



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis y caracterización de un catalizador tri-metálico PtSnPd soportado en nanotubos de carbono con defectos tipo bambú para una celda de combustible de etanol

Oscar David López Gómez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2013

Síntesis y caracterización de un catalizador tri-metálico PtSnPd soportado en nanotubos de carbono con defectos tipo bambú para una celda de combustible de etanol

Oscar David López Gómez

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

MSc., Javier Gonzalez Ocampo

Codirector (a):

Ph.D., German Sierra Gallego

Línea de Investigación:

Materiales y celdas de combustible

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2013

Resumen

En los procesos de generación de energía es muy común el uso de combustibles fósiles, los cuales tienen como desventaja la contaminación que producen por las reacciones de combustión. Por esta razón desde hace varios años surgió, como una alternativa prometedora, el empleo de celdas de combustible para la generación de energía eléctrica. Uno de los combustibles más utilizados para la alimentación en las celdas es el etanol debido a su baja toxicidad, su fácil producción, transporte y almacenamiento. Debido a esto se han incrementado las investigaciones acerca de la actividad catalítica de los electrocatalizadores empleados para la descomposición del etanol.

En el presente trabajo se investigó el efecto de la temperatura de descomposición y concentración del ferroceno (como precursor de las partículas Fe que actúan como catalizador en la síntesis de los nanotubos de carbono) en el proceso de síntesis de nanotubos de carbono con defectos tipo bambú (BCNTs) por deposición de vapor químico (CVD). Posteriormente se analizó el comportamiento catalítico de electrocatalizadores trimetálicos Pt, Pd, Sn con diferentes composiciones metálicas y preparadas por el método de reducción químico con etilenglicol, soportados sobre BCNT. Se corroboró que el Pd actuando como tercer metal disminuye los potenciales de inicio para la reacción de electro oxidación; estos potenciales se encuentran entre 189 y 250 mV vs NHE. También gracias a las propiedades estructurales y electrónicas de los BCNTs, las actividades catalíticas de las mezclas aumentan respecto al carbón vulcan XC-72R. Además, la mezcla catalítica que presenta un mejor desempeño en la electro oxidación del etanol fue $Pt_{50}Sn_{35}Pd_{15}/BCNTs$.

Palabras clave: Nanotubos de carbono con defectos tipo bambú, celdas de combustible, electrocatalizadores y deposición de vapor químico.

Abstract

In the process of power generation is common to use fossil fuels, but it has disadvantages due to pollution caused by the combustion reactions. For this reason appeared like a promising alternative, the use of fuel cells to produce power. One of alternative fuels is ethanol, because it has low toxicity, easy synthesis, transport and storage. Many researchers look at fuel cells like an attractive technology and increased studies of catalytic activity of the electro catalysts employed for electro catalysts employed for electro oxidation of ethanol.

This thesis presents a study of decomposition effect temperature and concentration of the precursor in the synthesis of bamboo shaped carbon nanotubes (BCNTs) by chemical vapor deposition (CVD). Subsequently, this thesis show a study of behavior of electro catalysts of Pt, Pd and Sn supported on BCNTs. This study confirmed that the role of Pd acting as third metal. Pd decrease onset potential of electro oxidation reaction and thanks of properties of BCNTs improve the catalytic activity of blends increase relative to Carbon Vulcan.

Key words: bamboo shaped carbon nanotubes, fuel cell, electro catalysts and chemical vapor depositación.

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras.....	IX
Lista de tablas	XI
Introducción	13
Capítulo 1.....	15
1. OBJETIVOS.....	15
1.1 Objetivo General.....	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
▪ Obtener nanotubos de carbono con defectos tipo bambú (BCNTs).....	15
Capítulo 2.....	16
2. Revisión bibliográfica y teórica.....	16
Capítulo 3.....	29
3. Procedimiento Experimental.	29
3.1 Síntesis de Nanotubos de carbono con defectos tipo Bambú.	29
3.1.1 Caracterización de los nanotubos de carbono con defectos tipo bambú.....	31
3.1.2 Purificación de los nanotubos de carbono con defectos tipo bambú.....	31
3.2 Síntesis de electrocatalizadores (Pt _x Sn _y Pd _z /BCNTs, Pt ₅₀ Sn ₅₀ /BCNTs y Pt ₅₀ Pd ₅₀ /BCNTs).....	32
3.2.1 Síntesis de los microelectrodos.....	33
4. Resultados y análisis.....	35
4.1 Nanotubos de carbono con defectos tipo Bambú.....	35
4.1.1 Diseño de experimento para la síntesis de BCNTs.	35
4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	42
4.1.3 Espectroscopia de Raman.	46
4.2 Electrocatalizadores	48
4.2.1 Caracterización Físico química de los electrocatalizadores.....	48
4.2.2 Caracterización electroquímica de los catalizadores	51
4.2.3 Parámetros cinéticos.....	60
Capítulo 5.....	63

5. Conclusiones y recomendaciones	63
5.1 Conclusiones.....	63
5.2 Recomendaciones.....	65
Bibliografía	67

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de una celda de combustible de etanol [4].	17
Figura 2. Imágenes de CNTs. (a) Estructura de multipared de un MWNTs (HRTEM). (b) HRTEM de BCNTs. (c) TEM de un SWNTs.	19
Figura 3. Método para la fabricación de CNTs. (a) Descarga de arco eléctrico [16]. (b) Ablación por laser. (c) Depositación de vapor químico (CVD siglas en inglés)[17].	20
Figura 4. Formas de crecimiento de los CNTs en CVD. Izquierda: crecimiento con base catalizador. Derecha: crecimiento con catalizador en la punta del nanotubo [14].	21
Figura 5. Sección transversal de un BCNTs, donde se puede observar la orientación de las hojas de grafito[23].	23
Figura 6. Esquema de un reactor para la síntesis de CNTs (técnica CVD) [28].	23
Figura 7. Descomposición de las fuentes de carbono. (a) Xileno. (b) O-cresol[13].	24
Figura 8. Introducción de los anillos de cinco átomos de carbono a la red hexagonal de los CNTs [10].	24
Figura 9. Mecanismo de reacción para la electro oxidación de etanol sobre Pt/C [31].	26
Figura 10. Voltamograma de un electrodo de Pt en una solución de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} [29].	28
Figura 11. Montaje experimental utilizado para la síntesis de BCNTs.	29
Figura 12. Diagrama del reactor CVD experimental usado para la síntesis de BCNTs.	30
Figura 13. Residuales vs valores ajustados.	39
Figura 14. Probabilidad normal de residuales.	39
Figura 15. Gráfica de probabilidad de los BCNTs (prueba de normalidad de Anderson Darling).	40
Figura 16. Efectos de los factores sobre la producción de BCNTs. (a) efectos individuales de cada factor. (b) efectos de la interacción de T°C.	41
Figura 17. Imágenes de TEM del producto sintetizado de las reacciones 1-6.	43
Figura 18. Migración de los átomos de carbono hacia las partículas del catalizador [45].	45
Figura 19. Espectroscopia de Raman de los BCNTs: (a) reacción de síntesis 3; (b) reacción de síntesis 4.	46
Figura 20. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}/\text{BCNTs}$.	48
Figura 21. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}/\text{BCNTs}$.	49
Figura 22. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{25}\text{Pd}_{25}/\text{BCNTs}$.	49

Figura 23. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt ₅₀ Sn ₃₅ Pd ₁₅ /BCNTs.....	50
Figura 24. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt ₅₀ Sn ₁₅ Pd ₃₅ /BCNTs.....	50
Figura 25. Voltamograma para Pt ₅₀ Pd ₅₀ /BCNTs a 10mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M).	52
Figura 26. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₅₀ /BCNTs a 10mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M).	52
Figura 27. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₁₅ Pd ₃₅ /BCNTs a 10mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M).	53
Figura 28. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₂₅ Pd ₂₅ /BCNTs a 10mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M).	53
Figura 29. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₃₅ Pd ₁₅ /BCNTs a 10mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M).	54
Figura 30. Voltamograma para Pt ₅₀ Pd ₅₀ /BCNTs a 20mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M)+ etanol (1M).....	55
Figura 31. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₅₀ /BCNTs a 20mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M)+ etanol (1M).....	55
Figura 32. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₁₅ Pd ₃₅ /BCNTs a 20mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M)+ etanol (1M).	56
Figura 33. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₂₅ Pd ₂₅ /BCNTs a 20mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M)+ etanol (1M).	56
Figura 34. Voltamograma para Pt ₅₀ Sn ₃₅ Pd ₁₅ /BCNTs a 20mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M)+ etanol (1M).	57
Figura 35. Voltamogramas para Pt ₅₀ Sn ₂₅ Pd ₂₅ /C y Pt ₅₀ Sn ₂₅ Pd ₂₅ /BCNTs a 20mV/s en solución de H ₂ SO ₄ (0,5M)+ etanol (1M).	58
Figura 36. Análisis de Tafel de los electrocatalizadores para Etanol.	62

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Propiedades y condiciones de operación de los cinco principales tipos de celdas de combustible	16
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de CNTs[20, 21].	22
Tabla 3. Condiciones experimentales para las nueve reacciones de síntesis de BCNTs.31	
Tabla 4. Producción de BCNTs para cada reacción de síntesis.	35
Tabla 5. Matriz del Diseño de experimento.....	36
Tabla 6. Tabla ANOVA del diseño de experimento acerca de la producción de BCNTs. 37	
Tabla 7. Resumen de la longitud del diámetro interior y exterior de los CNTs.	45
Tabla 8. Características de los picos de las bandas D y G en las reacciones 3 y 4 en la espectroscopia de Raman.....	47
Tabla 9. Potenciales de inicio para los electrocatalizadores.	58
Tabla 10. Características electroquímicas de los diferentes catalizadores en el pico de oxidación de etanol.	59
Tabla 11. Pendientes de Tafel y densidades de corriente de intercambio para los electrocatalizadores.	60

Introducción

Debido a la necesidad del hombre para la generación de energía, se han probado varios materiales con diferentes tecnologías. Lamentablemente la gran mayoría de los procesos están relacionados con la combustión de los derivados del petróleo, los cuales generan gran contaminación causando efectos negativos en el medio ambiente. Por lo cual desde hace varios años han surgido estudios acerca las celdas de combustible; estos estudios se han incrementado en gran medida no solo por los problemas de contaminación que se generan los combustibles fósiles, sino también por la demanda cada vez mayor de energía eléctrica.

Las celdas de combustible han generado mucha expectativa debido a los desempeños que tienen para convertir energía química en eléctrica; además los productos generados en estas reacciones no tienen un fuerte impacto en el medio ambiente. Los primeros estudios acerca de esta tecnología utilizaron el hidrógeno como combustible, pero debido al problema de almacenamiento y de manipulación de este, se ha sustituido por diferentes compuestos como etanol, metanol y ácido fórmico.

Luego de varios estudios se han encontrado diversos inconvenientes para el desarrollo de las celdas de combustible. Uno de los problemas más estudiados es el envenenamiento por CO de los catalizadores sobre los cuales se llevan a cabo las reacciones de electro oxidación. En el caso del etanol, el metal más investigado para la reacción de electro oxidación es el Pt, el cual después de un tiempo de operación presenta adsorción de CO sobre su superficie. De ahí surge la necesidad de investigar cómo se puede evitar dicho envenenamiento o disminuir la velocidad de adsorción de CO. En diversos estudios se ha probado la actividad catalítica del Pt en catalizadores mono metálicos, bimetálicos como PtSn/C, PtRu/C y PtNi/C obteniendo mejores resultados debido a la disminución de la velocidad de envenenamiento del Pt; también aparecen en la escena los electrocatalizadores trimetálicos que presentan por lo general

desempeños superiores a los catalizadores mono y bimetálicos. Algunos ejemplos de electrocatalizadores trimetálicos son PtRuNi/C, PtSnRu/C y PtSnNi/C.

En el presente trabajo se investigó el efecto de la temperatura y concentración del ferroceno (como precursor metálico de Fe en la síntesis de BCNTs) en las características electroquímicas de los nanotubos de carbono con defectos tipo bambú fabricados por el método de deposición de vapor químico (CVD). Igualmente se construyeron y caracterizaron electrodos de Pt, PtSn, PtPd y PtSnPd soportados sobre nanotubos de carbono con defectos tipo bambú con el fin de analizar el efecto de la adición de paladio a la actividad catalítica y el potencial de inicio de la reacción de electro oxidación de etanol en medio ácido.

Capítulo 1

1.OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

- Sintetizar y Caracterizar electrocatalizadores bimetálicos y trimetálico en diferentes proporciones de los metales Pt, Sn y Pd, soportado en nanotubos de carbono con forma de bambú.

1.2 Objetivos Específicos

- Obtener nanotubos de carbono con defectos tipo bambú (BCNTs).
- Evaluar el desempeño los BCNTs como soporte para electrocatalizadores y compararlos con las del carbón vulcan comercial.
- Determinación de los parámetros cinéticos de los electrocatalizadores preparados con diferentes proporciones de Pt, Sn y Pd.
- Analizar la morfología del catalizador trimetálico por medio de SEM (scanningelectronmicroscopy) y evaluar por TEM (transmissionelectronmicroscopy) las estructuras de los BCNTs y espectroscopia de Raman.

Capítulo 2

2.Revisión bibliográfica y teórica.

De acuerdo a los estudios desarrollados en los últimos años acerca de celdas de combustible en sus diferentes clases: alcalinas (AFC; siglas en inglés), fosfóricas en medio ácido (PAFC), de membrana sólida de intercambio protónico (PEMFC), de carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido (SOFC) [1, 2]; se ha encontrado algunas aplicaciones principales, así como condiciones de operación y propiedades (ver Tabla 1) [1].

Tabla 1. Propiedades y condiciones de operación de los cinco principales tipos de celdas de combustible [1].

Tipo de celda	Temperatura de operación (°C)	Densidad de poder (mW/cm ²)	Eficiencia de combustible (química a eléctrica)	Tiempo de operación (h)	Costos de inversión (\$/kW)	Aplicación
AFC*	60 -90	100 – 200	40 - 60	>10000	>200	Espaciales y móviles
PAFC*	160 -220	200	55	>40000	3000	Suministro de energía
PEMFC*	50 -80	350	45 – 60	>40000	>200	Dispositivos móviles y estacionarios
MCFC*	600 -700	100	60 – 65	>40000	1000	Generación de energía para suministro
SOFC*	800 - 1000	240	55 - 65	>40000	1500	Plantas eléctricas

*Las siglas de sus nombres corresponde a sus nombres en inglés.

Las celdas como tecnología de presente y futuro, poseen muchos inconvenientes, como la escogencia del soporte ideal y los metales que generen la mejor sinergia que facilite la electro oxidación del etanol. Para poder lograr alcances importantes con esta tecnología es importante entender que en las celdas de combustible ácidas de etanol (DEFCs), este es oxidado completamente en el ánodo, produciendo dióxido de carbono y agua ($C_2H_5OH+3H_2O\rightarrow 2CO_2+12e^-+12H^+$). Esta reacción involucra una transferencia de 12 electrones por molécula de etanol. Para una buena catálisis debe presentarse una buena quimio adsorción del alcohol y de la molécula de agua. Al mismo tiempo que se da la oxidación del etanol, el oxígeno es reducido en el cátodo ($3O_2+12H^++12e^-\rightarrow 6H_2O$) (ver Figura 1) [3, 4].

El electrolito es una membrana de intercambio protónico que permite, en el caso del medio ácido, el flujo de iones H^+ logrando completar la reacción de la celda. Esta reacción es exotérmica y continua, por lo cual la celda puede alcanzar una mayor eficiencia teórica en la conversión de energía.

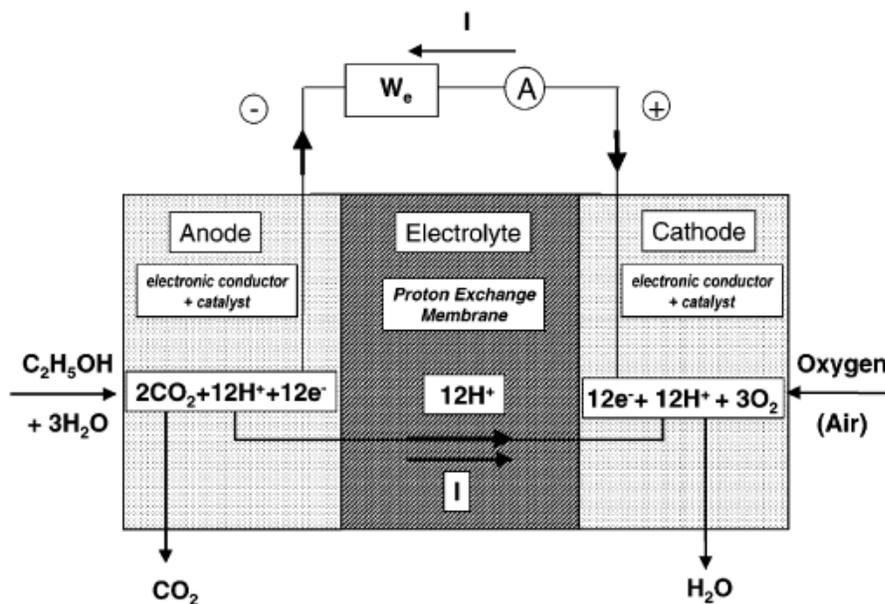


Figura 1. Esquema de una celda de combustible de etanol [4].

Para la electro oxidación del etanol que ocurre en el ánodo, el potencial ($E_1^0 = 0,084V$ versus SHE) se calcula teniendo en cuenta datos termodinámicos y sabiendo que la energía estándar de formación ΔG_i^f del reactivo i es:

$$-\Delta G_1^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right) = 2\Delta G_{CO_2}^f - \Delta G_{C_2H_5OH}^f - 3\Delta G_{H_2O}^f$$

$$-\Delta G_1^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right) = -2 * 394,4 + 174,8 + 3 * 273,1 = 97,3$$

Y definiendo el potencial del ánodo como $E_1^0 = \frac{-\Delta G_1^0}{12F} = \frac{97,3 * 10^3}{12 * 96485} = 0,084V$ versus SHE.

Simultáneamente en el compartimento del cátodo, el potencial es $E_2^0 = \frac{-\Delta G_2^0}{2F} = \frac{237,1 * 10^3}{2 * 96485} = 1,229V$ versus SHE. Por último para la reacción global de la celda ($C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$) con:

$$\Delta G^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right) = 6\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = -1325$$

$$\Delta H = -1367 \frac{kJ}{mol}$$

Y teniendo en cuenta las fuerzas electromotrices estándar en equilibrio (emf*) el potencial de la celda es:

$$E_{eq}^0 (V) = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{1325 * 10^3}{12 * 96485} = E_2^0 - E_1^0 = 1,229 - 0,084 = 1,145$$

Conociendo el funcionamiento de la celda de forma general, es importante la selección de los metales y el soporte, para la síntesis de los catalizadores, teniendo en cuenta la sinergia entre estos elementos; por lo cual no solo es fundamental para este estudio el efecto de los metales para facilitar las reacciones que se dan en la celda, sino, el efecto que tienen las propiedades físicas y químicas del soporte escogido para la deposición y distribución en sitios activos de las partículas metálicas. Uno de los soportes más usados para la síntesis de catalizadores es el carbón vulcan XC-72R, pero con el descubrimiento de los CNTs, se ha ampliado el estudio de sus propiedades y características encontrando que son únicas [5-8]. Debido a la gran variedad de nano estructuras que se forman, de fuentes de carbono, métodos de síntesis y condiciones de los procesos, los CNTs se clasifican en diferentes tipos de acuerdo con las capas de grafito y los ángulos de dichas capas respecto al eje de los tubos. Por lo tanto en la

clasificación de las nano estructuras en subgrupos, se tiene en cuenta la base tubular de carbonos [9]; logrando identificar estructuras simples y otras más complejas en forma de Y, X, de pulpo, anillos pentagonales y heptagonales. Los nanotubos más encontrados en la literatura son de multipared (MWNTs), de pared simple (SWNTs) y con defectos tipo bambú (BCNTs) (ver Figura 2). De acuerdo con la forma que poseen los CNTs su aplicación puede variar; los nanotubos en forma de Y y X poseen, por su estructura, propiedades de emisión altas de cualquier tipo de radiación y son ampliamente usados en dispositivos electrónicos, de luces intensas y en fuentes de rayos X [10]. Los MWNTs, SWNTs y BCNTs por sus estructuras atómicas, propiedades electrónicas y mecánicas tienen un una gran variedad de aplicaciones como almacenamiento de hidrógeno, conductores para corriente eléctrica, celdas de combustible, sensores químicos, biosensores, pruebas biológicas y baterías de ion de litio [5, 7, 8, 10-12].

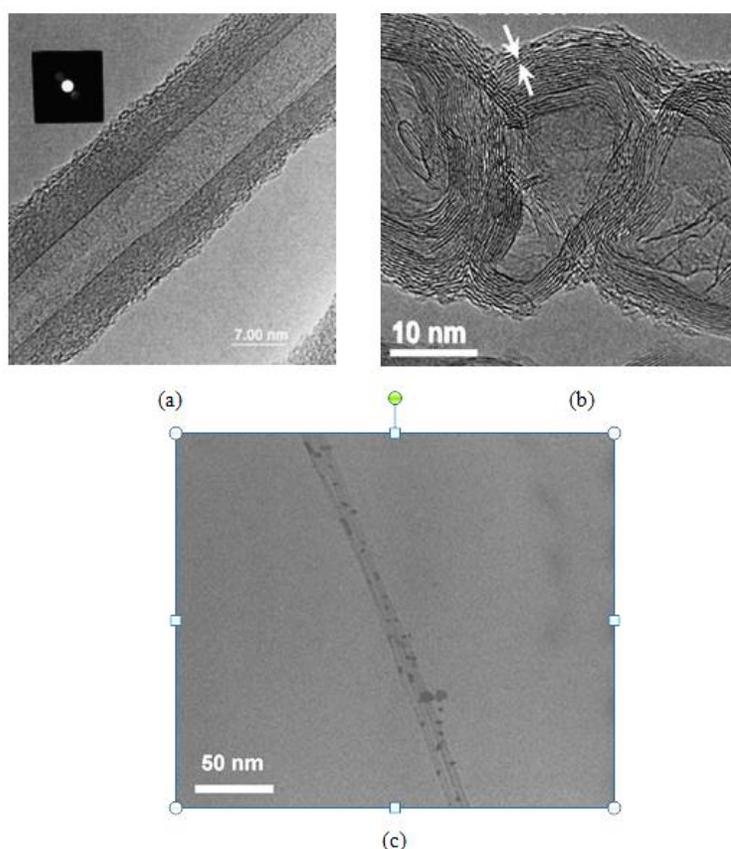


Figura 2. Imágenes de CNTs. (a) Estructura de multipared de un MWNTs (HRTEM). (b) HRTEM de BCNTs. (c) TEM de un SWNTs.

Los CNTs debido a sus grandes propiedades han sido ampliamente investigados. Recientemente se han propuesto como soporte para la carga metálica de electrocatalizadores en celdas de combustible, ya que poseen una buena conductividad, grandes áreas superficiales y presentan una buena velocidad para la transferencia de electrones [13]. Para la fabricación de nanotubos de carbono los métodos más comunes según la literatura son el método de *descarga de arco eléctrico*, el cual consiste en la evaporación de los átomos de carbono por el plasma de un gas inerte (He el más usado) que es encendido por el paso de una alta corriente que pasa de forma opuesta al ánodo y cátodo de grafito (ver Figura 3a). Otra forma para sintetizar CNTs es la *ablación por láser*, donde la fuente de átomos de carbono son barras de grafito que pueden tener algún tipo de metal que funciona como catalizador; el grafito se ingresa a un horno que se encuentra a altas temperaturas ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) y se somete al paso de un haz del láser, el cual causa la evaporación de los átomos de carbono (ver Figura 3b) [14-16]

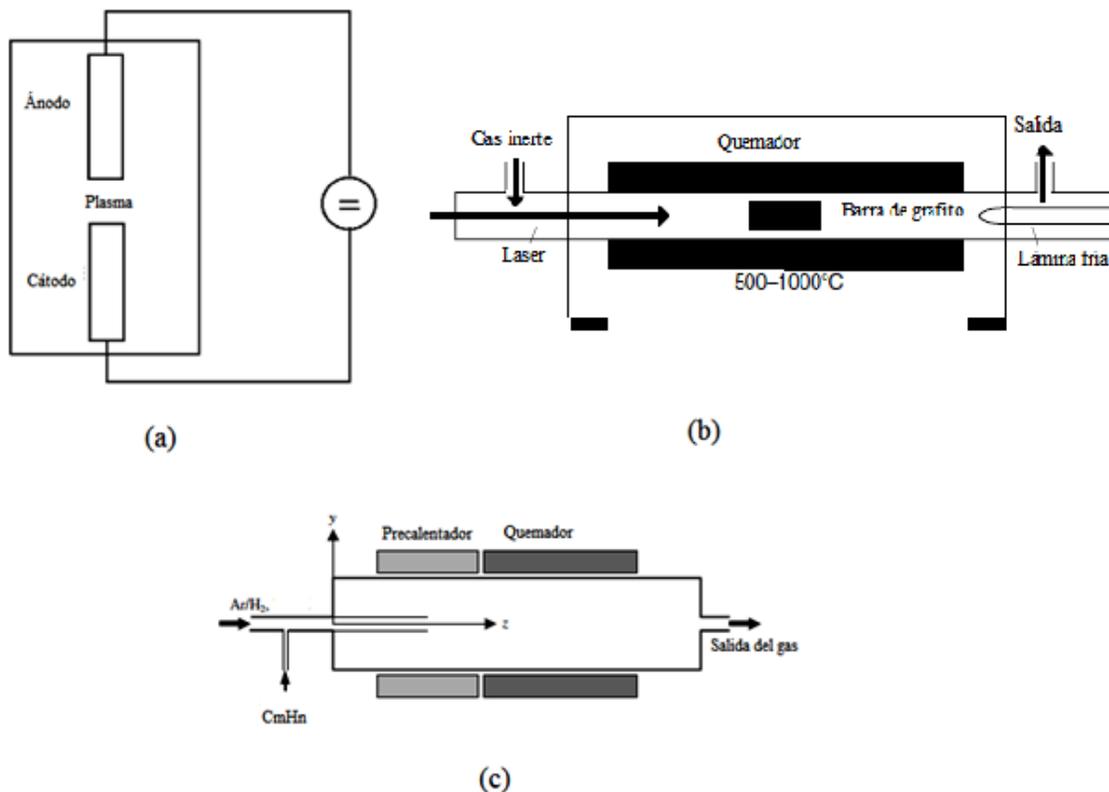


Figura 3. Método para la fabricación de CNTs. (a) Descarga de arco eléctrico [16]. (b) Ablación por láser. (c) Deposición de vapor químico (CVD siglas en inglés)[17].

Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de CNTs es la *deposición de vapor químico* (CVD siglas en inglés) debido a la eficiencia del método. El proceso involucra el calentamiento (500 – 900°C) de un flujo de gas que contiene una fuente de átomos de carbono (hidrocarburo) y un gas inerte (Ar con 10% de H) por un intervalo de tiempo (ver Figura 3c). De acuerdo a la literatura, los mejores resultados que se han obtenido usando este método es cuando se involucra nanopartículas de Fe, Ni o Co como catalizador (por lo general son metales de transición), ya que promueven el crecimiento de los nanotubos debido a la disolución y saturación en las partículas metálicas, sea desde la punta o de la base de los CNTs como se presenta en la Figura 4 [14, 16].

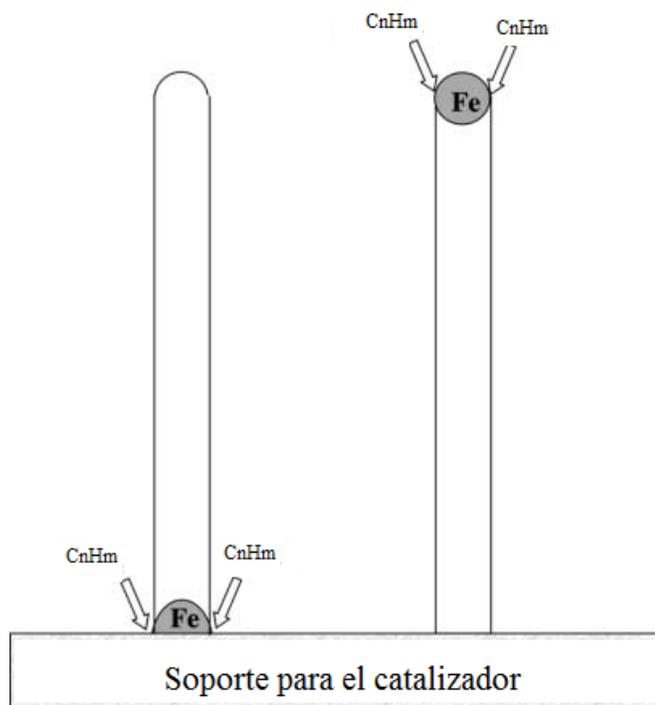


Figura 4. Formas de crecimiento de los CNTs en CVD. Izquierda: crecimiento con base catalizador. Derecha: crecimiento con catalizador en la punta del nanotubo [14].

En la Tabla 2 se presenta las ventajas y desventajas de los tres métodos de síntesis de nanotubos de carbono, anteriormente mencionados.

Los BCNTs son parte importante de la familia de los nanotubos por lo cual se están explorando sus propiedades únicas que son resultado de las divisiones periódicas en forma de cadena, espaciadas aproximadamente por 70 nm que poseen en el interior de

los tubos [12, 13, 18]. Dichas concavidades generan un alto porcentaje de defectos en los bordes a lo largo de la superficie del nanotubo debido a las hojas de grafito que forman un ángulo con el eje axial del tubo, por lo cual habrá igual número de planos de bordes como formaciones de hojas de grafito (ver Figura 5) [13, 19].

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de CNTs[20, 21].

Método de Síntesis			
	Descarga de arco eléctrico	Ablación por láser	CVD
Ventajas	Fácil implementación, CNTs sin contaminación (catalizador) y poco costoso.	Control sobre el tamaño del diámetro, buena calidad de los CNTs.	Fácil escalado a nivel industrial, alta producción de CNTs y el proceso puede ser continuo o discontinuo.
Desventajas	Difícil escalado, requiere altas temperaturas, difícil control del diámetro y dirección de crecimiento de los CNTs.	Costos de implementación y alto consumo de energía para llevar a cabo el proceso y difícil escalado.	CNTs contaminados por partículas de catalizador, requiriendo purificación. Difícil control sobre las propiedades morfológicas de los CNTs

De acuerdo con la literatura la velocidad de transferencia de electrones en los BCNTs resulta ser mayor que la de los nanotubos comerciales como MWNTs y electrodos de carbón vítreo, debido a la presencia de grupos funcionales de oxígeno en la superficie (sitios activos), a la mayor cantidad de bordes planos y a la formación de redes tridimensionales de conducción eléctrica [7, 8, 13, 22].

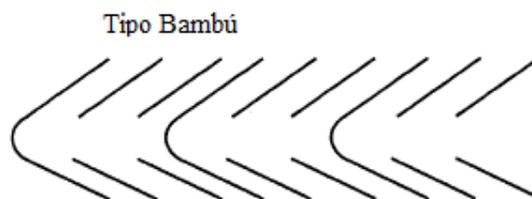


Figura 5. Sección transversal de un BCNTs, donde se puede observar la orientación de las hojas de grafito[23].

Los BCNTs se producen en la mayoría de los casos por medio de la técnica de depositación de vapor químico (CVD; siglas en inglés), proceso en el cual la fuente de carbono se expone a altas temperaturas (600-1200°C), con un catalizador (por lo general son compuestos con metales de transición), formando una capa de nanotubos de carbono sobre la superficie del reactor [13, 24-27]. Para el arrastre de la mezcla precursor – catalizador se inyecta un gas compuesto de argón con 10% de hidrógeno. El método CVD presenta desventajas como una producción de CNTs de menor pureza, pero es compensado por la alta producción y áreas superficiales [25]. Un montaje típico de esta técnica se presenta en la Figura 6.

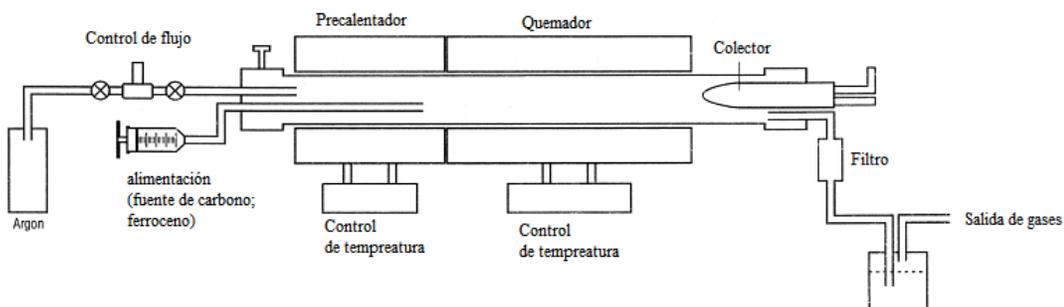


Figura 6. Esquema de un reactor para la síntesis de CNTs (técnica CVD) [28].

Usando o-cresol como precursor y ferroceno como catalizador es posible sintetizar BCNTs, debido a la presencia del grupo [OH] en el o-cresol, lo que causaría un camino diferente en la descomposición en comparación con la del xileno (ver Figura 7). La Figura 7 presenta como producto de la pirólisis del o-cresol y del xileno la formación de anillos de carbono de 5 átomos (C_5 ; solo presentes en la reacción del o-cresol) y 6 átomos (C_6 ; presentes en ambas reacciones) y átomos de hidrógeno activos.

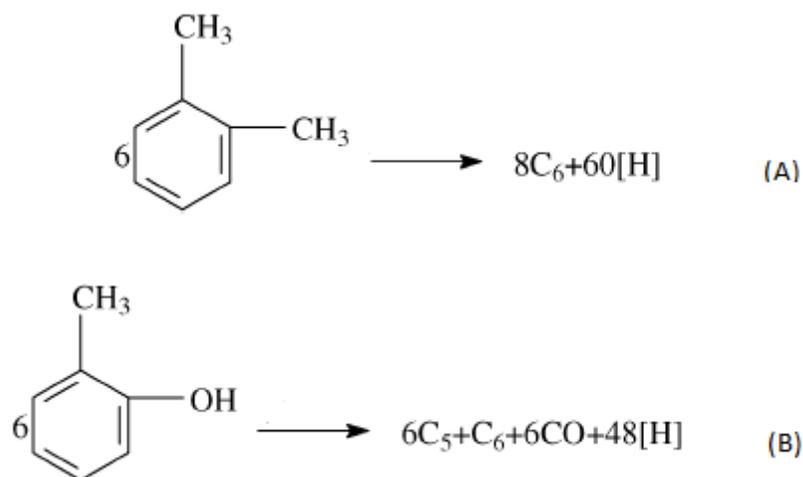


Figura 7. Descomposición de las fuentes de carbono. (a) Xileno. (b) O-cresol[13].

Los arreglos hexagonales de carbono favorecen el crecimiento de los CNTs con paredes rectas, en cambio los anillos de 5 átomos de C introducen en las redes hexagonales irregularidades las cuales son capaces de construir curvaturas positivas, promoviendo así la formación de los defectos en las paredes y las concavidades característicos de los BCNTs (defectos químicamente reactivos) (ver Figura 8) [13].

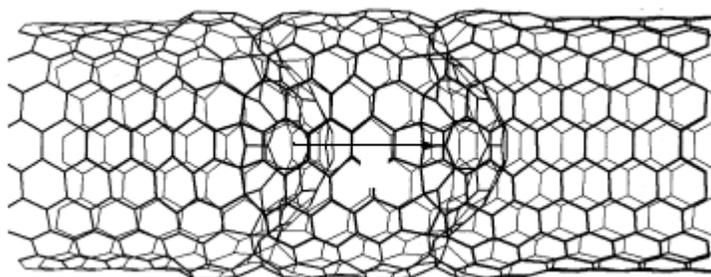


Figura 8. Introducción de los anillos de cinco átomos de carbono a la red hexagonal de los CNTs [10].

Para la caracterización de los BCNTs, las técnicas usadas generalmente son espectrometría de Raman que permite un análisis de los defectos en la estructura, análisis termo gravimétrico (TGA) para identificar los porcentajes de Fe presente en los BCNTs, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de

transmisión (TEM), las cuales sirven para obtener información morfológica y análisis químico elemental.

Desde hace varios años las celdas de combustible directas de alcohol (DAFC), se vienen proyectando como promisorias fuentes de energía química. El gran desafío para este dispositivo es mejorar la cinética de las reacciones de oxidación del alcohol, la pérdida de sitios activos en el catalizador (envenenamiento del ánodo) por adsorción de CO, decremento de la velocidad del transporte de masa de los reactivos y el sobrepotencial para la reducción de oxígeno [29, 30].

El metal que presenta mejor desempeño de acuerdo a la literatura para la electro oxidación del etanol es el platino (Pt) puro, pero presenta algunos inconvenientes como la adsorción de CO sobre la superficie del metal, causando un efecto de envenenamiento en el catalizador de la celda de combustible de medio ácido; además los altos costos del platino (Pt) no permiten un uso masivo del mismo [2].

Para mejorar la actividad en los electrocatalizadores basados en Pt, es importante entender el mecanismo de electro oxidación del etanol. La molécula de etanol tiene dos tipos de protones por lo cual se encuentran dos pasos de inicio para el mecanismo de electro oxidación del etanol como se presentan en las reacciones presentadas a continuación; uno se encuentra asociado al átomo de oxígeno el cual si es oxidado primero se presenta la reacción $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$. El otro protón es asociado al átomo de carbono, el cual si es oxidado primero se da la reacción $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow [\text{CH}_3\text{CHOH}]_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ [29].

Hasta el momento no es posible determinar cuál de los dos caminos de la electro oxidación es el correcto. A diferencia del mecanismo del metanol, el del etanol tiene más pasos debido al incremento del número de átomos de carbono que tiene la molécula [31] (ver Figura 9).

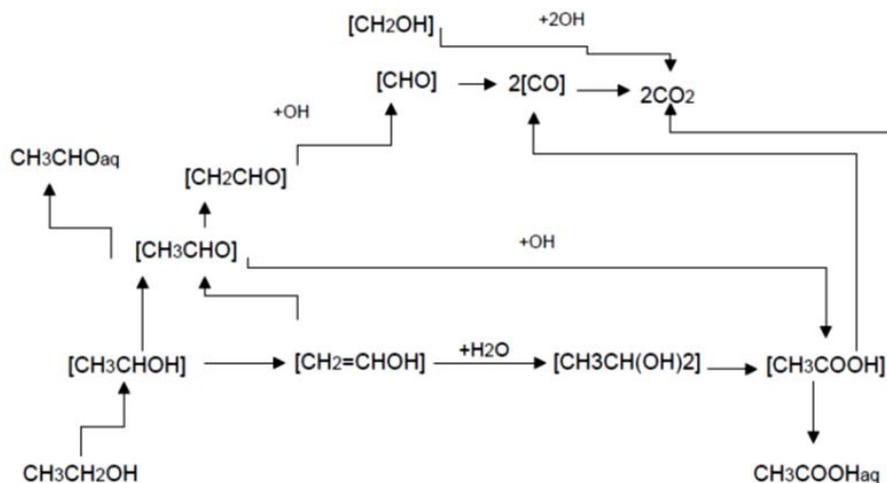


Figura 9. Mecanismo de reacción para la electro oxidación de etanol sobre Pt/C [31].

Se asume que la molécula de etanol se adsorbe solo en los sitios activos de Pt. Después de la adsorción del etanol, este se disocia formando acetaldehído, el cual puede regresar a la solución o ser re adsorbido para formar ácido acético. Por otra parte, la presencia de monóxido de carbono (CO) adsorbido se puede explicar hipotéticamente, indicando que el etanol se adsorbe con la ruptura del enlace C-H en ambos átomos de carbono. En presencia de un segundo metal como por ejemplo estaño (Sn), rutenio (Ru), plomo (Pb), antimonio (Sb), rodio (Rh), molibdeno (Mo) y osmio (Os) [4], el CO que se encuentra adsorbido en los sitios activos de Pt puede reaccionar con los grupos OH adsorbidos en los sitios activos del segundo metal del catalizador a sobre potenciales bajos, con la oxidación a CO_2 , liberando sitios activos de Pt. En general para los catalizadores bimetálicos se acepta que la oxidación del CO ocurre a través del mecanismo bifuncional, el cual se puede describir como una reacción tipo Langmuir – Hinshelwood [2, 32]. De acuerdo con la literatura los electrocatalizadores bimetálicos que mejoran la reacción de electro oxidación del etanol son en el siguiente orden: PtSn/C > PtRu/C > PtW/C > PtPd/C [4].

Debido a los efectos de catalizadores bimetálicos, también se han desarrollado catalizadores tri – metálicos ya que presentan un desempeño superior con respecto a los basados solo en platino puro [2, 32]. Como ya se había mencionado anteriormente la adición del segundo metal permite la oxidación de la superficie por medio de la adición

de grupos OH y el tercer metal disminuye la velocidad de envenenamiento del catalizador y reduce los potenciales de inicio para la reacción de electro oxidación de etanol. Los metales más usados para catalizadores basados en platino reportados por la literatura son paladio (Pd), iridio (Ir), wolframio (W), molibdeno (Mo), níquel (Ni) y osmio (Os) [2, 4, 33, 34].

De acuerdo a lo reportado en la literatura existen varios métodos de síntesis de catalizadores. El primer método de síntesis es la depositación electroquímica; la cual consiste en la aplicación de un potencial constante o por pulsos para la disociación de las sales (precursores metálicos) en solución teniendo en cuenta los valores nominales que se quieran obtener. El segundo método de síntesis es el la técnica basada en procesos químicos. En los métodos químicos de acuerdo a la literatura se pueden encontrar dos técnicas como son la de impregnación – reducción y la coloidal. En el método de impregnación – reducción el soporte entra en contacto con los iones de las sales metálicas, luego el soporte impregnado se expone a un reductor como lo es el etilenglicol (EG). El otro método químico es el coloidal que consiste en el uso de un surfactante para formar micro reactores en las cuales se reducen las sales metálicas. Las partículas nano metálicas se obtienen a partir de un coloide [35].

En los últimos años las investigaciones realizadas, demuestran que el desempeño de los catalizadores ternarios basados PtRu y PtSn son superiores comparados con los binarios PtRu y PtSn respectivamente [2, 32]. Además los electrocatalizadores trimetálicos Pt-Sn-M, de acuerdo a los resultados experimentales reportados por la literatura parecen ser el camino más adecuado para obtener una buena actividad catalítica para la oxidación del etanol [32]. A pesar de las múltiples investigaciones sobre electro catalizadores, las comparaciones de resultados acerca de la actividad catalítica, se vuelve un factor que genera problemas debido a la variedad de métodos de preparación, los cuales tienen varias etapas [2]. En los últimos años el Pd ha sido reportado como uno de los mejores metales para la electro oxidación de combustibles orgánicos, debido a la fuerte interacción que presenta con las moléculas de CO; comprobado por medio de análisis de voltametría cíclica (CV) [36, 37]. También en [37] presentan un estudio donde encuentran que el hidrógeno adsorbido en el Pd, participa en la disminución de la concentración CO en la superficie del electro catalizador por la formación de moléculas de agua.

Los microcatalizadores, de acuerdo a los reportes de la literatura son una buena opción para evaluar las mezclas catalíticas en los diversos estudios de la reacción de electro oxidación de etanol, por medio de un análisis de las medidas de voltametría cíclica (CV). La CV permite estudiar el origen de los picos de oxidación y reducción, así como analizar la actividad catalítica [2, 3, 29, 31]. En la Figura 10, se presenta un ejemplo de un voltamograma de un electrodo de Pt como electrodo de trabajo en una solución de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Se puede observar los picos redox, ubicados en $-0,44 \text{ V}$ y $-0,59 \text{ V}$; los potenciales de los picos de oxidación y reducción son similares, lo cual se asocia a bajos potenciales de adsorción y desorción de hidrógeno. Los picos de oxidación que se observan en $0,25 \text{ V}$ y $0,36 \text{ V}$, se deben a la formación de óxidos e hidróxidos de Pt [29].

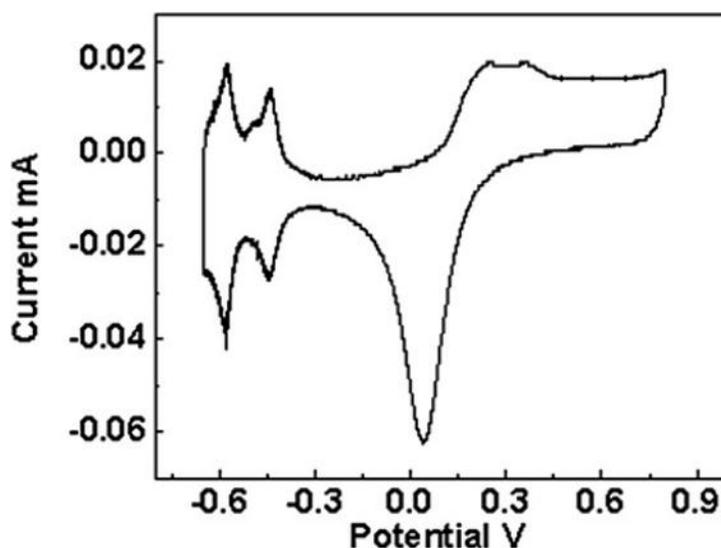


Figura 10. Voltamograma de un electrodo de Pt en una solución de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} [29].

Para la caracterización de los electrocatalizadores en la literatura las técnicas más usadas son análisis químico por dispersión de energía (EDS), voltametría cíclica para estudiar la actividad catalítica, microscopía electrónica de transmisión (TEM) para verificar el tamaño de partículas [2, 34].

Capítulo 3

3. Procedimiento Experimental.

3.1 Síntesis de Nanotubos de carbono con defectos tipo Bambú.

Para poder determinar el efecto de la temperatura y la concentración del catalizador (Fe obtenido a partir del Ferroceno) en la síntesis de los BCNTs se procedió a realizar nueve pruebas en las cuales se variaron estos parámetros. El método de síntesis escogido fue el de depositación de vapor químico (CVD), debido al fácil escalado a nivel industrial, alta producción de CNTs y se puede trabajar de manera continua o discontinua; además es uno de los más reportados por la literatura [17, 20, 21, 24, 26, 28]. En la Figura 11 se presenta el montaje experimental utilizado para las diferentes reacciones de síntesis de BCNTs.



Figura 11. Montaje experimental utilizado para la síntesis de BCNTs.

Para la síntesis de los BCNTs se definió el cresol como fuente de carbono, debido a la presencia del grupo [OH], el cual sería el responsable de la formación de anillos de cinco átomos de C, los cuales se introducen en las redes hexagonales, generando irregularidades en la estructura de los nanotubos [13]. También como catalizador para las reacciones de síntesis de CNTs se utiliza normalmente compuestos con metales de transición, por lo cual se escogió el ferroceno como fuente de átomos de Fe [13].

En el montaje experimental se definió una zona de precalentamiento que se encuentra a una temperatura de 190 °C, donde la mezcla líquida de ferroceno – cresol se introdujo a razón aproximada de 3 ml·h⁻¹, luego se volatilizó y fue arrastrada por un gas (Ar con 10% de H) que se alimentó a un flujo de ~ 43 ml·min⁻¹, ingresando a la zona de reacción del tubo de cuarzo (ver Figura 12); la función del hidrógeno que forma parte del gas de arrastre es evitar que el oxígeno presente genere pérdidas de átomos de carbono por la formación de CO₂ [17]. Finalmente se recogió la muestra de las paredes y se pesó [7, 8, 13, 28].

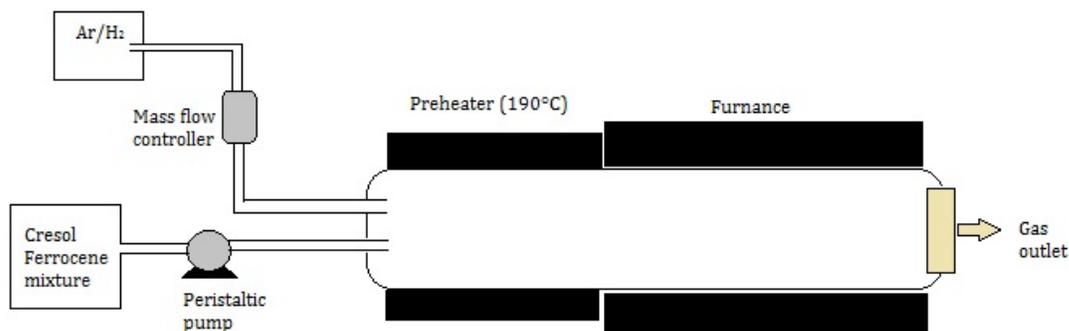


Figura 12. Diagrama del reactor CVD experimental usado para la síntesis de BCNTs.

Después de definir las condiciones del proceso que se iban a variar para realizar las nueve reacciones (Temperatura de reacción y concentración de catalizador), se establecieron los parámetros para cada una de ellas (ver Tabla 3). Los valores de los parámetros que se tuvieron en cuenta, se definieron a partir del trabajo de [13], donde cada parámetro tiene solo un valor.

Tabla 3. Condiciones experimentales para las nueve reacciones de síntesis de BCNTs.

Corrida experimental	Temperatura (°C)	Concentración de Ferroceno/cresol (g/ml)
1	860	0,06
2		0,01
3		0,03
4	760	0,06
5		0,03
6		0,01
7	960	0,01
8		0,06
9		0,03

Luego de recoger las muestras, se procedió a realizar las diferentes caracterizaciones físico - químicas, para corroborar las estructuras de los CNTs.

3.1.1 Caracterización de los nanotubos de carbono con defectos tipo bambú.

El contenido recogido en cada una de las reacciones de síntesis de BCNTs, fue analizado por medio de microscopía de transmisión electrónica (TEM) (TECNAI 20 Twin - ango 200Kv) y También se obtuvieron espectros de Raman.

3.1.2 Purificación de los nanotubos de carbono con defectos tipo bambú.

De acuerdo a los diferentes métodos para la purificación de nanotubos CNTs, los más reportados por la literatura son oxidación, tratamiento con ácido y purificación magnética [21, 38]. Para este caso en particular se escogió la purificación por medio de un tratamiento con una mezcla de ácidos, donde el metal (partículas de Fe) que se encuentra expuesto en la superficie de los BCNTs fue removido. Los ácidos más usados

para la purificación de las CNTs son HNO_3 , HCl , H_2SO_4 y HF . Los ácidos HCl y HNO_3 son reportados como los menos agresivos con las estructuras carbonosas [21, 38, 39].

Se utilizó una solución de HNO_3 y H_2SO_4 (relación 1:1), en la cual se introdujo los BCNTs por cinco horas para garantizar la remoción total de las partículas de Fe. Luego de pasada las cinco horas los BCNTs se filtraron con agua desionizada a la cual se adiciona NaOH hasta llegar a un Ph de 12 [39]. Por último, se secó los BCNTs filtrados a una temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

3.2 Síntesis de electrocatalizadores ($\text{Pt}_x\text{Sn}_y\text{Pd}_z/\text{BCNTs}$, $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}/\text{BCNTs}$ y $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}/\text{BCNTs}$).

Luego de fabricados los BCNTs que sirven como soporte para el catalizador, se prepararon 5 mezclas catalíticas con un peso de platino (Pt) fijo para determinar las sinergias con Pd y Sn; dos son mezclas bimetálicas con un porcentaje de peso de platino del 50% para ambos electro catalizadores ($\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}/\text{BCNTs}$; $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}/\text{BCNTs}$) y los tres catalizadores restantes son mezclas trimetálicas con la misma cantidad de Pt ($\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{25}\text{Pd}_{25}/\text{BCNTs}$; $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{35}\text{Pd}_{15}/\text{BCNTs}$; $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{15}\text{Pd}_{35}/\text{BCNTs}$). La relación de carga metálica a BCNTs es de un 40/60 % P/P.

De acuerdo a la literatura reportada, las relaciones porcentuales de los metales en los electrocatalizadores bimetálicos pueden variar, pero se estima un intervalo ideal para el Pt, el cual se encuentra entre 50% - 85% [2, 40, 41]. Respecto a los catalizadores trimetálicos se buscan diferentes proporciones entre los metales coadyuvantes (Sn y Pd), buscando el mejor desempeño para la oxidación de etanol ($\text{Pt}_{50}\text{Sn}_x\text{Pd}_y$). El porcentaje que se escogió para el Pt fue del 50%, debido a que se desea encontrar un buen desempeño de los catalizadores con esta proporción, con el fin de obtener una buena actividad catalítica a bajos costos.

Los precursores metálicos utilizados para la síntesis de los catalizadores fueron $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erbareactifs) y PdCl_2 (Alfa Aesar). El soporte

para el electrocatalizador usado fue los BCNTs sintetizados, ya purificados por un tratamiento con ácidos. La relación etilenglicol - precursor empleada fue de 0,8 ml EG/mg de cada precursor [42]. Además de acuerdo con [43] la solución más efectiva para la reducción de los precursores metálicos es una mezcla 50:50 de etilenglicol (EG) y agua, debido a que permite una buena transferencia de los metales a la superficie del soporte. También es importante tener en cuenta que debido a los problemas reportados por la reducción de PdCl₂ con etilenglicol, este precursor se deja 12 horas en EG puro, así se garantiza una total reducción [42].

A continuación se presenta el protocolo para la reducción de los precursores:

- Se Pesa el PdCl₂ y se deja por 12 horas en EG puro en constante agitación.
- Se adicionan los precursores SnCl₂.2H₂O y H₂PtCl₆.6H₂O, además de la solución de EG y los BCNTs.
- Se agrega NaOH con el fin de subir el pH de la solución hasta 12.
- La solución con los precursores se agita ultrasónicamente por media hora.
- Se calienta por tres horas a 104 °C.
- Se deja enfriar la solución y se baja el pH hasta 3 por medio de HCl.
- Se filtra la solución por medio de una bomba de vacío y lavando el contenido filtrado con agua desionizada.
- Se lleva al horno el papel filtro con el polvo catalítico y se procede a eliminar los excesos de humedad a una temperatura de 110 °C.

Cada mezcla catalítica preparada fue analizada mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), con el fin de determinar el contenido de cada metal y así poder concluir si el método empleado de reducción por etilenglicol es el apropiado para la síntesis.

3.2.1 Síntesis de los microelectrodos.

Para la evaluación electroquímica de los catalizadores fue necesario fabricar los microelectrodos que están compuestos por una barra de carbón vítreo (metrohm), un

tubo de vidrio y un alambre de cobre. Luego se procedió al ensamble de las partes soldando el alambre de cobre con la barra de carbón por medio de una soldadura de Pb-Sn. Luego se prepararon las mezclas electrocatalíticas para la depositación sobre el micro electrodo siguiendo los pasos que se presentan a continuación:

- Se toman 20 μL de una solución de Nafión al 5%, luego se pesan 20 mg de la mezcla catalítica a probar y se adicionan a la solución de nafión.
- La solución catalítica se agita ultrasónicamente por un lapso de diez minutos.
- Se toma una micropipeta y se mide un $1\mu\text{L}$ de la solución catalítica y se deposita sobre la superficie de carbón vítreo del micro electrodo.
- El microelectrodo con la carga catalítica se lleva al horno por 5 minutos a una temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Se mide el área geométrica expuesta de la mezcla catalítica depositada por medio de un microscopio óptico (en promedio el área medida fue de $0,024\text{ cm}^2$).

Después de la fabricación del micro electrodo, se procedió a evaluar su desempeño por medio de pruebas de voltametría cíclica en una estación de trabajo (potenciostato 100 mA-10V marca BAS) con una celda de tres electrodos (auxiliar de platino puro, plata cloruro de plata en solución 3M de NaCl y el micro electrodo obtenido), empleando una solución electrolítica 1M de etanol y 0,5M de ácido sulfúrico. Al inicio de cada prueba se burbujeo nitrógeno durante cinco minutos con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en la solución y luego se mantuvo una atmósfera de nitrógeno sobre la superficie de la solución. Se emplearon velocidades de barrido entre 10 mV/s – 50 mV/s , de acuerdo con lo reportado en la literatura [2, 29, 36, 43].

Para cada prueba realizada se elimina el oxígeno de la solución del electrolito por medio de nitrógeno y se mantiene una atmósfera de N_2 . Se utilizaron dos soluciones para el medio electrolítico; el primero fue una solución de ácido sulfúrico 0,5M y el segundo medio fue 1M etanol + 0,5M de ácido sulfúrico. Para cada medio se probó las mezclas catalíticas utilizando velocidades de barrido entre 10mV/s – 50mV/s , de acuerdo con lo reportado por la literatura [2, 29, 36, 43].

Capítulo 4

4. Resultados y análisis

4.1 Nanotubos de carbono con defectos tipo Bambú.

4.1.1 Diseño de experimento para la síntesis de BCNTs.

Luego de la síntesis de los BCNTs, se diseñó un experimento tipo 3^2 para lograr un análisis de la producción de BCNTs. El diseño de experimentos consiste en el análisis de dos factores, los cuales son la concentración del catalizador y la temperatura de reacción; cada uno de los factores posee tres niveles (ver Tabla 4). Cada reacción se llevó a cabo dos veces, el producto recogido se pesó y se guardó con el fin de caracterizarlo e identificar el tipo de estructura obtenida.

Tabla 4. Producción de BCNTs para cada reacción de síntesis.

Corrida experimental	Temperatura	Concentración de Ferroceno/cresol (g/ml)	Producción de BCNTs (mg)	
	(°C)		1	2
1	860	0,06	30,3	120,3
2		0,01	528,2	328,0
3		0,03	759,2	538,7
4	760	0,06	190,4	250,6
5		0,03	1144,7	890,8
6		0,01	234,8	400,5
7	960	0,01	172,2	407,9
8		0,06	605,2	425,4
9		0,03	789,2	690,6

Con el fin de determinar los efectos de la temperatura de reacción y la concentración del catalizador, se analiza individual y combinadamente los dos factores, por lo cual se realizaron los nueve tratamientos. Para un diseño de 3^2 , que considere el efecto individual de cada factor y la interacción entre ambos, el modelo estadístico sería [44]:

$$\gamma_{ijk} = \mu + \gamma_i + \delta_j + (\gamma\delta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3; k = 1, \dots, n$$

Donde,

γ_i : efecto del factor A

δ_j : efecto del factor B

$(\gamma\delta)_{ij}$: efecto de la interacción de los factores A y B

n : el número de repeticiones de cada tratamiento

Para el caso particular planteado sobre la producción de los BCNTs se desea probar las hipótesis acerca de las interacciones de cada factor[44]:

Ho: $\gamma_T = 0$ (no hay efecto de la temperatura sobre la producción de BCNTs)

Ho: $\delta_C = 0$ (no hay efecto de la concentración del catalizador sobre la producción de BCNTs)

Ho: $(\gamma\delta)_{ij} = 0$ (no hay efecto de la interacción de los dos factores sobre la producción de BCNTs)

Por medio del programa Minitab[®], se crea la tabla del diseño de experimento en la cual se tiene en cuenta todas las repeticiones realizadas (verTabla 5).

Tabla 5. Matriz del Diseño de experimento.

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	T (°C)	C(mg/ml)	BCNTs (mg)
16	1	1	1	960	0,01	172,1
11	2	1	1	760	0,03	1144,7
15	3	1	1	860	0,06	30,3
18	4	1	1	960	0,06	605,2
10	5	1	1	760	0,01	234,8

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	T (°C)	C(mg/ml)	BCNTs (mg)
8	6	1	1	960	0,03	789,2
12	7	1	1	760	0,06	190,4
17	8	1	1	960	0,03	690,6
14	9	1	1	860	0,03	759,2
4	10	1	1	860	0,01	328
5	11	1	1	860	0,03	538,7
13	12	1	1	860	0,01	528,2
6	13	1	1	860	0,06	120,3
2	14	1	1	760	0,03	890,8
3	15	1	1	760	0,06	250,6
7	16	1	1	960	0,01	407,9
1	17	1	1	760	0,01	400,5
9	18	1	1	960	0,06	425,4

Para probar las hipótesis se utiliza la tabla ANOVA del diseño de experimento, la cual se obtiene por medio del programa Minitab®, y se presenta a continuación:

Tabla 6. Tabla ANOVA del diseño de experimento acerca de la producción de BCNTs.

Modelo general lineal: BCNTs (mg) versus T (°C), C(mg/ml)						
Factor	Tiponivel	Valores				
T (°C)	fijo	3 760, 860, 960				
C(mg/ml)	fijo	3 0.01, 0.03, 0.06				
Análisis de Varianza para la producción de BCNTs (mg), usando el ajuste SS para el test						
Fuente	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
T (°C)	2	70511	70511	35255	2.19	0.168
C(mg/ml)	2	994515	994515	497258	30.86	0.000
T (°C)*C(mg/ml)	4	299564	299564	74891	4.65	0.026
Error	9	144999	144999	16111		
Total	17	1509588				
S = 126.929 R-Sq = 90.39% R-Sq(adj) = 81.86%						
Term	Coef	SE Coef	T	P		
Constante	472.61	29.92	15.80	0.000		
T (°C)						
760	46.03	42.31	1.09	0.305		
860	-88.49	42.31	-2.09	0.066		
C(mg/ml)						
0.01	-127.36	42.31	-3.01	0.015		
0.03	329.59	42.31	7.79	0.000		
T (°C)*C(mg/ml)						
760 0.01	-73.63	59.83	-1.23	0.250		

760	0.03	169.52	59.83	2.83	0.020
860	0.01	171.34	59.83	2.86	0.019
T (°C)*C(mg/ml)					
860	0.03	-64.76	59.83	-1.08	0.307
Media de mínimos cuadrados BCNTs (mg)					
T (°C)		Mean	SE	Mean	
760		518.63	51.82		
860		384.12	51.82		
960		515.07	51.82		
C(mg/ml)					
0.01		345.25	51.82		
0.03		802.20	51.82		
0.06		270.37	51.82		
T (°C)*C(mg/ml)					
760	0.01	317.65	89.75		
760	0.03	1017.75	89.75		
760	0.06	220.50	89.75		
860	0.01	428.10	89.75		
860	0.03	648.95	89.75		
860	0.06	75.30	89.75		
960	0.01	290.00	89.75		
960	0.03	739.90	89.75		
960	0.06	515.30	89.75		

En la Figura 13, se presenta los residuales versus los valores ajustados, esta figura es importante para poder determinar si el experimento está bien diseñado, ya que puede ser usada para determinar si hay un error no aleatorio. De acuerdo con la distribución de los puntos, no es posible observar alguna tendencia, por lo cual, es posible asumir que los residuales no están relacionados entre sí.

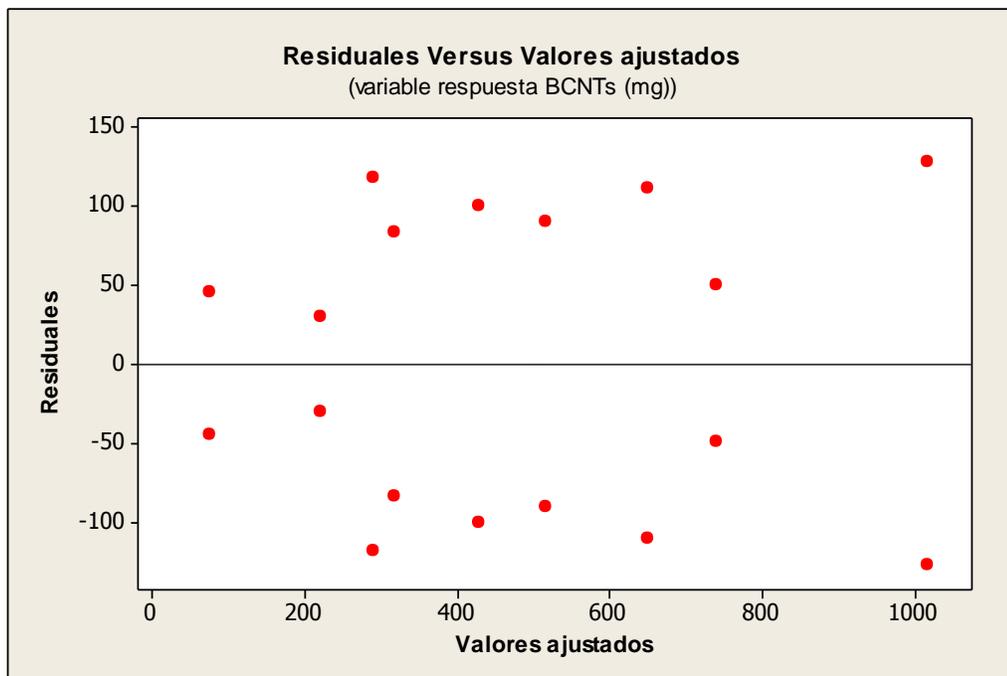


Figura 13. Residuales vs valores ajustados.

Luego, observamos las Figura 14 y Figura 15 corroborando que la distribución de los datos sea normal. Por lo presentado en Figura 14, se observa que los puntos siguen la tendencia de la línea recta, lo que podría significar que los residuales estén distribuidos de manera normal.

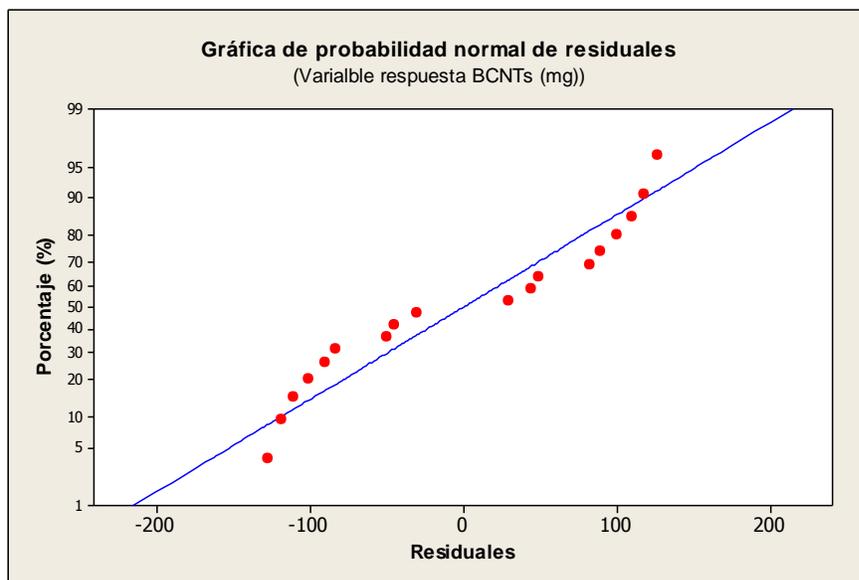


Figura 14. Probabilidad normal de residuales.

Para verificar que la distribución de los datos sea normal, se realizó la prueba Anderson Darling y se plantearon dos hipótesis (la nula y la alternativa); H_0 : los datos si se distribuyen normalmente y H_a : los datos no se distribuyen normalmente. De acuerdo con la Figura 15 y observando que al realizar la prueba de Anderson Darling (AD), el valor p (resaltado en amarillo) es mayor que el nivel de significancia 0,05 y que la mayoría de los datos se encuentran en el intervalo de confianza, se acepta la hipótesis nula. Resaltado en verde se encuentra el estadístico de prueba de Anderson Darling (AD), el cual está en función de las distancias entre los puntos y la recta de tendencia central; cuan menor sea el valor, más se ajustan los datos a una distribución normal.

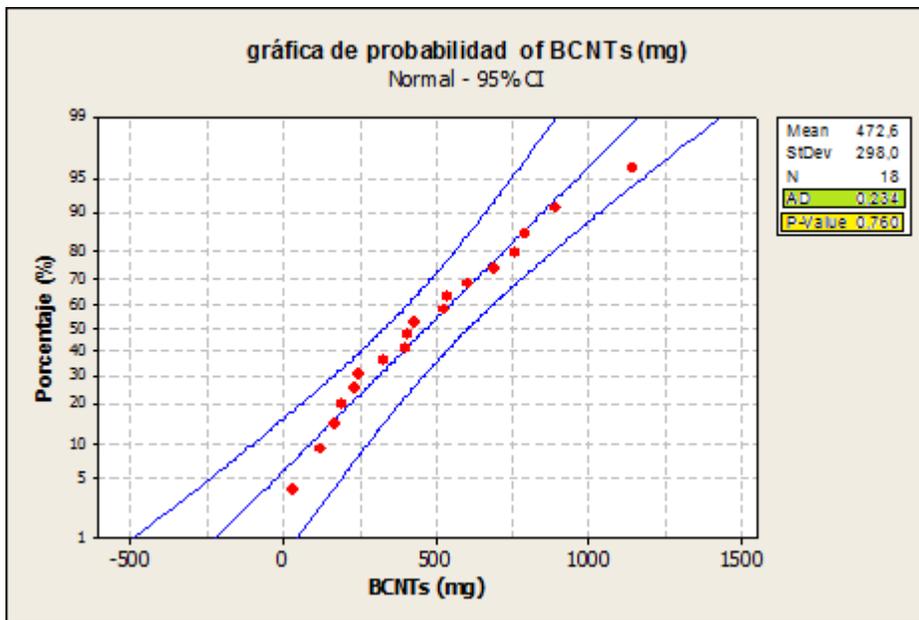
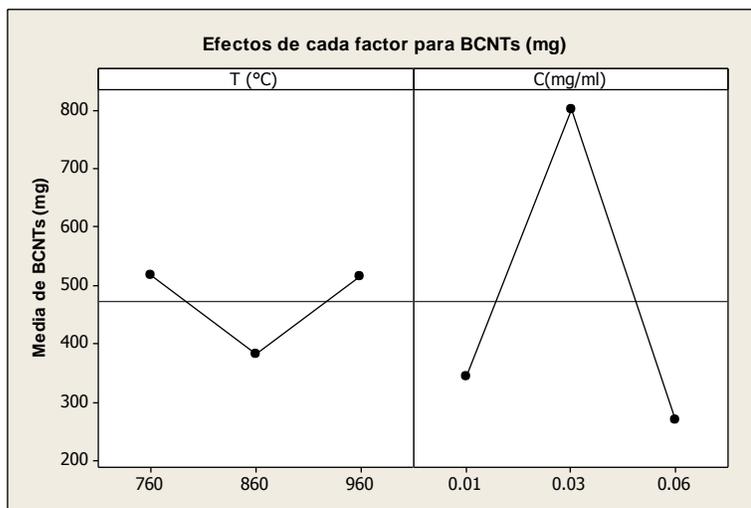


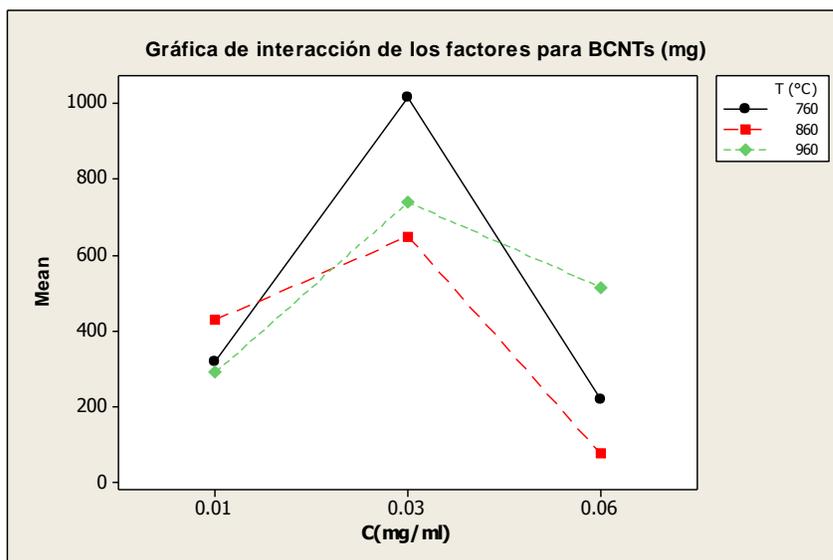
Figura 15. Gráfica de probabilidad de los BCNTs (prueba de normalidad de Anderson Darling).

Con la información de la tabla ANOVA, se determinó si cada factor e interacción entre ellos es significativa observando el valor p de cada ítem (resaltados en amarillo). Para el análisis del diseño de experimentos se trabajó con un nivel de significancia del 95%, por lo cual se tienen dos efectos significativos: la concentración del catalizador para la síntesis de BCNTs y la interacción entre los factores (T°C), debido a que su valor p (0,0 y 0,026 respectivamente) es menor que 0,05 (nivel de significancia). Lo anterior lo

corroboramos por medio la Figura 16. En la Figura 16 (a) se corrobora lo encontrado en la tabla ANOVA, donde se observa que la concentración tiene un mayor efecto que la temperatura sobre la producción de BCNTs.



(a)



(b)

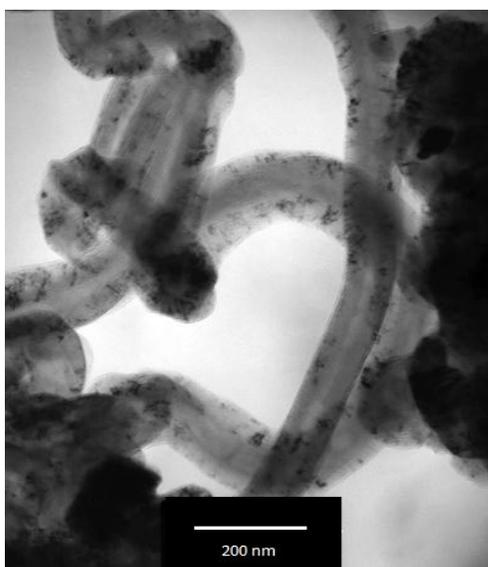
Figura 16. Efectos de los factores sobre la producción de BCNTs. (a) efectos individuales de cada factor. (b) efectos de la interacción de T*C.

De acuerdo con las gráficas de interacción y apoyado en las pruebas experimentales, se puede decir que la temperatura no es un factor determinante para la obtención de las estructuras de nanotubos de carbono con defectos tipo bambú. También la concentración

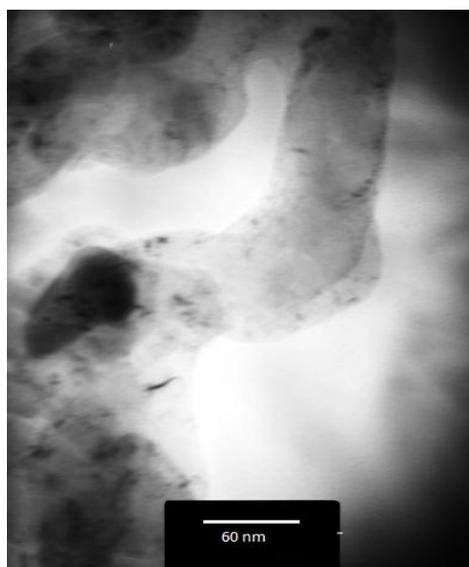
menos deseada para la síntesis de los BCNT es 0,01 mg ferroceno/ml cresol. Además, en la caracterización física de los productos obtenidos en las nueve reacciones, solo las reacciones 3 y 4 arrojaron BCNTs, por lo cual teniendo en cuenta el diseño de experimento las condiciones de la reacción tres son las ideales para la síntesis de BCNTs.

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Figura 17 se presentan las imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) para las reacciones 1-6.



(1)



(2)

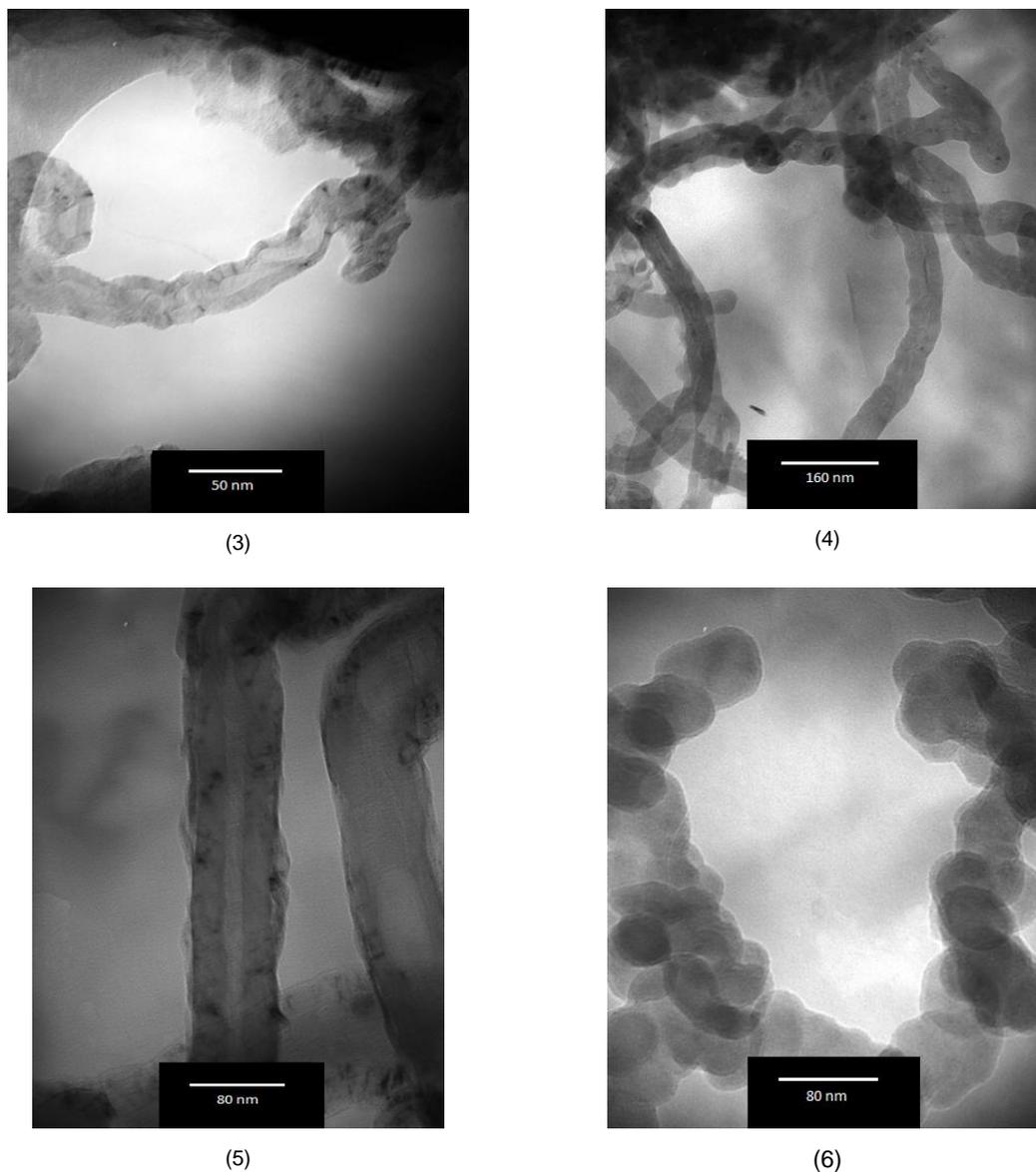


Figura 17. Imágenes de TEM del producto sintetizado de las reacciones 1-6.

De acuerdo a lo observado en las imágenes del TEM, en las reacciones 1 y 5, se generó estructuras típicas de los nanotubos de carbono, pero no se consiguió los defectos estructurales de BCNTs. Se observa que las estructuras pueden ser asociadas a nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs); Esto puede deberse a subproductos generados en la descomposición del cresol, teniendo en cuenta que a las condiciones trabajadas en ambas reacciones se pueden generar varias nanoestructuras asociadas a los nanotubos de carbono. Además, de acuerdo a la literatura los MWCNTs son productos típicos de las reacciones de descomposición por el método de deposición de

vapor químico [20, 21, 28]. Es importante tener en cuenta que la morfología de los CNTs se ve altamente afectada por las condiciones de reacción trabajadas, como el tipo de catalizador, la concentración del catalizador, la temperatura de reacción, y la presión del gas; generando una matriz de efectos que pueden incidir sobre el tipo de CNTs y sus condiciones morfológicas [14, 17, 20, 21, 28].

El producto de las reacciones 2 y 6 no fue lo esperado, como se observa en la Figura 17, ya que no se evidencia la presencia de ningún tipo de nanotubos de carbono, solo material carbonoso. Teniendo presente que la concentración de catalizador es muy importante para la formación de los CNTs, es de esperar que al encontrarse menos partículas de Fe en el tubo de cuarzo tanto en las paredes como en la atmósfera del reactor fuera más difícil producir las nanoestructuras deseadas, por lo tanto se puede decir que el catalizador determina la velocidad de formación de los nanotubos de carbono, la producción, selectividad de la estructura y la calidad de los productos [20].

Para las imágenes de TEM de las reacciones 3 y 4 de la Figura 17, se observa que las estructuras de los nanotubos son las deseadas, debido a la formación de concavidades y defectos en las paredes que son características de los BCNTs. De acuerdo con lo reportado en [7, 8, 13] era de esperarse que al utilizar el cresol y ferroceno como fuente de carbono y de hierro respectivamente, los defectos tipo bambú aparecieran en las estructuras de las paredes y del interior. Cabe resaltar que tanto las concentraciones de catalizador y temperatura de descomposición en las reacciones 3 y 4 son diferentes (ver Tabla 4), lo cual se hace evidente viendo las imágenes de TEM de la Figura 17, debido a que en la reacción 4, se observa mayor contaminación de los BCNTs por las partículas del catalizador que en la reacción 3. Además, se puede establecer que la diferencia de temperaturas en las reacciones y la concentración del catalizador influye en el tamaño de los BCNTs (ver Tabla 7) [14, 20, 21].

Tabla 7. Resumen de la longitud del diámetro interior y exterior de los CNTs.

Corrida experimental	Diámetro Interior	Diámetro exterior
1	34	115
2	-----	-----
3	11	43
4	9	73
5	20	74
6	-----	-----

Se ha encontrado que a mayor temperatura los diámetros exteriores de los BCNTs obtenidos por la reacción tres son menores que los obtenidos por la reacción cuatro, pero los diámetros interiores son levemente mayores. También se puede observar que el espesor de las paredes de los nanotubos de la reacción 4 son mayores que en la reacción 3, posiblemente sea efecto de la temperatura y de la velocidad de difusión de las partículas de carbono hacia las del catalizador metálico, formando multicapas de grafito unas sobre otras como lo presenta la Figura 18 [45].



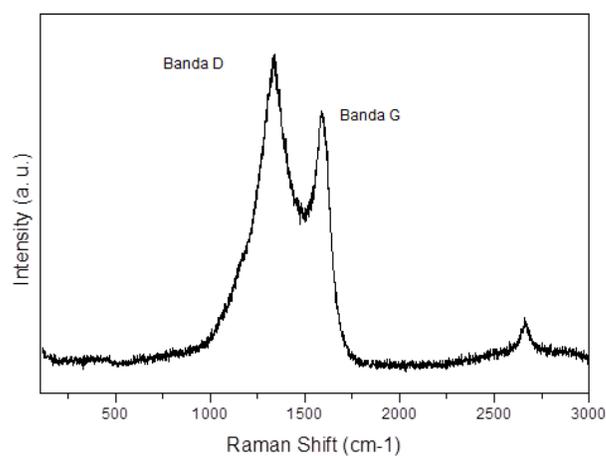
Figura 18. Migración de los átomos de carbono hacia las partículas del catalizador [45].

Por lo anteriormente descrito el producto de la reacción tres es perfilado como el soporte para el electro catalizador en la oxidación de etanol, debido a que los BCNTs poseen un mejoramiento de sus propiedades electro químicas comparadas con las de los CNTs de pared sencilla o multipared, además de acuerdo a lo reportado por [7, 8, 13], los BCNTs

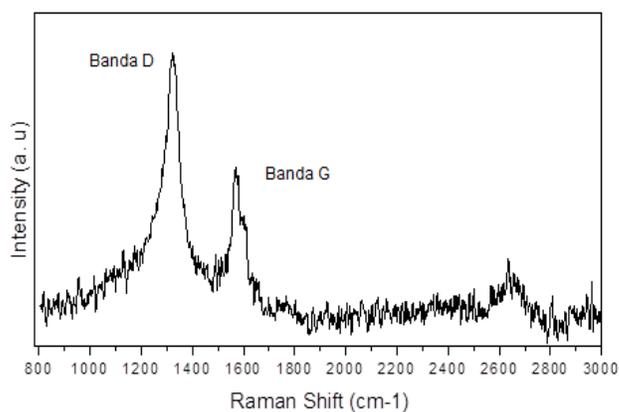
tienen una mayor velocidad de transferencia de electrones y número de sitios activos, generando una interacción fuerte con las partículas metálicas del electro catalizador.

4.1.3 Espectroscopia de Raman.

De acuerdo a los resultados de las imágenes arrojadas por el TEM, en las reacciones de síntesis realizadas, solo se encontró que en las reacciones 3 y 4 se sintetizaron BCNTs. Por lo que cual era de esperarse que los defectos de estas estructuras fueran evidentes en el análisis de la espectroscopia de Raman. En la Figura 19 se presentan las espectroscopias de Raman para las reacciones de 3 y 4.



(a)



(b)

Figura 19. Espectroscopia de Raman de los BCNTs: (a) reacción de síntesis 3; (b) reacción de síntesis 4.

De la Figura 19, se observa en cada espectro dos picos, el primero corresponde a la banda D y está relacionado con los defectos o desordenes estructurales de la red de grafito y se generan por la pérdida de simetría de los anillos de carbono. Por lo anterior la intensidad de este pico puede ser indicador de presencia de defectos en las paredes de los nanotubos de carbono. El segundo pico corresponde a la banda G y es característico de las estructuras de grafito que tienen cierto grado de cristalinidad. En la Tabla 8, se presenta la información de los picos extraída del análisis de Raman para las reacciones 3 y 4.

Tabla 8. Características de los picos de las bandas D y G en las reacciones 3 y 4 en la espectroscopia de Raman.

Corrida experimental	Banda	área	centro	I_D/I_G
Reacción 3	D	270966,3	1332,3	3,4
	G	78797,9	1594,8	
Reacción 4	D	7024,4	1323,2	1,6
	G	4404,8	1577,4	

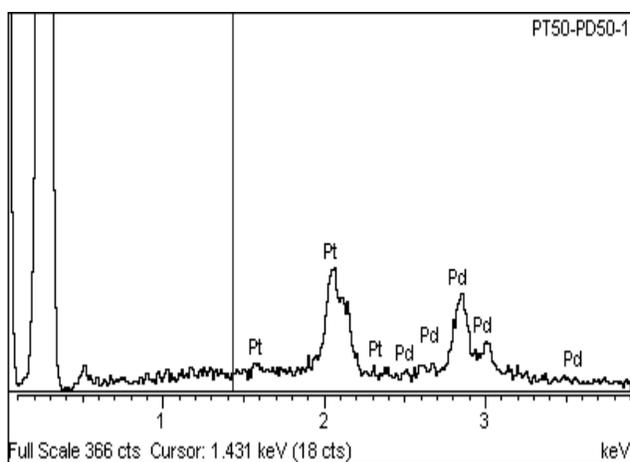
De la Tabla 8, se observa que los picos de la banda D de los BCNTs de ambas reacciones se encuentran cerca de 1320 cm^{-1} , lo cual es característico de materiales de grafito como los nanotubos de carbono. También se evidencia que los picos de la banda G para ambas reacciones están alrededor de 1680, lo cual es lógico si tenemos en cuenta que es un valor aproximado de la posición de la banda para los nanotubos reportados por la literatura [26, 46, 47]. Finalmente se tiene que para los BCNTs de las reacciones 3 y 4, la relación de las intensidades (I_D/I_G) son 3,4 y 1,6. En estas relaciones de intensidades de los picos podemos ver que son típicas de los CNTs sintetizados por métodos catalíticos [46]. Además es evidente que las intensidades de las bandas D en los BCNTs de ambas reacciones son mayores que las intensidades de la banda G, lo cual es indicador del desorden estructural y un buen nivel de grafitación [13, 26, 46, 47]. Se puede decir que basados en la información de las relaciones de los picos I_D/I_G , los BCNTs de la reacción tres poseen más defectos estructurales en comparación de los nanotubos de la reacción cuatro; presentando más sitios activos disponibles para la depositación de los metales en la síntesis de los electrocatalizadores. Por tanto puede ser más conveniente usar como soporte el producto de la reacción 3.

4.2 Electrocatalizadores

4.2.1 Caracterización Físico química de los electrocatalizadores.

En la Figura 20 a la Figura 24 se presentan los espectros y los valores arrojados por el EDS para cada mezcla catalítica.

En las Figura 20 y Figura 21, se presentan los espectros y los valores arrojados por el EDS para los electrocatalizadores bimetálicos; encontrándose que las relaciones porcentuales entre los metales de los electrocatalizadores son aceptables para ambos casos, ya que las desviaciones para Pt y el segundo metal (Sn y Pd) no superan el 3% en ambos casos.



Pt ₅₀ Pd ₅₀ /BCNTs	
Elemento	% en peso
Pt	49,4
Pd	50,6

Figura 20. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt₅₀Pd₅₀/BCNTs.

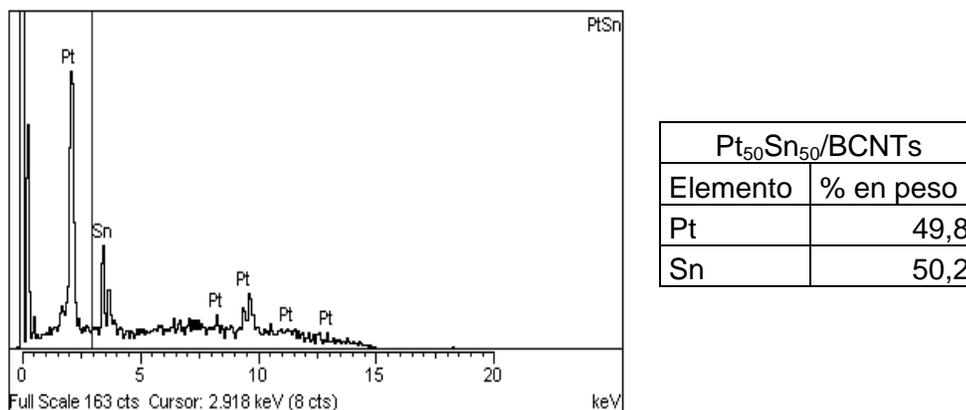


Figura 21. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, los resultados obtenidos en la síntesis de las mezclas bimetalicas por el método de reducción por etilenglicol son aceptables por tener una buena aproximación. La exactitud del método para las mezclas trimetalicas no son tan cercanas, pero aun así son aceptables (ver de la Figura 22 a Figura 24). Las desviaciones promedio presentadas para Pt, Sn y Pd fueron 6,5, 4,4 y 1,3 respectivamente. Pese a esto las desviaciones de acuerdo a la literatura son aceptables [2].

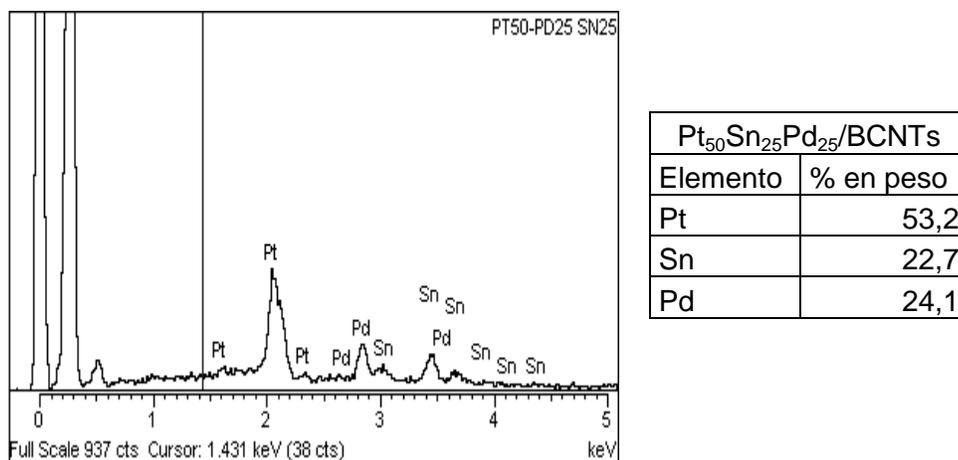
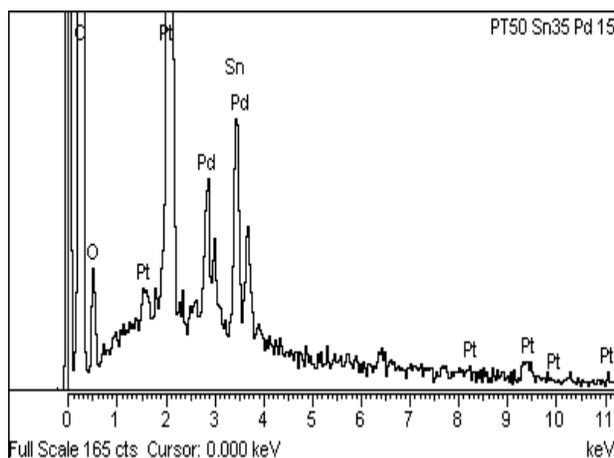
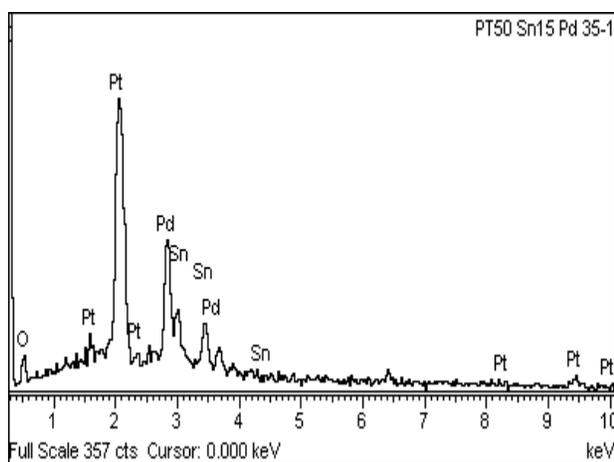


Figura 22. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs.



Pt ₅₀ Sn ₃₅ Pd ₁₅ /BCNTs	
Elemento	% en peso
Pt	52
Sn	31,8
Pd	16,2

Figura 23. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt₅₀Sn₃₅Pd₁₅/BCNTs.



Pt ₅₀ Sn ₁₅ Pd ₃₅ /BCNTs	
Elemento	% en peso
Pt	52,9
Sn	16,1
Pd	31

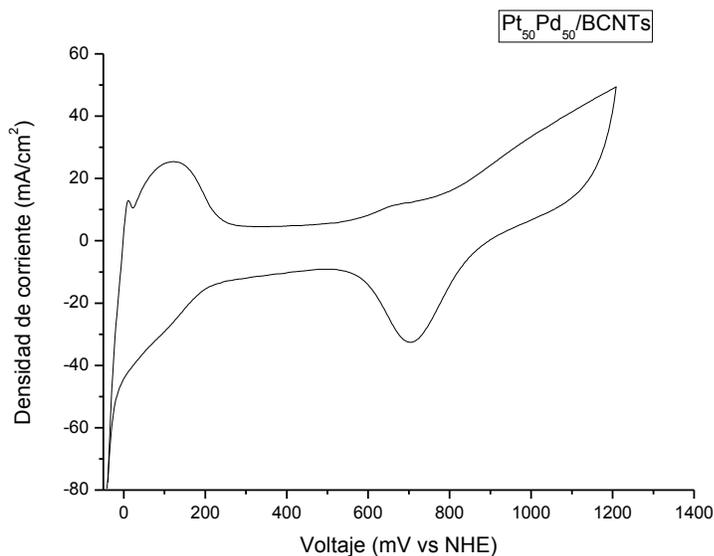
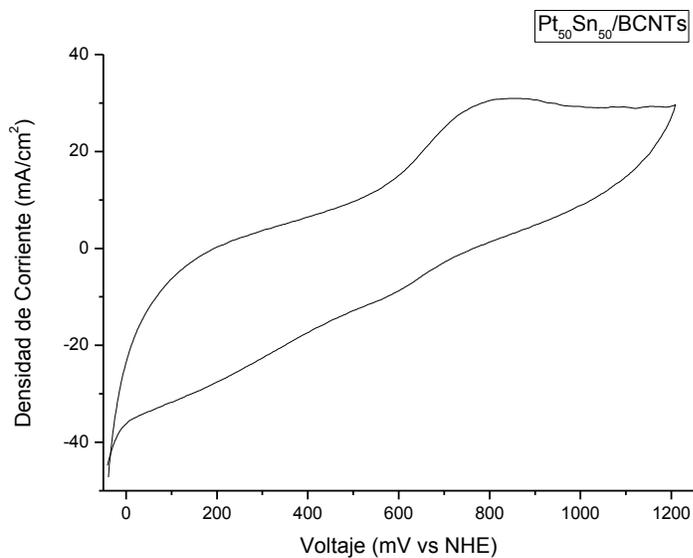
Figura 24. Espectro y valores del porcentaje en peso arrojados por el EDS para Pt₅₀Sn₁₅Pd₃₅/BCNTs.

De acuerdo con [2], la espectroscopia por dispersión de energía, es una técnica que no puede arrojar un análisis químico a una profundidad mayor de 1 μm, por lo cual entre los catalizadores bimetálicos existe menor posibilidad de traslapamiento entre las nanopartículas que en los electrocatalizadores trimetálicos; por lo cual el análisis de EDS para las mezclas trimetálicas puede ser menos preciso.

4.2.2 Caracterización electroquímica de los catalizadores

Para la caracterización electroquímica se utilizó la técnica de voltametría cíclica con una velocidad de barrido de 10 mV/s y 20 mV/s en dos medios electrolíticos. De la Figura 25 a la Figura 29, se presentan los voltamogramas obtenidos para cada electrocatalizador en solución acida 0.5 M de H₂SO₄. La velocidad de barrido utilizada fue de 10mV/s para evitar la pérdida de información ya que se genera una mejor definición de los datos.

Como se puede observar en los voltamogramas para los catalizadores que contienen paladio se presenta un comportamiento definido en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno (zona comprendida entre -0,05 y 0,2 V vs NHE). En los electrocatalizadores con un porcentaje igual o mayor al 35% W/W de Pd, los voltamogramas presentan un doble pico en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno, estos picos son más intensos y más definidos a medida que aumenta la composición de Pd [48, 49]. La literatura atribuye este comportamiento en la zona de adsorción y desorción del hidrógeno en las mezclas catalíticas que contienen Pd, debido al cambio de las propiedades de la estructura cristalina y propiedades electrónicas de este elemento [48]. Para el electrocatalizador Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs no se presenta el pico característico de adsorción/desorción de hidrógeno obtenido en los demás catalizadores, posiblemente por la modificación de las propiedades adsorción del Pt en presencia de Sn [50].

Figura 25. Voltamograma para Pt₅₀Pd₅₀/BCNTs a 10mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M).Figura 26. Voltamograma para Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs a 10mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M).

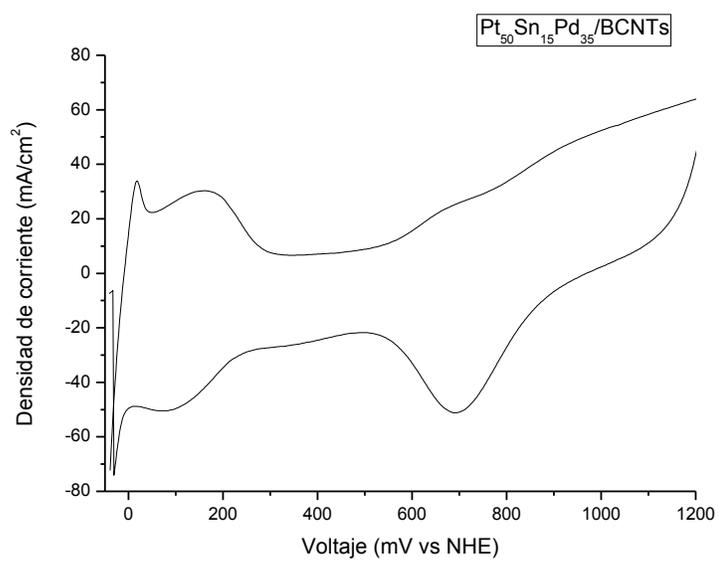


Figura 27. Voltamograma para Pt₅₀Sn₁₅Pd₃₅/BCNTs a 10mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M).

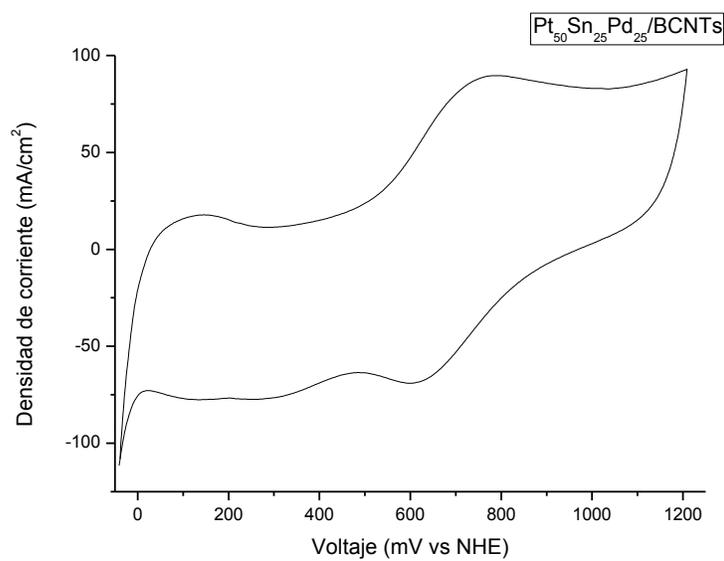


Figura 28. Voltamograma para Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs a 10mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M).

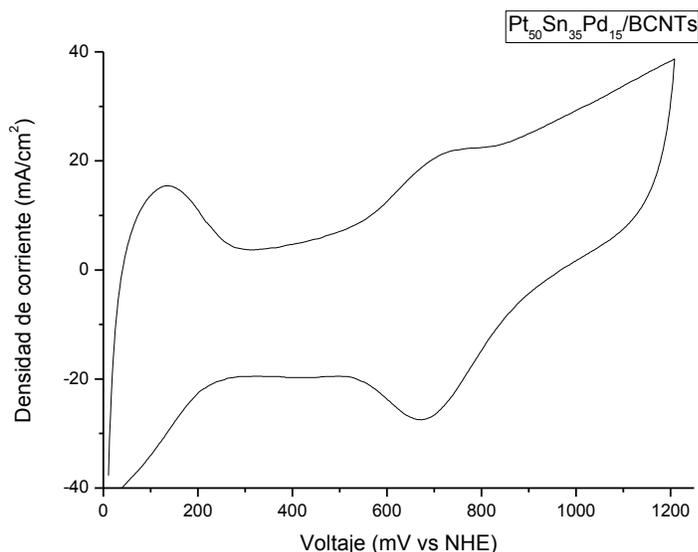


Figura 29. Voltamograma para Pt₅₀Sn₃₅Pd₁₅/BCNTs a 10mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M).

De la Figura 30 a la Figura 34, se presentan los voltamogramas para los electrocatalizadores en un medio electrolítico de H₂SO₄ (0,5M)+ etanol (1M). Al observar los detalles de las figuras, se puede analizar que los electrocatalizadores con Pd poseen una zona marcada de adsorción y desorción de hidrógeno, como se presentó en los voltamogramas en H₂SO₄ (0,5M) (con excepción del electrocatalizador de Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs). Cabe anotar que no se presentan dobles picos como se observó en las Figura 25 y Figura 27; la intensidad de los picos de la zona de adsorción y desorción de hidrógeno disminuyen, debido a la presencia de las moléculas de etanol que se adsorben sobre los sitios activos de los electrocatalizadores, para luego formar CO. la ocupación de los sitios activos impide la adsorción y desorción de los cationes H⁺ [2].

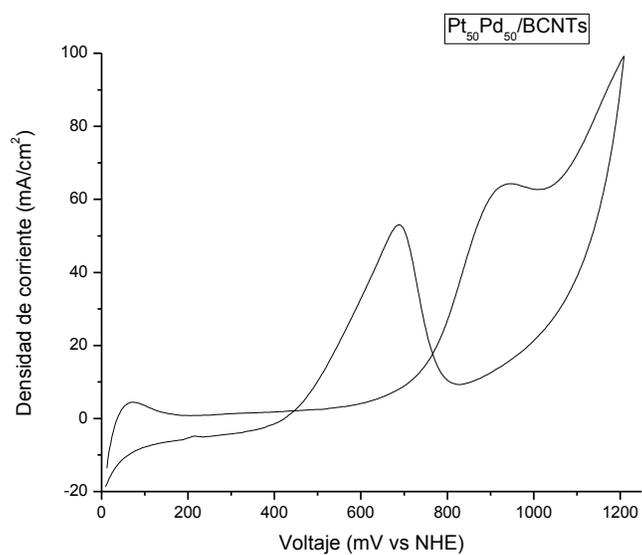


Figura 30. Voltamograma para Pt₅₀Pd₅₀/BCNTs a 20mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M)+ etanol (1M).

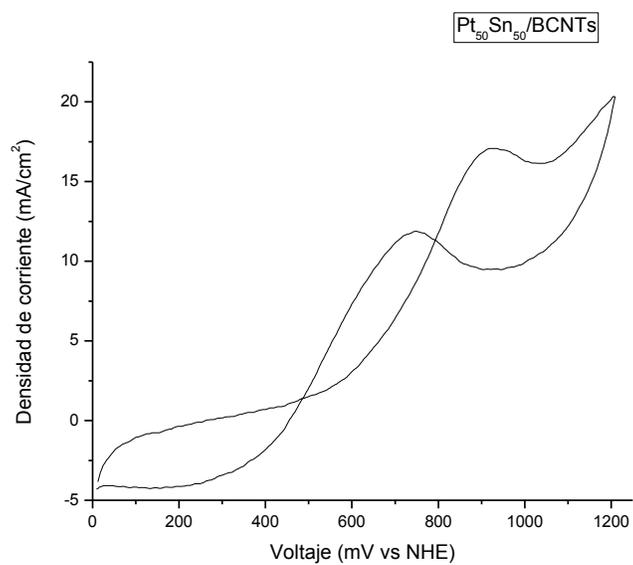


Figura 31. Voltamograma para Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs a 20mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M)+ etanol (1M).

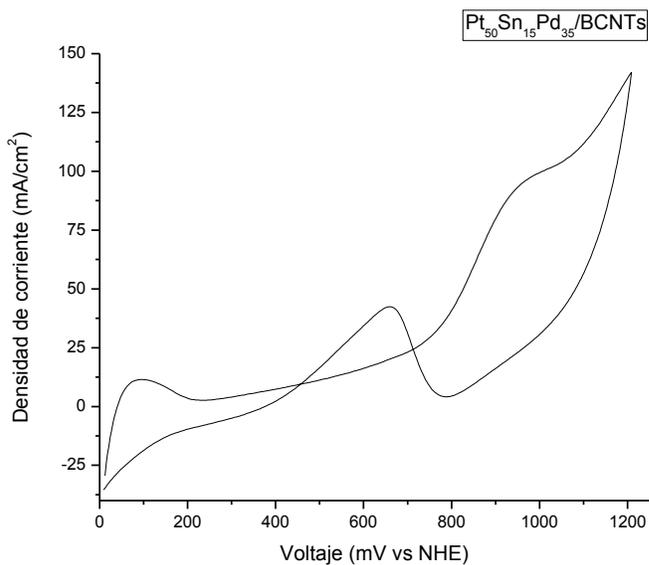


Figura 32. Voltamograma para Pt₅₀Sn₁₅Pd₃₅/BCNTs a 20mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M)+ etanol (1M).

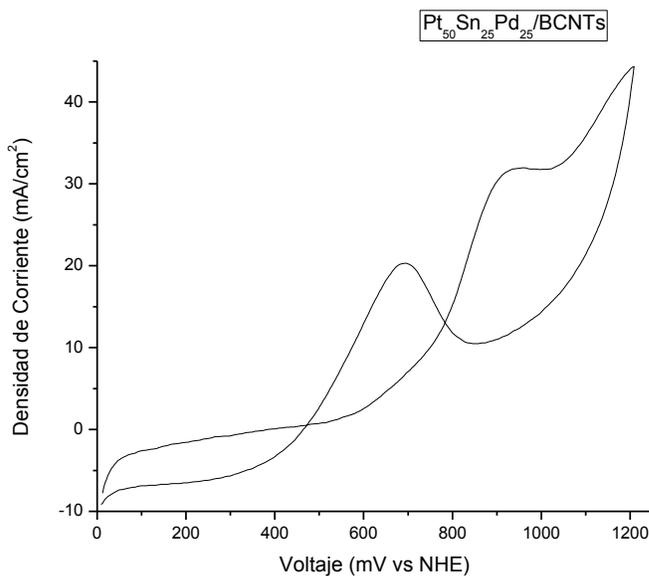


Figura 33. Voltamograma para Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs a 20mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M)+ etanol (1M).

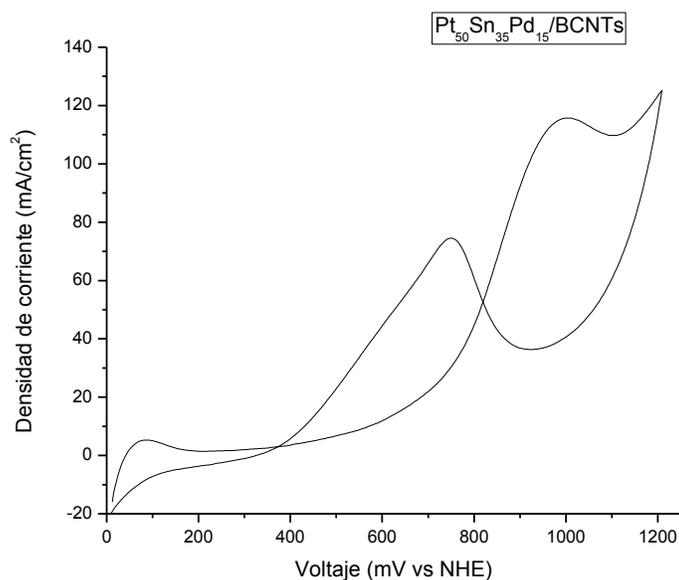


Figura 34. Voltamograma para Pt₅₀Sn₃₅Pd₁₅/BCNTs a 20mV/s en solución de H₂SO₄ (0,5M)+ etanol (1M).

Con el fin de establecer si realmente los BCNTs tienen algún efecto en los electrocatalizadores, se comparó las mezclas catalíticas Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs y Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/C. En la Figura 35 se presenta los voltamogramas para Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs y Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/C; se observa que la actividad catalítica se incrementa en el catalizador soportado en los BCNTs, lo cual confirma que actúa como buen conductor, permitiendo el paso de electrones a una velocidad mayor de transferencia en comparación del carbón vulcan XC-72R.

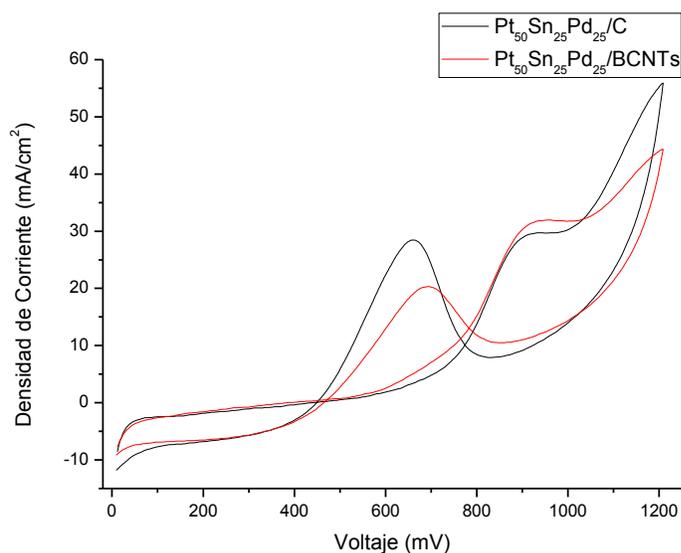


Figura 35. Voltamogramas para $Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}/C$ y $Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}/BCNTs$ a 20mV/s en solución de H_2SO_4 (0,5M)+ etanol (1M).

Además de la información acerca del comportamiento de cada electrocatalizador respecto a la zona de adsorción/desorción de hidrógeno (en Figura 30 a la Figura 34), también se pueden obtener los potenciales de inicio necesarios para que se dé la reacción de electrooxidación del etanol para cada caso. Para la identificación en los voltamogramas de los potenciales de inicio correspondientes a los electrocatalizadores, se derivó la corriente respecto al voltaje. En la Tabla 9 se presentan los potenciales de inicio obtenidos a partir de los voltamogramas.

Tabla 9. Potenciales de inicio para los electrocatalizadores.

Electrocatalizador	Potencial de inicio (mVvs.NHE)
$Pt_{50}Pd_{50}/BCNTs$	189
$Pt_{50}Sn_{15}Pd_{35}/BCNTs$	232
$Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}/BCNTs$	235
$Pt_{50}Sn_{35}Pd_{15}/BCNTs$	249
$Pt_{50}Sn_{50}/BCNTs$	250

De acuerdo con la Tabla 9, se observa que los catalizadores trimetálicos presentan potenciales de inicio más bajos respecto a Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs (con excepción de Pt₅₀Pd₅₀/BCNTs), lo cual era lo esperado teniendo en cuenta los estudios realizados en catalizadores trimetálicos basados en Pt [2, 33, 34, 36]. Además, el efecto sinérgico entre los tres metales incrementa la actividad catalítica de las reacciones electroquímicas, debido a la disminución de la velocidad de envenenamiento del Pt por adsorción de CO, ya que el Sn facilita la activación del agua interfacial; con lo cual los sitios activos que contienen CO adsorbido son oxidados. Luego el Pd facilita el arranque de la reacción, disminuyendo los potenciales de inicio. A medida que aumenta la proporción de paladio en los electrocatalizadores se observa que el potencial de inicio disminuye.

En la Tabla 10 se presentan las densidades de corriente y potenciales para el pico de oxidación del etanol para cada catalizador.

Tabla 10. Características electroquímicas de los diferentes catalizadores en el pico de oxidación de etanol.

Electrocatalizador	Densidad de corriente en el pico de formación de CO₂ (mA/cm²)	Potencial en el pico de formación de CO₂ (mV vs NHE)
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /BCNTs	16,2	682
Pt ₅₀ Sn ₂₅ Pd ₂₅ /BCNTs	29,5	694
Pt ₅₀ Pd ₅₀ /BCNTs	61,2	703
Pt ₅₀ Sn ₁₅ Pd ₃₅ /BCNTs	90,4	741,5
Pt ₅₀ Sn ₃₅ Pd ₁₅ /BCNTs	114,4	777,6

Por lo observado en los voltamogramas, la actividad catalítica para la reacción de oxidación de etanol se ve favorecida hasta un potencial de 421 mV de la siguiente forma de menor a mayor: Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs < Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs < Pt₅₀Pd₅₀/BCNTs < Pt₅₀Sn₃₅Pd₁₅/BCNTs < Pt₅₀Sn₁₅Pd₃₅/BCNTs. A Potenciales mayores de 421 mV la actividad catalítica de Pt₅₀Sn₂₅Pd₂₅/BCNTs aumenta respecto al catalizador de Pt₅₀Sn₅₀/BCNTs. Algo similar ocurre entre Pt₅₀Sn₃₅Pd₁₅/BCNTs y Pt₅₀Sn₁₅Pd₃₅/BCNTs a potenciales mayores de 528 mV. El desempeño de los catalizadores en la electrooxidación de etanol

se ve favorecida para potenciales mayores de 528 mV como se presenta a continuación:

$Pt_{50}Sn_{50}/BCNTs < Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}/BCNTs < Pt_{50}Pd_{50}/BCNTs < Pt_{50}Sn_{15}Pd_{35}/BCNTs < Pt_{50}Sn_{35}Pd_{15}/BCNTs$.

En general se puede decir que las mezclas trimetálicas presentan una actividad catalítica superior (con excepción de $Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}/BCNTs$), también la adición de Pd corrobora lo mencionado por la literatura, donde este no solo disminuye los potenciales de inicio de la reacción química, si no que ayuda a incrementar la actividad catalítica respecto al catalizador bimetalico de $Pt_{50}Sn_{50}/BCNTs$. Puede que para el catalizador $Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}/BCNTs$ su estructura afecte su desempeño teniendo en cuenta que está relacionada con la actividad catalítica y genere problemas de estabilidad electroquímica como la disolución de sus componentes [2].

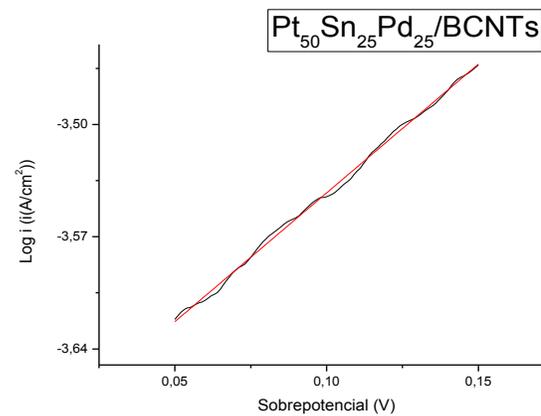
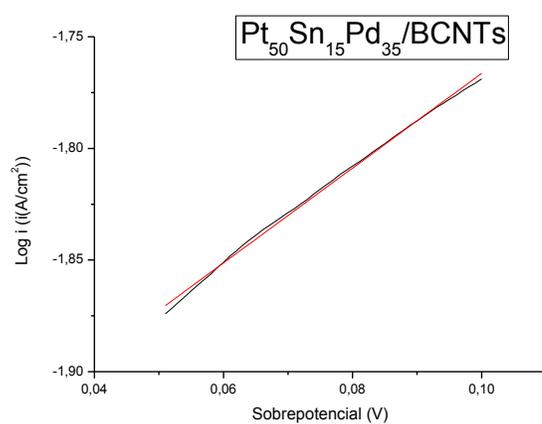
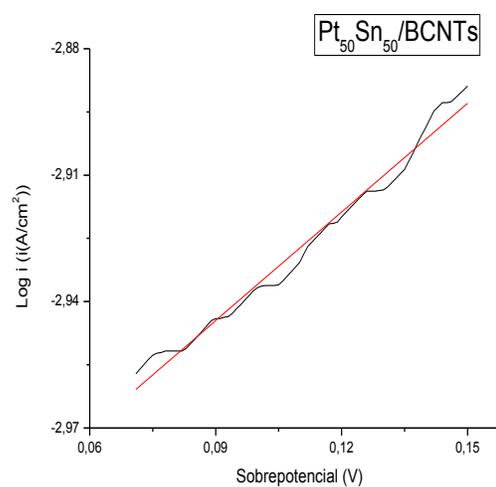
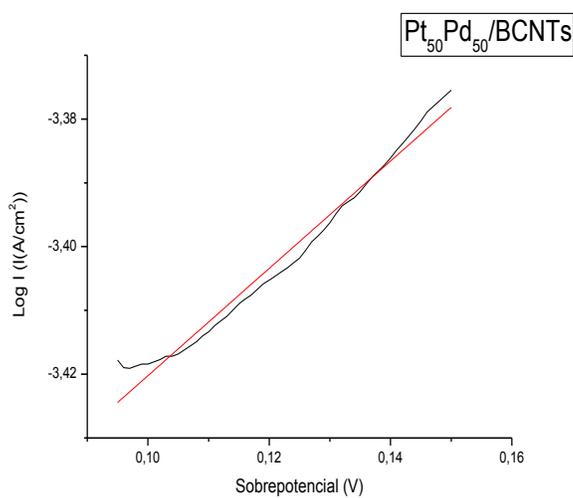
4.2.3 Parámetros cinéticos

Se realizaron pruebas a condiciones de estado cuasiestacionario (pruebas de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 1 mV/s) en H_2SO_4 (0,5M)+ etanol (1M), con el objetivo de obtener las gráficas de sobrepotencial vs Log (i). Debido a la irreversibilidad de la reacción de oxidación de etanol, no es posible determinar un potencial de equilibrio, por lo cual este es reemplazado por el potencial de inicio [51]. En la Figura 36 se presentan los diagramas que permiten encontrar las pendientes de Tafel. En la Tabla 11 se muestran las pendientes de Tafel y el número de electrones intercambiados, obtenidos a partir de la linealización presentada en los diagramas de la Figura 36.

Tabla 11. Pendientes de Tafel y densidades de corriente de intercambio para los electrocatalizadores.

Electrocatalizador	$\frac{\delta \log i}{\delta E}$	an	n
$Pt_{50}Pd_{50}/BCNTs$	0,84	0,05	0,1

Electrocatalizador	$\frac{\delta \log i}{\delta E}$	an	n
Pt ₅₀ Sn ₁₅ Pd ₃₅ /BCNTs	2,1	0,12	0,24
Pt ₅₀ Sn ₂₅ Pd ₂₅ /BCNTs	1,6	0,10	0,2
Pt ₅₀ Sn ₃₅ Pd ₁₅ /BCNTs	1,3	0,08	0,16
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /BCNTs	0,85	0,05	0,1



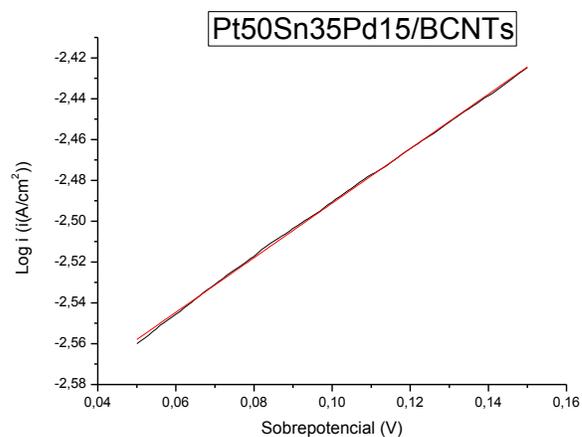


Figura 36. Análisis de Tafel de los electrocatalizadores para Etanol.

De acuerdo con los valores obtenidos en el análisis de los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 11, se sugiere la existencia de procesos de transferencia de carga y de adsorción, el cual consiste en varios pasos en la reacción cinética

Capítulo 5

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación se concluye:

- Para la síntesis de nanotubos de carbono con defectos tipo bambú, la temperatura no es un factor determinante, ya que se probó que tanto a 760°C como a 860°C, se puede generar los defectos en las estructuras, lo cual está más ligado con el compuesto que cumple el rol de precursor, el tipo de catalizador y la concentración de este.
- Se determinó que para sintetizar los BCNTs, la concentración de ferroceno no podría ser 0,01mg/ml cresol, lo cual se cree que es debido al bajo nivel de átomos de Fe que permiten la formación de las hojas de grafito sobre su superficie. También se observó que luego de obtenidos los nanotubos con una concentración de catalizador superior a 0,03mg de ferroceno/ml cresol, se pueden obtener BCNTs, pero con una gran contaminación de átomos de hierro; Esta contaminación puede requerir métodos de purificación fuertes, lo cual se sabe que genera cambios estructurales en los CNTs.
- Se concluye que el producto de la reacción 3 es perfilado como el soporte ideal para el electro catalizador en la oxidación de etanol, debido a la poca contaminación observada en las imágenes arrojadas por el TEM y la intensidad

del pico de la banda D en la espectroscopia de Raman, la cual es indicadora de defectos estructurales.

- Se verificó que el método de reducción por etilenglicol para la obtención de los electrocatalizadores es aceptable, de acuerdo a los resultados arrojados por las pruebas de EDS.
- En los electrocatalizadores con un porcentaje mayor al 35% W/W de Pd, los voltamogramas presentan un patrón definido en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno para los dos medios electrolíticos. Cabe resaltar que el doble pico presente en los voltamogramas realizados en H_2SO_4 , desaparece en presencia de la molécula de etanol, debido a la adsorción de este, impidiendo la ubicación de los iones H^+ sobre la superficie del catalizador.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, es claro que el paladio genera una reducción de los potenciales de inicio, por lo cual se puede decir que estos potenciales están relacionados con la composición nominal del Pd en el electrocatalizador.
- Se observó que la actividad catalítica de la mezcla trimetálica se ve afectada por el tipo de soporte utilizado. Al comparar los BCNTs y el carbón Vulcan con una mezcla metálica de $Pt_{50}Sn_{25}Pd_{25}$, se encontró que como soporte es los BCNTs promovieron un mejor comportamiento en los catalizadores, lo cual es atribuido a las propiedades estructurales y electrónicas de los BCNTs; por lo cual mejora actividad catalítica respecto al vulcan.
- A partir del ajuste a un diagrama Tafel se obtuvieron las pendientes de Tafel y el número de electrones intercambiados. Los valores bajos de los coeficientes de transferencia se atribuye a un proceso multi etapas y transferencias de carga relacionadas con una cinética lenta. También se observó que los parámetros cinéticos con valores más altos pertenecen a los catalizadores trimetálicos, evidenciando que la reacción de oxidación del etanol se da con mayor facilidad en este tipo de electrocatalizadores.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda continuar con el estudio del efecto del Pd sobre los catalizadores basados en Pt en la oxidación de etanol en medio ácido, con el fin de encontrar las proporciones ideales que mejoren la actividad catalítica. También se sugiere buscar un metal de transición diferente al Sn, con el fin de encontrar o corroborar cual es el segundo metal ideal para estos catalizadores trimetálicos. Es importante tener en cuenta los efectos de los BCNTs que generan sobre los catalizadores, por lo cual se sugiere estudiar más a fondo sus propiedades estructurales, químicas y electrónicas.

Bibliografía

1. Peighambardoust, S.J., S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9349-9384.
2. Ribadeneira, R.E., *El mecanismo de la electro oxidación de metanol y etanol, una revisión bibliográfica.*, in *Escuela de Procesos y Energía* 2007, Nacional de Colombia sede Medellín.: 2007.
3. Hoyos, B., *EL MECANISMO DE LA ELECTRO - OXIDACIÓN DE METANOL Y ETANOL UNA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA*. Dyna, 2002. **69**(137): p. 9-22.
4. Song, S.Q., et al., *Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(9): p. 995-1001.
5. Cheng, H.M., et al., *Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*. Chemical Physics Letters, 1998. **289**(5-6): p. 602-610.
6. Ding, F., K. Bolton, and A. Rosén, *Molecular dynamics study of bamboo-like carbon nanotube nucleation*. Journal of Electronic Materials, 2006. **35**(2): p. 207-210.
7. Gan, L., et al., *Highly dispersed Pt nanoparticles by pentagon defects introduced in bamboo-shaped carbon nanotube support and their enhanced catalytic activity on methanol oxidation*. Carbon, 2009. **47**(7): p. 1833-1840.
8. Gan, L., et al., *High loading of Pt-Ru nanocatalysts by pentagon defects introduced in a bamboo-shaped carbon nanotube support for high performance anode of direct methanol fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(2): p. 355-358.
9. Lin, M., et al., *Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth*. Nano Letters, 2007. **7**(8): p. 2234-2238.
10. Glukhova, O.E., et al., *Elastic and electrostatic properties of bamboo-shaped carbon nanotubes*. Physics of the Solid State, 2010. **52**(6): p. 1323-1328.
11. Shanmugam, S. and A. Gedanken, *Electrochemical properties of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes generated by solid state pyrolysis*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(7): p. 1099-1105.
12. Wang, F., et al., *A novel non-catalytic approach for fabrication of bamboo-like carbon nanotubes*. Materials Letters, 2010. **64**(1): p. 86-88.

13. Lv, R., et al., *High-yield bamboo-shaped carbon nanotubes from cresol for electrochemical application*. Chemical Communications, 2008(17): p. 2046-2048.
14. Dai, H., *Nanotube Growth and Characterization*, in *Carbon Nanotubes*, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Editors. 2001, Springer Berlin Heidelberg. p. 29-53.
15. Monthieux, M., et al., *Introduction to Carbon Nanotubes*, in *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, Editor 2007, Springer Berlin Heidelberg. p. 43-112.
16. Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
17. Endo, H., et al., *CFD prediction of carbon nanotube production rate in a CVD reactor*. Chemical Physics Letters, 2004. **387**(4–6): p. 307-311.
18. Saito, Y. and T. Yoshikawa, *Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel*. Journal of Crystal Growth, 1993. **134**(1–2): p. 154-156.
19. Wildgoose, G.G., et al., *Chemically Modified Carbon Nanotubes for Use in Electroanalysis*. Microchimica Acta, 2006. **152**(3-4): p. 187-214.
20. Yadav, Y., V. Kunduru, and S. Prasad, *Carbon Nanotubes: Synthesis and Characterization*, in *Nanopackaging*, J.E. Morris, Editor 2008, Springer US. p. 325-344.
21. M.A.J. Veld (ST), M.J.M.D.N.R.d.F.S.B.H.S.P.G.A.J.S.K.S.N., *Wondrous World of Carbon Nanotubes "a review on current carbon nanotube technologies"*, 2003, Eindhoven University of Technology p. 96.
22. Heng, L.Y., et al., *Demonstration of the advantages of using bamboo-like nanotubes for electrochemical biosensor applications compared with single walled carbon nanotubes*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(12): p. 1457-1462.
23. Banks, C.E., et al., *Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites*. Chemical Communications, 2005(7): p. 829-841.
24. Danafar, F., et al., *Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review*. Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(1–2): p. 37-48.
25. Lee, C.J. and J. Park, *Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(21): p. 3397-3399.
26. Lee, C.J., J.H. Park, and J. Park, *Synthesis of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters, 2000. **323**(5–6): p. 560-565.
27. Zou, L., et al., *Preparation and application of bamboo-like carbon nanotubes in lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(2): p. 566-569.
28. Andrews, R., et al., *Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization*. Chemical Physics Letters, 1999. **303**(5–6): p. 467-474.

29. Han, L., H. Ju, and Y. Xu, *Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(20): p. 15156-15163.
30. Yuan, X.-Z. and H. Wang, *PEM Fuel Cell Fundamentals*, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, J. Zhang, Editor 2008, Springer London. p. 1-87.
31. Gyenge, E., *Electrocatalytic Oxidation of Methanol, Ethanol and Formic Acid*, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, J. Zhang, Editor 2008, Springer London. p. 165-287.
32. Antolini, E., *Catalysts for direct ethanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **170**(1): p. 1-12.
33. Lee, E., A. Murthy, and A. Manthiram, *Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt–Sn–Mo/C for direct ethanol fuel cells*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(3): p. 1611-1618.
34. Ribeiro, J., et al., *Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation*. Journal of Applied Electrochemistry, 2008. **38**(5): p. 653-662.
35. Coutanceau, C., et al., *Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(23): p. 6865-6880.
36. Arikian, T., A.M. Kannan, and F. Kadirgan, *Binary Pt–Pd and ternary Pt–Pd–Ru nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(6): p. 2900-2907.
37. Christoffersen, E., et al., *Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study*. Journal of Catalysis, 2001. **199**(1): p. 123-131.
38. Aqel, A., et al., *Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation*. Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**(1): p. 1-23.
39. Chattopadhyay, D., I. Galeska, and F. Papadimitrakopoulos, *Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes*. Carbon, 2002. **40**(7): p. 985-988.
40. Jiang, L., et al., *Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell*. Catalysis Today, 2004. **93–95**(0): p. 665-670.
41. Zhou, W.J., et al., *Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance*. Journal of Power Sources, 2005. **140**(1): p. 50-58.
42. Liu, B., et al., *The importance of water in the polyol synthesis of carbon supported platinum–tin oxide catalysts for ethanol electrooxidation*. Journal of Power Sources, 2012. **206**(0): p. 97-102.
43. Kadirgan, F., et al., *Carbon supported nano-sized Pt–Pd and Pt–Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(23): p. 9450-9460.

44. Gutiérrez Humberto, d.I.V.S.R., *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw - Hill, ed. M.-. Hill2004, Mexico
45. Li, Y.F., et al., *Bamboo-shaped carbon tubes from coal*. Chemical Physics Letters, 2002. **366**(5–6): p. 544-550.
46. Germán Sierra Gallego, C.B.-D., Joël Barraultb, Fanor Mondragóna, *Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni^o/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO_{3-δ}*. Revista de la facultad de ingeniería de la universidad de Antioquía, 2008. **44**: p. 7-19.
47. Wang, Y.Y., et al., *Experimental studies of the formation process and morphologies of carbon nanotubes with bamboo mode structures*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**(4–8): p. 1287-1291.
48. Seweryn, J. and A. Lewera, *Electrooxidation of ethanol on carbon-supported Pt–Pd nanoparticles*. Journal of Power Sources, 2012. **205**(0): p. 264-271.
49. Zhu, F., et al., *High activity of carbon nanotubes supported binary and ternary Pd-based catalysts for methanol, ethanol and formic acid electro-oxidation*. Journal of Power Sources, 2013. **242**(0): p. 610-620.
50. Li, H., et al., *Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(24): p. 6622-6629.
51. Nicholson, R.S. and I. Shain, *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*. Analytical Chemistry, 1964. **36**(4): p. 706-723.