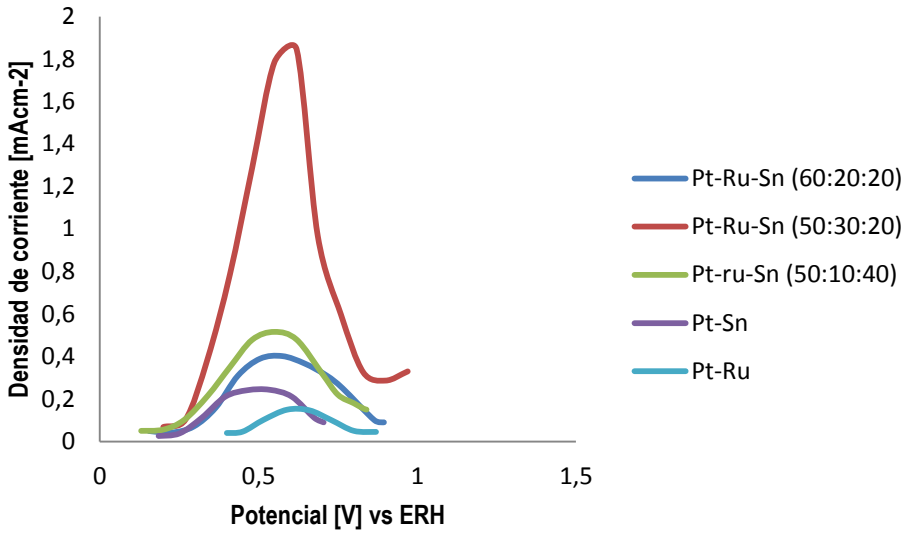


Figura 18. Barrido anódico de la Voltametría cíclica de la electroxidación de la solución de 0.5M de H_2SO_4 y 1M de etanol para los catalizadores sintetizados

Al analizar a los demás catalizadores, se puede notar el efecto de la presencia del Sn en ellos, ya que disminuye los potenciales de inicio y aumenta la densidad de corriente para la reacción de electroxidación del etanol, debido a las aleaciones de Sn que pueden formarse en el catalizador, haciendo que este sea más selectivo para la electroxidación del etanol. Pueden darse aleaciones de Pt-Sn (Pt_3-Sn, Pt-Sn, Pt_2-Sn_3, Pt-Sn_2 y Pt-Sn_4), la cual cambia la estructura del Pt, aumenta la capacidad para absorber etanol y disociar los enlaces tipo CH, también se pueden formar aleaciones SnO_2, la cual facilita la oxidación del CO_{ads} [37][62][60].

Como se puede observar el Pt-Sn tiene un rendimiento más alto en la región de potenciales bajos, mientras que el Pt-Ru es más activo en potenciales altos, lo que indica que el Sn y Ru puede activar la adsorción disociativa del etanol y oxidación del CO, respectivamente, lo cual se ve evidenciado en que el catalizador que más densidad de corriente alcanzó fue el trimetálico de relación atómica 50:30:20. Los catalizadores trimetálicos presentaron una mayor densidad de corriente comparada con los catalizadores bimetálicos, debido a que a las interacciones que se dan entre el Sn y Ru promueven la disociación del agua para la eliminación oxidativa de los intermediaros absorbidos a potenciales bajos, como se observa en el mecanismo de reacción antes descrito (Figura 17) [70][73].

Al comparar la densidad de corriente del catalizador trimetálico de relación 50:30:20 (mayor densidad de corriente comparado con los demás catalizadores), con los datos reportados en la literatura, se muestra que este catalizador da valores más altos comparados con los obtenidos por Thepkaew et al, los cuales obtienen densidad de corriente de aproximadamente 0.77mAcm^{-2} con un catalizador de Pt-Ru-Sn/Carbono mesoporoso a 20°C [70]. Situación similar se observa, cuando se compara el mismo catalizador con los datos obtenido por Thomas et al, en el que emplean el mismo soporte catalítico pero sin funcionalizar y con la aleación de Pt-Sn, con el que se obtiene como densidad máxima 0.5mAcm^{-2}[39]. Esto se da debido a que mejora la interacción entre el soporte catalítico y las aleaciones metálicas, debido al método de funcionalización al que se sometieron el soporte.

4.2.5 Cronoamperometría

Como última prueba para la evaluación electroquímica de los catalizadores, se realizó la cronoamperometría, la cual consistió en aplicar un pulso de potencial al sistema (el suficiente para causar la electroxidación del etanol) y estudiar la variación de la corriente contra el tiempo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 19.

Figura 19. Cronoamperometría de los catalizadores sintetizados en solución de 0.5M de H_2SO_4 y 1M de etanol a 0.5V vs ERH.

Todos los catalizadores sintetizados muestran un comportamiento similar, un descenso rápido de corriente en una primera etapa, seguido de un decaimiento gradual hasta llegar a un estado pseudo-estacionario a partir de los 2s de operación de la celda. Este comportamiento se da debido a que inicialmente los sitios activos del catalizador están libres de moléculas de etanol adsorbidas, lo que representa el descenso rápido, el descenso gradual y posterior estado, se da por la capacidad de los catalizadores de liberar sitios activos mediante la oxidación de las especies intermedias, las cuales son formadas durante los primeros minutos y causan el envenenamiento de los sitios activos [26].

Se observa en la Figura 19 que los catalizadores trimetálicos muestran una densidad de corriente de estabilización mayor comparada con los bimetálicos, haciendo que estos presenten una mayor tolerancia al envenenamiento. Este comportamiento ratifica que la aleación de Ru y Sn mejoran la electroxidación de etanol, además se tienen más sitios activos para esta reacción al realizar el cambio el soporte catalítico. El mejor catalizador anódico para la electroxidación del etanol es el trimetálico de relación 50:30:20, debido a que presenta una mayor densidad de corriente de estabilización comparada con los demás catalizadores.

5. CONCLUSIONES

El cambio de soporte por nanotubos de carbono y la funcionalización de estos, mejoraron la actividad electrocatalítica de las celdas de combustible de etanol director, ya que al tener grupos funcionales en la superficie del soporte, mejoro la distribución de los iones metálicos.

La actividad electrocatalítica del Platino en celdas de combustible de etanol directo se vio incrementada con el trimetálico de Pt-Ru-Sn, ya que la presencia de Sn y Ru debilitan la unión entre las especies hidroxilo con la superficie del catalizador, promoviendo así la electroxidación de los intermediarios absorbidos.

Los trimetálicos soportados en nanotubos funcionalizados permiten incrementar la capacitancia y mejorar la oxidación de la monocapa de CO en la superficie, aumentando el área activa y disminuyendo el potencial de inicio de reacción. El catalizador trimetálico que mejores resultados obtuvo en la electroxidación de la monocapa de CO fue el de la relación atómica 50:30:20, con un área activa de 73.57 m^2/g, una densidad de corriente de 0.503$mAcm^{-2}$ y un potencial de oxidación de 0.540V.

La electroxidación del etanol se ve favorecida por la presencia del Ru y Sn en el catalizador, ya que ellos mejoran la disociación del agua permitiendo la oxidación de los intermediarios adsorbidos. Al igual que con la electroxidación del CO, el catalizador trimetálico con relación atómica 50:30:20 presentan una alta densidad de corriente en la electroxidación del etanol 1.85$mAcm^{-2}$. Este catalizador además fue el que mayor densidad de corriente de estabilización mostro en el análisis de cronoamperometría, confirmando que es el mejor electrocatalizador para la electroxidación del etanol.

REFERENCIAS

[1] R. Mountains, T. Northeast, N. S. Brent, and H. Hub, “Short-Term Energy Outlook (STEO),” no. February, 2014.

[2] A. L. Ritmo, A. D. E. Consumo, and L. A. S. Reservas, “¿ Cuánto oro negro queda en el mundo ?”

[3] A. Press, C. Drive, S. Diego, L. Wc, and U. K. Copyright, *Micro Fuel Cells Principles and Applications*. 2009.

[4] J. Friedl and U. Stimming, “Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 101, pp. 41–58, Jul. 2013.

[5] E. Antolini, F. Colmati, and E. R. Gonzalez, “Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 3, pp. 398–404, Mar. 2007.

[6] J. S. Yoo, H. T. Kim, H.-I. Joh, H. Kim, and S. H. Moon, “Preparation of a CO-tolerant PtRuxSny/C electrocatalyst with an optimal Ru/Sn ratio by selective Sn-deposition on the surfaces of Pt and Ru,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 1930–1938, Feb. 2011.

[7] E. Antolini, “Catalysts for direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 170, no. 1, pp. 1–12, Jun. 2007.

[8] W. Yuan, Y. Tang, Z. Wan, and M. Pan, “Operational characteristics of a passive air-breathing direct methanol fuel cell under various structural conditions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2237–2249, Feb. 2011.

[9] E. L. Sisó, “Electrocatalizadores de PtRu soportados sobre nanofibras de carbono para pilas de combustible de alcohol directo,” 2011.

[10] R. O’Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2009.

[11] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010, pp. 9349–9384.

[12] D. Gervasio, “New Materials,” pp. 420–427, 2009.

[13] L. Jiang, “Direct Ethanol Fuel Cells,” pp. 390–401, 2009.

[14] E. Antolini, “Direct Ethanol Fuel Cells : Catalysts,” pp. 402–411, 2009.

[15] F. Cells, *New Trends in Direct Ethanol Fuel Cells*. Elsevier B.V., 2013, pp. 429–452.

[16] S. Song and P. Tsiakaras, “Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs),” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 187–193, Mar. 2006.

[17] N. Jha, R. I. Jafri, N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, “Graphene-multi walled carbon nanotube hybrid electrocatalyst support material for direct methanol fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7284–7290, Jun. 2011.

[18] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J.-M. Léger, “Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 18–24, Jul. 2006.

[19] L. An, T. S. Zhao, R. Chen, and Q. X. Wu, “A novel direct ethanol fuel cell with high power density,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6219–6222, Aug. 2011.

[20] S. Song, W. Zhou, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, and P. Tsiakaras, “Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 9, pp. 995–1001, Aug. 2005.

[21] W. Zhou, “Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, no. 2, pp. 273–285, Nov. 2003.

[22] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, and W. R. W. Daud, “Review: Direct ethanol fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9438–9453, Jul. 2013.

[23] E. Antolini and E. R. Gonzalez, “Alkaline direct alcohol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3431–3450, Jun. 2010.

[24] T. C. Blanco, a. R. Pierna, and J. Barroso, “Ethanol and CO electro-oxidation with amorphous alloys as electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4337–4341, May 2011.

[25] P. E. Tsiakaras, “PtM/C (M=Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol–PEMFCs: Structural characteristics and cell performance,” *J. Power Sources*, vol. 171, no. 1, pp. 107–112, Sep. 2007.

[26] E. M. Cunha, J. Ribeiro, K. B. Kokoh, and a. R. de Andrade, “Preparation, characterization and application of Pt–Ru–Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 11034–11042, Aug. 2011.

[27] V. M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, and S. Gonza, “Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu : Oxidation / Reduction Reactions in 1 M HClO 4,” vol. 3654, no. 96, pp. 17901–17908, 1996.

[28] J. P. I. Souza, F. J. Botelho Rabelo, I. R. de Moraes, and F. C. Nart, “Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 420, no. 1–2, pp. 17–20, Jan. 1997.

[29] S. Beyhan, C. Coutanceau, J.-M. Léger, T. W. Napporn, and F. Kadırgan, “Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönnemann method,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 16, pp. 6830–6841, May 2013.

[30] K. Taneda and Y. Yamazaki, “Study of direct type ethanol fuel cellsAnalysis of anode products and effect of acetaldehyde,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1627–1631, Dec. 2006.

[31] W. J. Zhou, S. Q. Song, W. Z. Li, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, and P. Tsiakaras, “Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 50–58, Jan. 2005.

[32] F. L. S. Purgato, S. Pronier, P. Olivi, a. R. de Andrade, J. M. Léger, G. Tremiliosi-Filho, and K. B. Kokoh, “Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90°C on Pt and PtSn/C electrocatalysts,” *J. Power Sources*, vol. 198, pp. 95–99, Jan. 2012.

[33] F. L. S. Purgato, P. Olivi, J.-M. Léger, a. R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, C. Lamy, and K. B. Kokoh, “Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 628, no. 1–2, pp. 81–89, Apr. 2009.

[34] W. J. Zhou, W. Z. Li, S. Q. Song, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, and P. Tsiakaras, “Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, pp. 217–223, May 2004.

[35] H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, and Q. Xin, “Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6622–6629, Aug. 2007.

[36] Y. Wang, S. Song, G. Andreadis, H. Liu, and P. Tsiakaras, “Understanding the electrocatalytic activity of PtxSny in direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 4980–4986, Jun. 2011.

[37] W. . Zhou, B. Zhou, W. . Li, Z. . Zhou, S. . Song, G. . Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, and P. Tsiakaras, “Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts,” *J. Power Sources*, vol. 126, no. 1–2, pp. 16–22, Feb. 2004.

[38] Y. H. Chu and Y. G. Shul, “Combinatorial investigation of Pt–Ru–Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11261–11270, Oct. 2010.

[39] J. E. Thomas, a. R. Bonesi, M. S. Moreno, a. Visintin, a. M. Castro Luna, and W. E. Triaca, “Carbon nanotubes as catalyst supports for ethanol oxidation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 11681–11686, Nov. 2010.

[40] P. Serp, “Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 253, no. 2, pp. 337–358, Oct. 2003.

[41] C.-T. Hsieh, Y.-W. Chou, and W.-Y. Chen, “Fabrication and electrochemical activity of carbon nanotubes decorated with PtRu nanoparticles in acid solution,” *J. Alloys Compd.*, vol. 466, no. 1–2, pp. 233–240, Oct. 2008.

[42] P.-C. Ma, N. a. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, Oct. 2010.

[43] M. García-zamora and V. E. C. F. J, “Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos,” vol. 6, no. 72, pp. 675–692, 2011.

[44] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, Jul. 2011.

[45] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, and Y. Yan, “Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 154–159, Jul. 2006.

[46] R. I. Jafri and S. Ramaprabhu, “Multi walled carbon nanotubes based micro direct ethanol fuel cell using printed circuit board technology,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1339–1346, Feb. 2010.

[47] a. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, and C. P. Bergmann, “H2SO4/HNO3/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, pp. 2485–2489, Dec. 2008.

[48] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, and M. Ye, “Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 464, no. 1–2, pp. 151–156, Aug. 2007.

[49] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, and X. Fan, “Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 476–481, Jul. 2013.

[50] Andrés Rodríguez Gonzáles y Jose Fernando Guerrero, “Síntesis de catalizadores soportados en nanotubos de carbono para celdas de combustible de metanol directo,” 2011.

[51] M. L. Toebes, “Carbon Nanofibers as Catalysts Support for Noble Metals,” University Utrecht, 2001.

[52] B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet, and J. P. Brunelle, “Preparation of Catalysts by Adsorption of Metal Complexes on Mineral Oxides**Published in Pure Appl. Chem., 50, 9-10 (1978), p. 1211.,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 3, pp. 211–232, 1979.

[53] F. Rodriguez-reinoso, “THE ROLE OF CARBON MATERIALS CATALYSIS * IN HETEROGENEOUS,” vol. 36, no. 3, pp. 159–175, 1998.

[54] L. Jiang, H. Zang, G. Sun, and Q. Xin, “Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells,” *Chinese J. Catal.*, vol. 27, no. 1, pp. 15–19, Jan. 2006.

[55] D. S. Ahmed, A. J. Haider, and M. R. Mohammad, “Comparesion of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Treated by Oil Olive and Nitric Acid and their Characterization,” *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 1111–1118, Jan. 2013.

[56] V. dos Santos and G. T. Filho, “Correlação entre a estrutura atômica superficial eo processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e,” *Quim. Nov.*, vol. 24, no. 6, pp. 856–863, 2001.

[57] B. Hoyos, C. Sánchez, and J. González, “Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electrodesorción de H2,” *Dyna*, vol. 71, pp. 29–34, 2004.

[58] E. . Spinacé, a. . Neto, and M. Linardi, “Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles,” *J. Power Sources*, vol. 129, no. 2, pp. 121–126, Apr. 2004.

[59] J. E. R. Yanez, “Characteristics of the spontaneous deposition of Sn in polycrystalline Pt,” *Port. Electrochim. Acta*, vol. 30, no. 2, pp. 111–120, 2012.

[60] C.-W. Liu, Y.-W. Chang, Y.-C. Wei, and K.-W. Wang, “The effect of oxygen containing species on the catalytic activity of ethanol oxidation for PtRuSn/C catalysts,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2574–2581, Feb. 2011.

[61] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, and Q. Xin, “Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 27, pp. 5384–5389, Sep. 2005.

[62] A. O. Neto, R. R. Dias, M. M. Tusi, M. Linardi, and E. V. Spinacé, “Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process,” *J. Power Sources*, vol. 166, no. 1, pp. 87–91, Mar. 2007.

[63] J. M. Sieben and M. M. E. Duarte, “Nanostructured Pt and Pt–Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3313–3321, Mar. 2011.

[64] M. Watanabe and S. Motoo, “Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 60, no. 3, pp. 267–273, 1975.

[65] K. Bergamaski, “Dependência da Selectividade da Reação de Electro-oxidação de Metanol e Etanol sobre Nanopartículas de Pt/C e PtRh/C,” 2005.

[66] J. P. I. de Souza, “Electro-oxidação de metanol e etanol sobre electrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu. Umestudo de electrocatálise usando as técnicas de FTIR IN SITU e DEMS ON-LINE,” 2000.

[67] V. R. Stamenković, M. Arenz, C. a Lucas, M. E. Gallagher, P. N. Ross, and N. M. Marković, “Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: adsorption of anions and oxidation of CO on Pt3Sn(111).,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 9, pp. 2736–45, Mar. 2003.

[68] G. Caballero-Manrique, A. Velázquez-Palenzuela, E. Brillas, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, and P.-L. Cabot, “Electrochemical synthesis and characterization of carbon-supported Pt

and Pt–Ru nanoparticles with Cu cores for CO and methanol oxidation in polymer electrolyte fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 24, pp. 12859–12869, Aug. 2014.

[69] D. Lee, S. Hwang, and I. Lee, "A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC," *J. Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 147–153, Aug. 2005.

[70] J. Thepkaew, S. Therdthianwong, A. Kucernak, and A. Therdthianwong, "Electrocatalytic activity of mesoporous binary/ternary PtSn-based catalysts for ethanol oxidation," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 685, pp. 41–46, Oct. 2012.

[71] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, a. B. Garcia, I. Caméan, and M. J. Lazaro, "Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 102, pp. 19–27, Jul. 2013.

[72] M. Carmo, M. Brandalise, A. O. Neto, E. V. Spinacé, A. D. Taylor, M. Linardi, and J. G. Rocha Poço, "Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14659–14667, Nov. 2011.

[73] J. Thepkaew, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, A. Kucernak, and N. Wongyao, "Promotional roles of Ru and Sn in mesoporous PtRu and PtRuSn catalysts toward ethanol electrooxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9454–9463, Jul. 2013.