



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



EN ELECTROQUÍMICA

**“DESARROLLO DE UNA CELDA DE  
COMBUSTIBLE A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS  
DE Pt ENCAPSULADAS EN DENDRÍMEROS  
PAMAM-OH COMO ELECTROCATALIZADOR Y  
DENDRÍMEROS PAMAM-NH<sub>2</sub> Y COOH EN LA  
MEMBRANA”**

TESIS PRESENTADA POR:

**M. en EQ. Janet Ledesma García**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA**

**SEPTIEMBRE, 2008**



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) Bajo la Dirección del:

***Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar***

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

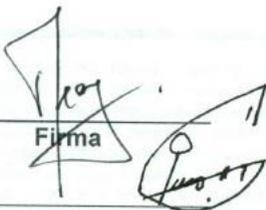
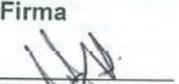
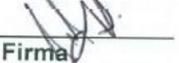
REALIZADO POR:

M. en EQ. Janet Ledesma García

DIRIGIDA POR:

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

**SINODALES**

Dr. Yunny Meas Vong Presidente	 Firma
Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar Secretario	 Firma
Dr. Germán Orozco Gamboa Vocal	 Firma
Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado Vocal	 Firma
Dr. Sergio Durón Torres Vocal	 Firma
Dr. Rubén Ornelas Jacobo Vocal	 Firma

## RESUMEN

Este trabajo presenta la preparación de electrodos catalíticos basados en materiales de carbón modificados con nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros tipo Poliamidoamina (PAMAM). Las nanopartículas metálicas fueron sintetizadas por reducción química y caracterizadas por varias técnicas fisicoquímicas y electroquímicas. El tamaño de partícula (2.7 nm) fue estimado por mediciones de XRD y confirmado por HRSEM y TEM. Los dendrímeros funcionaron como acarreadores para su inmovilización sobre superficies oxidadas de carbón. Los electrodos modificados mostraron actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Para determinar las propiedades electrocatalíticas de los materiales en la reducción de oxígeno en ausencia y presencia de metanol, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Los resultados mostraron que el polímero hiper-ramificado confiere un efecto de protección a la nanopartícula de Pt en presencia del solvente orgánico. Esto permitió la evaluación de los nanocompuestos de Pt-dendrímero (G40HPt) como electrocatalizadores en una celda de combustible de metanol directo (DMFC). La comparación con un electrocatalizador comercial mostró una densidad de potencia comparable con una baja carga de platino.

Por otro lado, una celda de combustible operada con H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> fue construida con electrodos porosos de carbón y modificados con G40HPt. Las superficies modificadas fueron usadas como electrodos y capas de difusión de gas en los ensambles membrana-electrodo. El dispositivo fue caracterizado por espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica y su desempeño evaluado en términos de curvas de polarización y potencia. Los resultados son comparados con un prototipo de 32 cm<sup>2</sup> que usa un electro catalizador comercial, obteniendo resultados comparables, pero con carga de Pt

También son presentados los resultados preliminares sobre la preparación de una membrana de intercambio protónico preparada a partir de la modificación de un soporte de acetato de celulosa con una mezcla de dendrímeros aminados y carboxílicos. Con estos materiales basados en dendrímeros y las nanopartículas de Pt encapsuladas como electro catalizador, una celda de combustible fue ensamblada y su desempeño comparado con celdas operadas con membranas de Nafion. Los perfiles de corriente-potencial y las curvas de densidad de potencia para la nueva celda estimulan a la continuación del trabajo usando estos materiales basados en dendrímeros.

Por último, la síntesis química de los compósitos de Pt dendrímero fue comparada con una síntesis electroquímica que se basa en la electro-reducción de iones de Pt dentro del dendrímero.

## ABSTRACT

This paper presents the preparation of catalytic electrodes based on carbon materials modified with Pt nanoparticles encapsulated in polyamidoamine type dendrimers (PAMAM). The metallic nanoparticles were synthesized by chemical reduction and characterized by various physicochemical and electrochemical techniques. The particle size (2.7 nm) was estimated by XRD measurements and confirmed by HRSEM and TEM. The dendrimers worked as carriers for their immobilization on oxidized carbon surfaces. The modified electrodes showed electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. To determine the electrocatalytic properties of the materials in the reduction of oxygen in the absence and presence of methanol, cyclic voltammetry tests and rotating disc electrode were performed. The results showed that the hyper-branched polymer confers a protective effect on the Pt nanoparticle in the presence of the organic solvent. This allowed the evaluation of the Pt-dendrimer nanocomposites (G40HPt) as electrocatalysts in a direct methanol fuel cell (DMFC). Comparison with a commercial electrocatalyst showed a power density comparable to a low platinum load.

On the other hand, a fuel cell operated with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> was built with porous carbon electrodes and modified with G40HPt. The modified surfaces were used as electrodes and gas diffusion layers in the membrane-electrode assemblies. The device was characterized by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry and its performance evaluated in terms of polarization and power curves. The results are compared with a 32 cm<sup>2</sup> prototype that uses a commercial electrocatalyst, obtaining comparable results, but with Pt load

Preliminary results on the preparation of a proton exchange membrane prepared from the modification of a cellulose acetate support with a mixture of amino and carboxylic dendrimers are also presented. With these materials based on dendrimers and encapsulated Pt nanoparticles as electrocatalyst, a fuel cell was assembled and its performance compared with cells operated with Nafion membranes. Current-potential profiles and power density curves for the new cell stimulate the continuation of work using these dendrimer-based materials.

Finally, the chemical synthesis of the Pt dendrimer compounds was compared with an electrochemical synthesis based on the electro-reduction of Pt ions within the dendrimer.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica CIDETEQ por las enseñanzas y amistades que me brindó. Por ser partícipe de mi formación como investigador y como ser humano.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por el apoyo financiero para la realización de mis estudios de maestría y doctorado.

A Peace Corps especialmente a Janice y Terry Gould. Al Prof. Thomas W. Chapman por su amistad y su valiosa contribución para la realización de este trabajo.

Gracias al Dr. Antonino S. Aricó, Dr. Vincenzo Antonucci, Dr. Vincenzo Baglio, Dr. Rubén Ornelas y a todas las personas que brindaron su apoyo, amistad y enseñanzas durante la estancia de investigación en el CNR-ITAE /stituto di Tecnologie Avanzate per L'Energia UNico/a Giordano".

Al Honorable Jurado: Dr. Yunny Meas, Dr. Luis A. Godínez, Dr. Germán Orozco, Dr. Luis Gerardo Arriaga, Dr. Sergio Durón y Dr. Rubén Ornelas por sus acertados comentarios y sugerencias acerca de esta tesis.

Al Dr. Luis A. Godínez por su confianza, paciencia y amistad. Por creer en mi trabajo y transmitirme conocimientos e ideas que me permitieron crecer profesionalmente.

A mis compañeros del grupo de investigación gracias por su tiempo, comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

Gracias al Dr. Gerardo Arriaga por su confianza y amistad. Por participar activamente en mi desarrollo profesional enseñándome que con decisión y perseverancia se aprovechan las oportunidades y se logran los objetivos que nos proponemos. Gracias por las valiosas y desinteresadas sugerencias que contribuyeron en la culminación de este trabajo.

"Soy de los que piensan que la Ciencia tiene una gran belleza. Un sabio en su laboratorio no es solamente un teórico. Es también un niño colocado ante los fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas"

Marie Curie

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS.....	I
ABREVIATURAS.....	V
ANTECEDENTES GENERALES.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
HIPÓTESIS.....	3
OBJETIVOS	
Objetivo General.....	4
Objetivos Específicos.....	4
REFERENCIAS.....	5

## **CAPÍTULO 1 Nanopartículas Metálicas: Síntesis y Aplicaciones**

1.1	Nanopartículas metálicas como catalizadores.....	7
1.2	Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas.....	7
1.3	Estabilizadores usados para la síntesis de nanopartículas de metales de transición.....	9
	1.3.1 Polímeros.....	9
	1.3.2 Surfactantes.....	10
	1.3.3 Dendrimeros.....	11
1.4	Nanopartículas de metales de transición soportadas para catálisis heterogénea.....	13
	1.4.1 Carbón.....	13
	1.4.2 Soportes de silicio.....	16
	1.4.3 Soportes de alúmina.....	16
	1.4.4 Dióxido de titanio.....	16
1.5	Reacciones heterogéneas catalizadas por nanopartículas metálicas soportadas.....	16
1.6	Referencias.....	18

## **CAPÍTULO 2 Síntesis e Inmovilización de Nanopartículas de Pt Encapsuladas en Dendrimeros PAMAM sobre Fibras de Carbón Pre-tratadas y su Aplicación en la Reducción de Oxígeno**

2.1	Síntesis química y caracterización fisicoquímica de nanopartículas de pt encapsuladas en dendrimeros PAMAM.	
	2.1.1 Introducción.....	23
	2.1.2 Experimental.....	27
	2.1.3 Resultados y discusión	
	2.1.3.1 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis).....	28
	2.1.3.2 Fluorescencia de rayos X (XRF).....	33
	2.1.3.3 Difracción de rayos X (XRD).....	34
	2.1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
	2.1.3.5 Análisis termo-gravimétrico y calorimetría de barrido diferencial.....	36
	2.1.4 Conclusiones preliminares.....	37
2.2	Inmovilización de nanopartículas de pt encapsuladas en dendrimeros PAMAM sobre fibras de carbón pre-tratadas anódicamente.	
	2.2.1 Introducción.....	38
	2.2.2 Experimental.....	40

2.2.3	Resultados y discusión	
2.2.3.1	Funcionalización de electrodos de fibra de carbón por tratamiento anódico.....	42
2.2.3.2	Modificación de la superficie de fibra de carbón funcionalizada.....	46
2.2.3.3	Caracterización de la superficie de fibra de carbón por IR.....	52
2.2.4	Conclusiones Preliminares.....	55
2.3	Evaluación del electrodo de fibra de carbón modificado con G4OHpt como cátodo para la reducción de oxígeno.	
2.3.1	Introducción.....	56
2.3.2	Experimental.....	58
2.3.3	Resultados y Discusión.....	59
2.3.4	Conclusiones preliminares.....	67
2.4	Aplicación de las nanoparticulas de pt encapsuladas en dendrímeros como electrocatalizadores en la reducción de oxígeno en presencia de metanol.	
2.4.1	Introducción.....	68
2.4.2	Experimental.....	70
2.4.3	Resultados y discusión.....	70
2.4.3.1	Efecto de protección de la nanopartícula metálica de Pt conferido por el dendrímero PAMAM.....	76
2.4.3.2	Parámetros cinéticos para la reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol.....	79
2.4.4	Conclusiones preliminares.....	82
2.5	Referencias.....	82

### **CAPÍTULO 3 Evaluación de Celdas de Combustible Basadas en Dendrímeros PAMAM**

3.1	Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio protónico basada en dendrímeros PAMAM.	
3.1.1	Introducción.....	90
3.1.2	Experimental.....	92
3.1.3	Resultados y discusión.....	95
3.1.4	Conclusiones preliminares.....	101
3.2	Evaluación de ensamblajes para una celda de combustible operada con H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> basados en materiales de carbón modificados con dendrímeros conteniendo nanoparticulas de Pt.	
3.2.1	Introducción.....	102
3.2.2	Experimental: Primera parte.....	104
3.2.3	Resultados y Discusión: Primera parte.....	107
3.2.4	Conclusiones preliminares: Primera parte.....	112
3.2.5	Experimental: Segunda parte.....	113
3.2.6	Resultados y Discusión: Segunda parte.....	115
3.2.7	Conclusiones preliminares: Segunda parte.....	122
3.3	Nanocompósitos de Pt-dendrímero como electrocatalizadores para la reducción de oxígeno en una celda de combustible de metanol directo.	
3.3.1	Introducción.....	124
3.3.2	Experimental.....	125
3.3.3	Resultados y discusión.....	127
3.3.4	Conclusiones preliminares.....	133

3.4	Referencias.....	134
-----	------------------	-----

#### **CAPÍTULO 4 Preparación de Nanopartículas de Pt en el interior de Dendrímeros PAMAM por medio de Electro-reducción: Síntesis Electroquímica**

4.1	Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas en el interior de dendrímeros PAMAM por reducción electroquímica.....	140
4.1.1	Introducción.....	140
4.1.2	Experimental.....	141
4.1.3	Resultados y discusión	
4.1.3.1	Inmovilización de PAMAM G4-OH sobre electrodos de carbón vítreo.....	142
4.1.3.2	Electro-reducción y caracterización de iones de Pt dentro de PAMAM G4-OH.....	143
4.1.3.3	Comparación del comportamiento electroquímico de carbón vítreo modificado con PAMAM G4-OH y sin modificar en presencia de Pt <sup>2+</sup> .....	147
4.1.3.4	Localización de las nanopartículas de Pt: envenenamiento con ácido 11-mercapto-undecanóico.....	149
4.1.3.5	Reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos de carbón vítreo modificados con Pt nanoparticulado encapsulado en PAMAM G4-OH.....	152
4.1.3.6	Reducción de oxígeno en presencia de metanol sobre electrodos de carbón vítreo modificados con Pt nanoparticulado encapsulado en PAMAM G4-OH.....	155
4.1.4	Conclusiones preliminares.....	156
4.2	Referencias.....	157

	<b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>159</b>
--	---	------------

	<b>ANEXO I: EQUIPOS.....</b>	<b>163</b>
--	------------------------------	------------

## PUBLICACIONES

(1) Dendrimer Modified Thiolated Gold Surfaces as Sensor Devices for Halogenated Alkyl-Carboxylic Acids in Aqueous Medium. A Promising New Type of Surfaces for Electroanalytical Applications.

J. Ledesma-García, J. Manríquez, S. Gutiérrez-Granados, Luis A. Godínez  
Electroanalysis 2003 15 659-666.

(2) Preparation of Carbon-Fiber Electrodes Modified with Platinum Nanoparticles Encapsulated in PAMAM Dendrimers.

J. Ledesma-García, I.L. Escalante-García, Thomas W. Chapman, Francisco J. Rodríguez, Luis

A. Godínez. Volume 3, Issue 12 210th ECS Meeting, October 29-November 3, 2006, Cancun, México Electrochemistry of Supramolecular Systems Editors; A. Kaifer, F. O'Souza, L. Godínez ECS Trans. 2006, 3 (12) 7-12.

(3) Synthesis and Electrochemical Characterization of Platinum and Ruthenium Nanoparticles Encapsulated in PAMAM-G40H Dendrimer for Oxygen Reduction in the Presence of Methanol.

Ismailia L. Escalante, J. Ledesma-García, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Luis A. Godínez. Volume 3, Issue 30 210th ECS Meeting, October 29-November 3, 2006, Cancun Mexico. Nanotechnology (General) Editors: G. Hunter and R. Mukundan ECS Trans. 2007, 3 (30) 1.

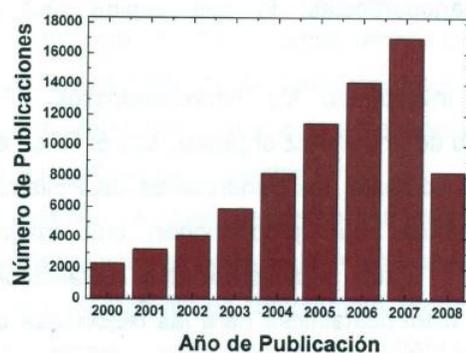
(4) PEM Fuel Cells based on Carbon-Fiber Electrodes Modified with Platinum Nanoparticles Encapsulated in PAMAM Dendrimers.

J. Ledesma-García, I. L. Escalante, R. Barbosa, T. W. Chapman, L. G. Arriaga, Luis A. Godínez. Volume 11, Issue 1

212th ECS Meeting, October 7-12, 2007, Washington, OC. Proton Exchange Membrane Fuel Cell 7 Editors: T. Fuller, H. Gasteiger, S. Cleghorn, V. Ramani, T. Zhao, T. Nguyen, A. Haug, C. Bock, C. Lamy, K. Ota. ECS Trans. 2007 11 (1) 367.

# **ANTECEDENTES GENERALES**

El campo de la nano catálisis (término usado para referirse al uso de nano partículas para catalizar reacciones específicas ha sufrido un explosivo crecimiento durante la década actual y ha invadido las áreas de catálisis homogénea y heterogénea. Actualmente han sido publicados más de 70 000 artículos donde se muestran tanto la síntesis como la aplicación en diversas áreas de estos materiales metálicos preparados en tamaños nanométricos. La Figura 1 muestra el número de artículos en diferentes revistas donde han sido publicados estudios referentes a catálisis homogénea o heterogénea usando nano partículas metálicas por cada año de la década actual.



**Figura 1.** Estadísticas del número de publicaciones en revistas internacionales por cada año durante la década actual en el área de catálisis empleando nanopartículas metálicas. Los datos han sido obtenidos del SciFinder Scholar<sup>2</sup>.

Como puede verse, el área de la catálisis con nano partículas metálicas va en crecimiento acelerado. Esto deriva de sus propiedades características, pues además de los factores electrónicos de los que depende la estructura química y composición de las nano partículas, el factor geométrico confiere una alta relación superficie 1 volumen, lo que lo convierte en materiales atractivos para ser usados como catalizadores. Estas características han marcado la pauta para que las nano partículas sean usadas principalmente en catálisis heterogénea, por lo cual han sido soportadas sobre una gran cantidad de sustratos y empleadas en diferentes áreas, por lo que este tipo de estudios abarca la mayoría de las publicaciones relacionadas con estos materiales.

La mayor aplicación de las nano partículas metálicas se ubica en el área de celdas de combustible, tecnología basada en el uso de la energía electroquímica, la cual ha sido considerada como una fuente de poder alternativa en procesos diseñados para un desarrollo sustentable y medioambientalmente amistosos.

Las investigaciones relacionadas con celdas de combustible están centradas tanto en el estudio de la degradación y confiabilidad del dispositivo, como en el uso de materiales electro catalíticos con tamaños de partícula nanométricos con el propósito de aprovechar las propiedades conferidas por el metal, lograr una buena dispersión y maximizar por otro lado, el área electro activa. Para tal efecto actualmente se estudian métodos alternativos para la preparación de los electrodos empleados en celdas de combustible, con la finalidad de evitar los problemas asociados con los métodos tradicionales como la aglomeración de las nano partículas lo que impide una utilización efectiva del electro catalizador.

Recientemente se han investigado los nanocompuestos híbridos compuestos por partículas metálicas dentro de una matriz orgánica, con el fin de elucidar sus propiedades químicas únicas. En este contexto, los dendrímeros de Poliamidoamina (PAMAM) han sido usados como vehículos que proporcionan una magnífica estabilización de nano partículas metálicas. Estos nanocompuestos metálico-orgánicos han mostrado interesantes propiedades electro catalíticas para las reacciones de interés en el área de celdas de combustible, perfilándose de esta manera, como fuertes candidatos para su uso como electrodos en estos dispositivos donde la importancia de los metales nobles es indiscutible. Mediante el uso de estos templates orgánicos se puede lograr un bajo contenido de metal noble con altas áreas superficiales y por otro lado se evita la agregación de las partículas y el bloqueo de sitios activos sobre la superficie del catalizador. De esta manera, la cantidad de electro catalizador empleada disminuirá y favorecería el desarrollo de los dispositivos de conversión de energía.

En el presente trabajo se reportan y discuten los resultados de un estudio que involucra la síntesis y caracterización de nano partículas de Pt encapsuladas en dendrímeros tipo PAMAM y su aplicación como cátodos en celdas de combustible operadas con oxígeno e hidrógeno o metanol como combustibles. También se aborda el uso de una membrana de intercambio protónico basada en acetato de celulosa funcionalizado con dendrímeros como intercambiadores de protones como una posible alternativa al uso que se emplea actualmente, las cuales presentan una limitada.

# **JUSTIFICACIÓN**

Debido a la necesidad de disminuir la cantidad de electrocatalizador empleado en celdas de combustible, se propone la aplicación de superficies de carbón modificadas con nanopartículas de Pt encapsuladas en el interior de dendrímeros tipo PAMAM con terminación hidroxilada (PAMAM G4-OH), como electrocatalizadores en dispositivos convertidores de energía. El método de síntesis química de los nanocompuestos está basado en procedimientos reportados previamente<sup>7</sup>. Sin embargo, este estudio aborda la aplicación por primera vez, de tales superficies electrocatalíticas como cátodos en celdas de combustible que operan con oxígeno como comburente e hidrógeno o metano! como combustibles. Se espera que estas superficies optimicen no sólo la cantidad de los metales nobles utilizados al permitir sintetizar partículas de alrededor de 2 nm de diámetro, sino que, se anticipa también, promoverán la dispersión óptima del electrocatalizador debido a que la molécula de dendrímero puede visualizarse como una especie de piel orgánica permeable que previene la agregación y por tanto, maximiza el área superficial libre para las reacciones relevantes.

Por otro lado, en la búsqueda de materiales de membrana alternativos que sean capaces de competir con las propiedades y desempeño de las membranas usadas actualmente, se propone la síntesis de una membrana de intercambio protónico basada también en dendrímeros PAMAM con grupos periféricos amino (PAMAM G4-NH<sub>2</sub>) y carboxilo (PAMAM G3.5-COOH). La membrana así formada, se caracterizará por canales o huecos bien definidos en los que se encontrarán nitrógenos terciarios capaces de favorecer el transporte de protones solventados, así como grupos periféricos ionizables que participen en el intercambio iónico.

# **HIPÓTESIS**

La síntesis de nano partículas metálicas de Pt incorporadas en el interior de polímeros dendríticos PAMAM con terminación hidroxilada y su posterior anclaje sobre sustratos de carbón, podrán permitir la optimización del uso del material electro catalítico y su aplicación en celdas de combustible (hidrógeno/metanol y oxígeno) con eficiencia y parámetros de operación comparables con aquellos dispositivos que usan materiales convencionales. Por otro lado, la síntesis y uso de membranas de intercambio protónico basadas también en dendrímeros PAMAM G4-NH<sub>2</sub> y PAMAM G3.5-COOH podrán permitir una disminución importante de la resistencia total comparada con membranas comerciales tipo Nafion.

## **OBJETIVOS**

### Objetivo General

Caracterizar y optimizar una celda de combustible basada en la aplicación de nano partículas de Pt encapsuladas en el interior de dendrímeros PAMAM Generación 4 (64 grupos hidroxilo-terminales) como electro catalizadores preparados mediante síntesis química. Por otro lado, sintetizar y usar membranas de intercambio protónico a partir de películas formadas mediante la interacción covalente entre dendrímeros PAMAM carboxílicos y aminados (generaciones 3.5 y 4 respectivamente).

## Objetivos Particulares

1. Preparar nano partículas de Pt encapsuladas en el interior de dendrímeros PAMAM G4-0H (hidroxilos como grupos periféricos) mediante reducción química.
2. Caracterizar físico-químicamente los materiales sintetizados.
3. Evaluar los parámetros cinéticos y el efecto de la molécula dendrítica en la reducción de oxígeno en ausencia y presencia de metanol sobre superficies de carbón modificadas con los nanocompuestos metálicos sintetizados.
4. Aplicar los sustratos de carbón modificados con nano partículas de Pt encapsuladas en dendrímeros como electro catalizador en una celda de combustible tipo PEM.
5. Comparar el desempeño, en una celda de combustible tipo PEM, de una membrana de intercambio protónico comercial (Nafion) contra una membrana sintetizada a partir de la interacción covalente de dendrímeros aminados y carboxílicos.
6. Evaluar el desempeño de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) que use sustratos de carbón modificados con nano partículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM como cátodos.
7. Comparar los resultados obtenidos con la síntesis química del electro catalizador con aquellos obtenidos mediante síntesis electroquímica de los mismos.

# **CAPÍTULO 1**

## **Nano partículas Metálicas: Síntesis y Aplicaciones**

## 1.1 Nanopartículas metálicas como catalizadores

Décadas antes de que el prefijo "nano" apareciera tan predominantemente en el lenguaje científico, los químicos se dieron cuenta de que propiedades catalíticas únicas fueron obtenidas sobre agregados metálicos (o clusters, término usado en inglés) con diámetros en el intervalo de 1-10 nm

En la escala de estas dimensiones, dos tipos de parámetros pueden controlar la actividad catalítica de las nano partículas: factores electrónicos, principalmente relacionados con la estructura electrónica y energética de la superficie (naturaleza química y composición del material)<sup>4</sup> y los factores geométricos, asociados con la topografía de la distribución atómica sobre la superficie del catalizador (área superficial activa)<sup>5</sup>. Estos dos factores, sin embargo, están sólo nominalmente separados, puesto que en los metales la estructura de la superficie atómica influye en la formación de un momento dipolar superficial, el cual, en adición al potencial electroquímico de los electrones, contribuye al valor de la función trabajo en el metal<sup>6 7</sup>. Dado que la distribución de los átomos sobre la superficie varía con la dimensión característica de los agregados, cada tamaño de cluster puede exhibir propiedades estructurales.

## 1.2 Métodos de síntesis de nano partículas metálicas

El método usado para la síntesis del material es muy importante pues definirá sus propiedades catalíticas, así como el tamaño y la estructura cristalina de la nano partícula metálica. El método de reducción química de una sal metálica precursora es el procedimiento más ampliamente usado para la preparación de los nanocompositos<sup>8 11</sup>. Sin embargo, existen otros métodos usados con menor frecuencia. Entre ellos destacan reducción térmica<sup>12</sup>, fotoquímica<sup>13</sup>, por química<sup>14</sup> o reducción electroquímica de una sal metálica precursora<sup>15</sup>, entre otros.

Como se menciona en el párrafo anterior, la reducción química de sales metálicas de transición en solución es el método más común y simple para la generación de nanos catalizadores metálicos. Como agentes reductores usualmente se emplean los alcoholes, principalmente etanol<sup>16</sup> y metanol<sup>17</sup>. En este procedimiento el alcohol actúa tanto como solvente como agente reductor y la reducción de la sal metálica se lleva a cabo.

La síntesis de nano partículas metálicas por medio de son química consiste básicamente emplear el fenómeno cavitación acústica que involucra la formación, crecimiento y explosión de burbujas en un medio líquido. En general, el proceso inicia con la generación de especies activas, reducción de la sal y finalmente el crecimiento del cúmulo metálico. Sin embargo, es un método complejo que involucra un compartimiento bajo atmósfera inerte y altas presiones y temperaturas.

Finalmente, el método de reducción electroquímica consiste en el uso de un ánodo de sacrificio Como fuente metálica, el cual es oxidado en presencia de una sal cuaternaria de amonio que actúa como electrolito y estabilizador. Los iones del metal de transición precursor son reducidos en el cátodo para producir nano partículas metálicas. Este método ha sido ampliamente usado para sintetizar Pd, Ni, Cu, Pt, Rh y Ru en escala nanométrica. Una ventaja de este método consiste en que el tamaño de partícula puede ser controlado por la intensidad de la corriente. Cuando la corriente es incrementada son producidas partículas metálicas más pequeñas.

### **1.3 Estabilizadores usados para la síntesis de nanopartículas de metales de transición**

La estabilización de nanopartículas de metales de transición en solución coloidal es necesaria con el propósito de prevenir su aglomeración y agregación. Para aplicaciones en catálisis, la elección de estabilizadores para las nanopartículas es especialmente importante. El uso de estabilizadores aplica para la mayoría de los métodos de síntesis de nano partículas metálicas antes descritos. Un buen estabilizador consiste en una molécula que protege las partículas durante el proceso catalítico sin pasivar o bloquear la superficie del metal. Si ocurre una total pasivación de la nano partícula se presenta una drástica pérdida de actividad catalítica debido a la poca disponibilidad de sitios activos para efectuar las reacciones. Por lo que debe existir un balance entre la pasivación de la superficie y la fracción de sitios activos disponibles.

Por otro lado, la elección del estabilizador también tendrá un efecto en el tamaño y forma de la nano partícula formada. Estos factores son importantes a tomarse en cuenta cuando se elija un estabilizador.

Algunos ejemplos de estabilizadores comúnmente empleados en la preparación de nanopartículas metálicas de transición son los polímeros, surfactantes y dendrímeros.

### 1.3.1 Polímeros

Existe una gran cantidad de tipos de polímeros que han sido empleados como estabilizadores de nanopartículas metálicas de transición. Algunos ejemplos incluyen el poli- vinil-pirrol PVP20, poli-acrilato 19, · poli-estireno 30 (Ver Figura 2) . Cada uno de los estabilizadores confieren diferentes arreglos cristalográficos al metal. Por ejemplo, el PVP ha sido usado para preparar nanopartículas tetraédricas de Pe0.

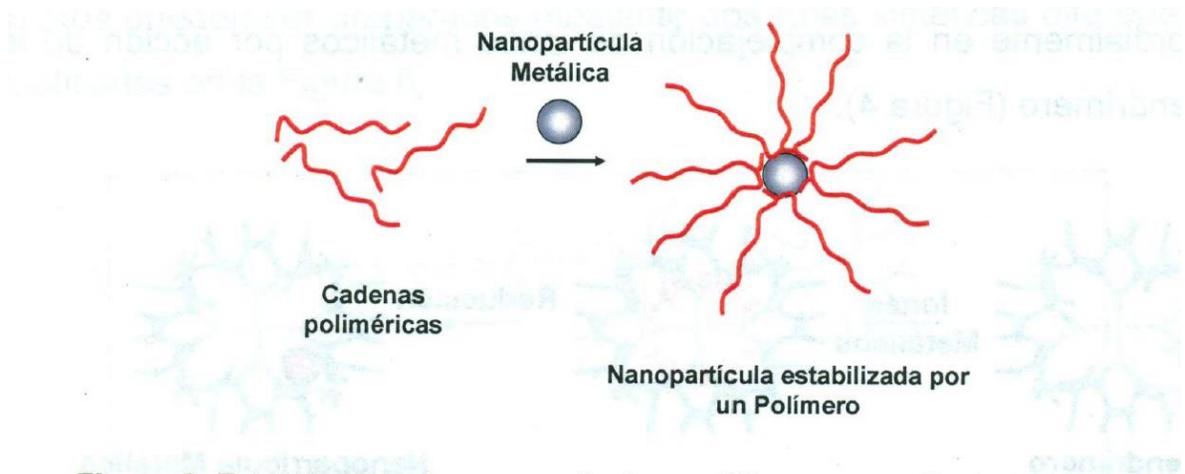


Figura 2. Estabilización de nanopartículas metálicas por medio de polímeros.

### 1.3.2 Surfactantes

Los surfactantes combinan tanto las interacciones electrostáticas como el impedimento estérico con el propósito de estabilizar las partículas metálicas en solución<sup>31</sup>. Los surfactantes tienen grupo polar en un extremo que se encuentra disponible para generar una doble capa eléctrica y una cadena lipofílica que provee repulsiones estéricas (Figura 3).

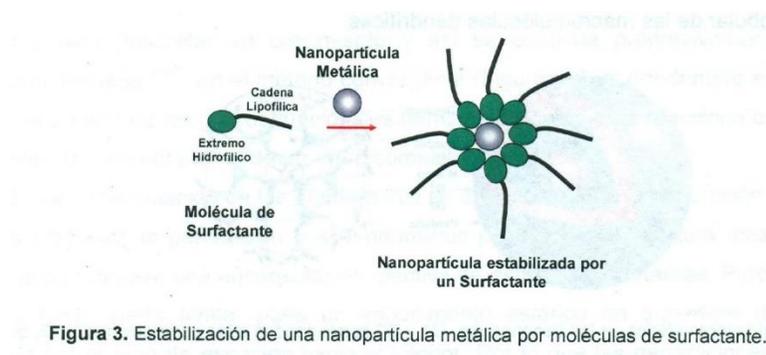


Figura 3. Estabilización de una nanopartícula metálica por moléculas de surfactante.

Algunos tipos de surfactantes han sido usados como estabilizadores, entre ellos destacan el cloruro de N,N-dimetil-N-acetil-N-(2-hidroxietil) amonio<sup>32</sup>. Muchas nanopartículas metálicas tales como Ir, Pt y Pd han sido preparadas usando surfactantes.

### 1.3.3 Dendrímeros

El uso de los dendrímeros como estabilizadores en la síntesis de nanopartículas de metales de transición es un tópico relativamente nuevo. El fenómeno de encapsulación se basa primordialmente en la complejación de iones metálicos por acción de los grupos internos del dendrímero (Figura 4).

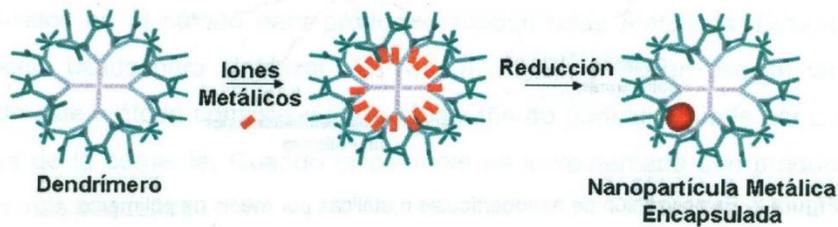


Figura 4. Estabilización de nanopartículas metálicas por encapsulación en el interior de dendrímeros.

Los dendrímeros pueden ser preparados mediante dos rutas sintéticas diferentes, las cuales son esquematizadas en la Figura 6.

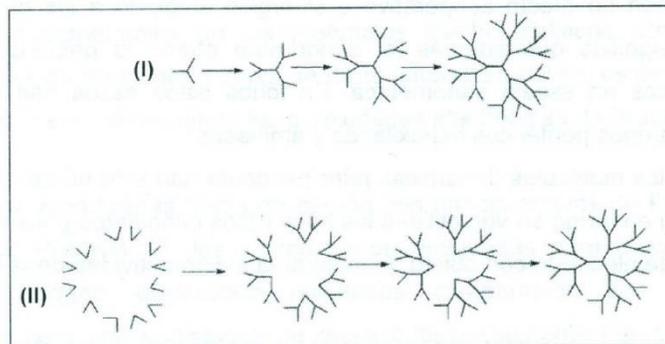


Figura 6. Síntesis de los dendrímeros: (I) divergente y (II) convergente

El método divergente (Figura 6-1) empieza con la construcción a partir de un núcleo al cual se le unen un número dado de ramificaciones. En cada etapa se funcionalizan los extremos de las ramas para posibilitar su crecimiento y así se continúa progresivamente hasta la generación deseada  $33 \cdot 40$ . En el método convergente (Figura 6-11) el dendrímero es construido por etapas a partir de los grupos funcionales terminales y finalmente reacciona con el núcleo de la molécula para obtener el dendrímero completo 41.

La acción de encapsulación de los dendrímeros es dependiente de la generación que se usa. Mientras mayor es la generación, los dendrímeros poseen una estructura más estrecha y cerrada que promueve una encapsulación efectiva de estructuras metálicas. Pero éste efecto se logra hasta cierto límite, pues un impedimento estérico en superficie del polímero obstaculiza el acceso de especies hacia el interior. Por lo que las generaciones 3.5 y 4 de dendrímeros son consideradas las más adecuadas.

### **1.3 Nanopartículas de metales de transición soportadas para catálisis heterogénea**

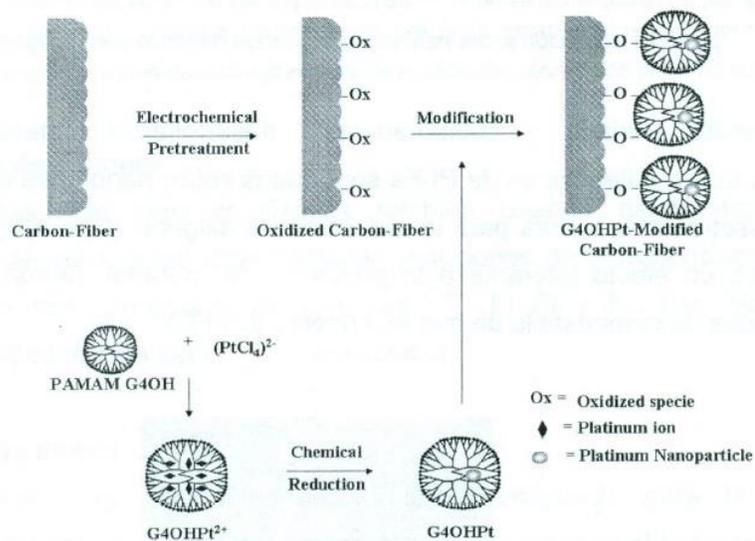
En catálisis heterogénea, las nanopartículas metálicas de transición son soportadas sobre diferentes sustratos conductores y usados como electrodos. Existen, principalmente, tres formas para preparar estos electrodos: la primera es la absorción de las nanopartículas sobre un soporte, la segunda consiste en el ensamble de la nano partícula empleando un estabilizador o cualquier otra molécula que permita la formación de un enlace con la superficie del electrodo y la tercera se basa en la fabricación de nano estructuras por medio de técnicas litográficas sobre algún soporte.

Fundamentalmente la elección del sustrato y el procedimiento para efectuar el soporte de las nanopartículas depende del tipo de reacción a catalizar.

En la siguiente sección se mencionarán solamente algunos ejemplos de la gran cantidad de estudios donde se emplean nanopartículas metálicas soportadas y su aplicación en catálisis heterogénea.

### 1.4.1 Carbón

El carbón es considerado el soporte más ampliamente utilizado para inmovilizar nanopartículas de metales de transición. Estos electrodos han sido empleados para cataliza reacciones como la reducción de oxígeno 51, electro-oxidación de metanol54 u oxidación de C055. Para tal efecto, se han empleado numerosos materiales basados en carbón, algunos de ellos son el carbón nanoparticulado conocido como Vulcan , fibras, nanotubos y carbón activado. La mayoría de los compósitos metálicos soportados sobre materiales de carbón son usados en aplicaciones de celdas de combustible. Algunos ejemplos son descritos a continuación.



**Figura 7.** Esquema de activación y modificación de fibras de carbón con nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM. Superficies empleadas como electrodos para la reacción de reducción de oxígeno<sup>44</sup>.

### 1.4.2 Soportes de silicio

Los sustratos de silicio también han sido utilizados para la inmovilización de nanopartículas metálicas de transición y aplicados en catálisis heterogénea. Algunos tipos de soportes basados en silicio son el SiO<sub>2</sub> con altas áreas superficiales<sup>53</sup>, SiO<sub>2</sub> mesoporosa<sup>59</sup>, sílica-gel<sup>60</sup> entre otras. Sobre estos materiales han sido soportadas nanopartículas de Pd, Ni, Au, Co, Pt.

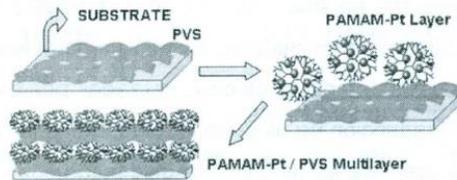


Figura 10. Estructura idealizada de capas de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM y soportadas sobre sustratos de silicio previamente modificados con ácido poli-vinil-sulfónico<sup>62</sup>.

### 1.4.4 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es otro importante sustrato empleado para la adsorción de nanopartículas metálicas en el proceso de preparación de nano-catalizadores heterogéneos. Algunas de las reacciones catalizadas con el uso de este semiconductor como soporte.

## 1.5 Reacciones heterogéneas catalizadas por nanopartículas metálicas soportadas

En vista de que la nanotecnología se perfila como una poderosa arma del futuro, actualmente existe una gran variedad de reacciones químicas donde han sido empleados los nanocatalizadores de metales de transición. Destacan las reacciones de hidrogenación, reducción u oxidación, pero el campo que utiliza principalmente este tipo de materiales es el de celdas de combustible.

## **CAPÍTULO 2**

### **Síntesis e Inmovilización de Nanopartículas de Pt Encapsuladas en Dendrímeros PAMAM sobre Fibras de Carbón Pre-tratadas y su aplicación en la Reducción de Oxígeno**

## 2.1 Síntesis química y caracterización fisicoquímica de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM

### 2.1.1 Introducción

Las propiedades catalíticas de las nanopartículas metálicas han sido exploradas desde los estudios pioneros de Rampino y Nord alrededor de 1940. Sin embargo, en la década actual esta área de investigación se ha intensificado debido a la gran eficiencia obtenida en catálisis heterogénea por el uso de nanopartículas metálicas.

Esto es, por supuesto, una consecuencia del incremento del área superficial aunada al decremento del tamaño de partícula. Por ejemplo, el 63% de los átomos de Pd en una partícula de 1.4 nm se encuentran distribuidos en la superficie y de esta manera, disponibles para ejercer una función catalítica.

Además de la alta eficiencia, las nanopartículas metálicas con frecuencia, muestran propiedades selectivas únicas, las cuales en algunos casos son superiores a aquellas ofrecidas por materiales másicos. Como se menciona en el primer capítulo, muchos métodos de preparación de nanopartículas metálicas han sido desarrollados. En cada uno de ellos es importante controlar el tamaño, la forma y distribución de las partículas

metálicas. Por esta razón, han sido preparadas en presencia de polímeros o surfactantes que funcionan como protectores coloidales, evitando así su aglomeración.

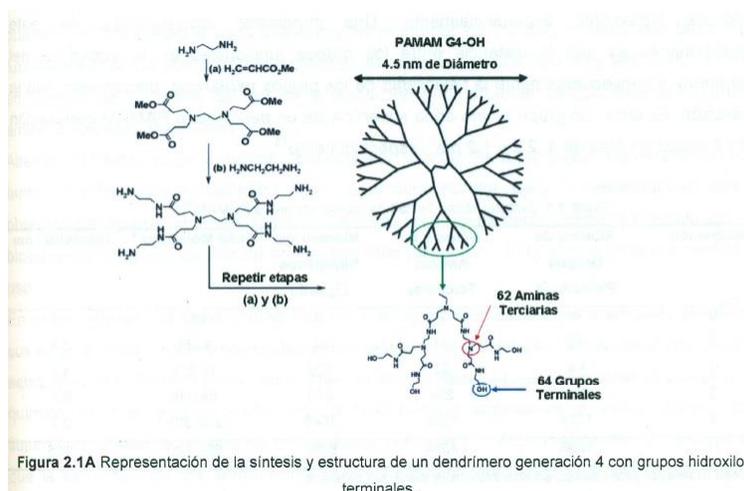
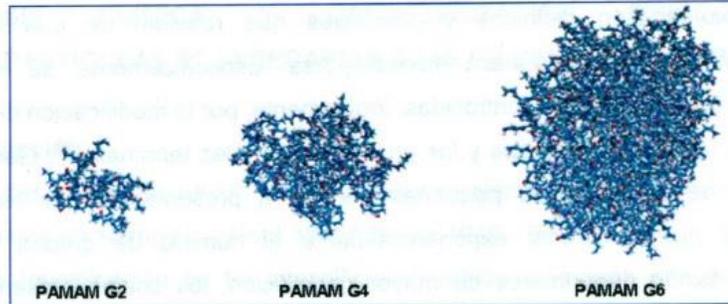


Figura 2.1A Representación de la síntesis y estructura de un dendrímero generación 4 con grupos hidroxilo terminales.



**Figura 2.1B** Estructura globular de dendrímeros PAMAM de diferentes generaciones obtenidas por simulaciones a 300 K<sup>13</sup>.

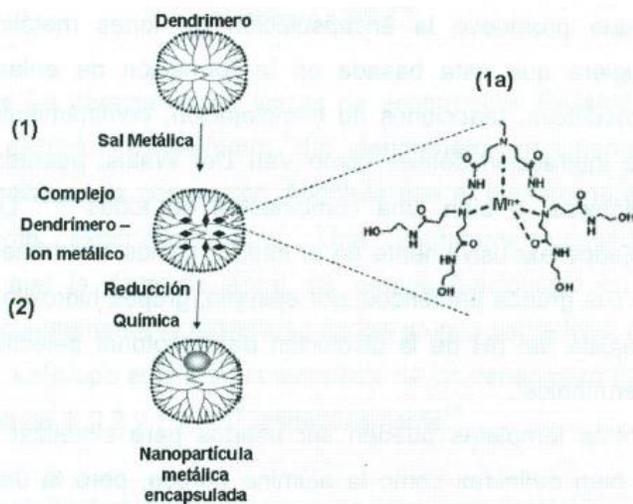
La tabla 2.1 muestra las características físicas de dendrímeros PAMAM en función de su generación 14. Por ejemplo, el diámetro del dendrímero incrementa de una forma aproximadamente lineal con la generación. Mientras que el número de grupos funcionales periféricos incrementa exponencialmente. Una importante consecuencia de este comportamiento es que la distancia entre los grupos funcionales en la superficie del dendrímero, y consecuentemente la flexibilidad de los grupos periféricos, decreciente con la generación. Es decir, un grupo amino en la superficie de un dendrímero PAMAM generación 4, 6 y 8 ocupa un área de 4, 2.2 y 1.2 nm<sup>2</sup> respectivamente 15.

**Tabla 2.1** Características físicas de los dendrímeros PAMAM<sup>14,16</sup>

Generación	Número de Grupos Periféricos	Número de Aminas Terciarias	Número de Nitrógenos Ligando	Peso Molecular <sup>a</sup>	Diámetro / nm <sup>b</sup>
0	4	2	6	517	1.5
2	16	14	30	3,256	2.9
4	64	62	126	14,215	4.5
6	256	254	510	58,048	6.7
8	1024	1022	2046	233,383	9.7
10	4096	4094	8190	934,720	13.5

<sup>a</sup> El peso molecular esta basado en una estructura ideal, sin defectos.

<sup>b</sup> Las dimensiones moleculares fueron determinadas por pruebas de exclusión de tamaño en cromatografía.



**Figura 2.2** Representación esquemática de las etapas de síntesis de nanopartículas metálicas encapsuladas en polímeros cascada. (1a) Muestra un esquema de la posible localización del ion metálico complejoado en el interior del dendrímero<sup>20</sup>.

## 2.1.2 Experimental

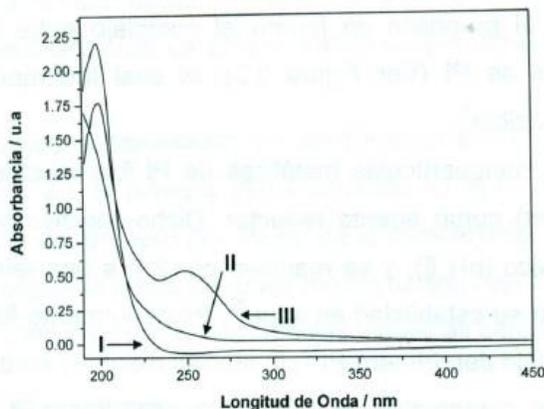
Dendrímeros PAMAM Generación 4 con grupos periféricos hidroxilo (10 % en peso en Metanol de Aldrich) fueron usados para encapsular nanopartículas de Pt con base en procedimientos previamente reportados<sup>7</sup>. La concentración de la sal de Pt ( $K_2PtCl_4$  de Strem Chemicals) en medio acuoso fue de 6 mM. La razón molar entre la sal y el dendrímero se mantuvo en 60:1. La mezcla se mantuvo en agitación constante, atmósfera de  $N_2$  y oscuridad durante 48 horas con el propósito de formar el complejo entre los grupos internos del dendrímero y los iones de Pt (Ver Figura 2.2), el cual fue monitoreado por medio de Espectroscopía de UV-Visible<sup>7</sup>.

Las nanopartículas de Pt encapsuladas fueron caracterizadas por Espectroscopía de UV-Visible (UV-Vis), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis Termo-gravimétrico (TGA) combinado con Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

## 2.1.3 Resultados y Discusión

### 2.1.3.1 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

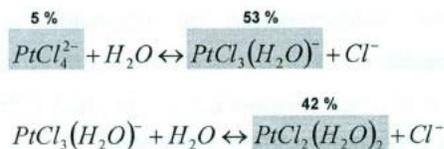
La formación del complejo en medio acuoso entre los grupos amino terciarios del dendrímtero y los iones de Pt fue monitoreada por UV-Visible<sup>29</sup>. Los espectros de absorbancia son mostrados en la Figura 2.3, donde también se presentan las soluciones individuales de dendrímtero hidroxilado y la sal precursora.



**Figura 2.3** Espectros de absorción de (I) PAMAM G4-OH 100  $\mu$ M, (II) 6 mM de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> y (III) Complejo G<sub>4</sub>OHPt<sup>2+</sup> en medio acuoso después de 24 horas de reacción con agitación constante.

De acuerdo a la Figura 2.3 el espectro obtenido para el K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 6mM muestra una banda asociada a la transferencia de carga entre el metal y el ligando aproximadamente a 214 nm. Después de la adición de 100 $\mu$ JM de PAMAM G4-OH a esta disolución, la señal localizada en 214 nm disminuye y aparece una nueva a 250 nm (A<sub>max</sub>) que corresponde a la banda de transferencia de carga entre el metal y el ligando (LMCT) tipo n-rr\*, asociado al reemplazo de los cloruros de la sal metálica por los grupos amino terciarios del interior de los dendrímteros<sup>29</sup>.

Se ha sugerido que la formación del complejo entre los grupos internos del dendrímtero y el Pe<sup>+</sup> ocurre vía desplazamiento de agua de los acuo-complejos formados con la sal precursora en medio acuoso (Figura 2.4).



**Figura 2.4** Disociación de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> en medio acuoso y el porcentaje de predominio de cada especie<sup>30</sup>.

### 2.1.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de las G40HPt fueron obtenidos por medio del análisis de películas de la disolución conteniendo los compósitos de Pt depositadas sobre sustratos de Silicio por medio de la evaporación del solvente. Los patrones de difracción colectados de las nanopartículas de Pt encapsuladas en PAMAM G4-0H son presentados en la Figura 2.9.

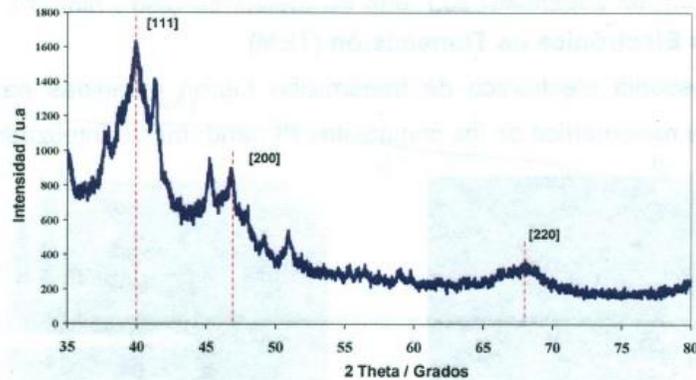


Figura 2.9 Patrones de Difracción de Rayos-X de soporte de silicio impregnado con 15 capas de G40HPt.

El análisis de los patrones de difracción de Rayos X de las nanopartículas de Pt encapsuladas muestra un alto grado de cristalinidad y la existencia de una fase metálica cúbica centrada en las caras con un promedio de tamaño de cristal de 2.7 nm. El análisis del pico primario correspondiente al arreglo [111] en los patrones de difracción fue usado para determinar el tamaño de partícula usando la ecuación de Scherrer.

### 2.1.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron obtenidas para examinar la morfología en escala nanométrica de los compósitos Pt-dendrímico sintetizados.

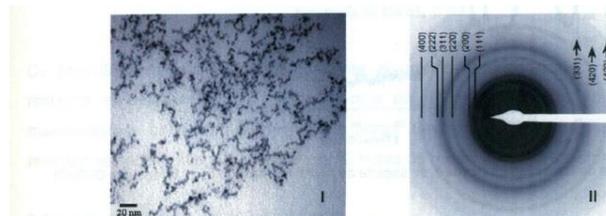
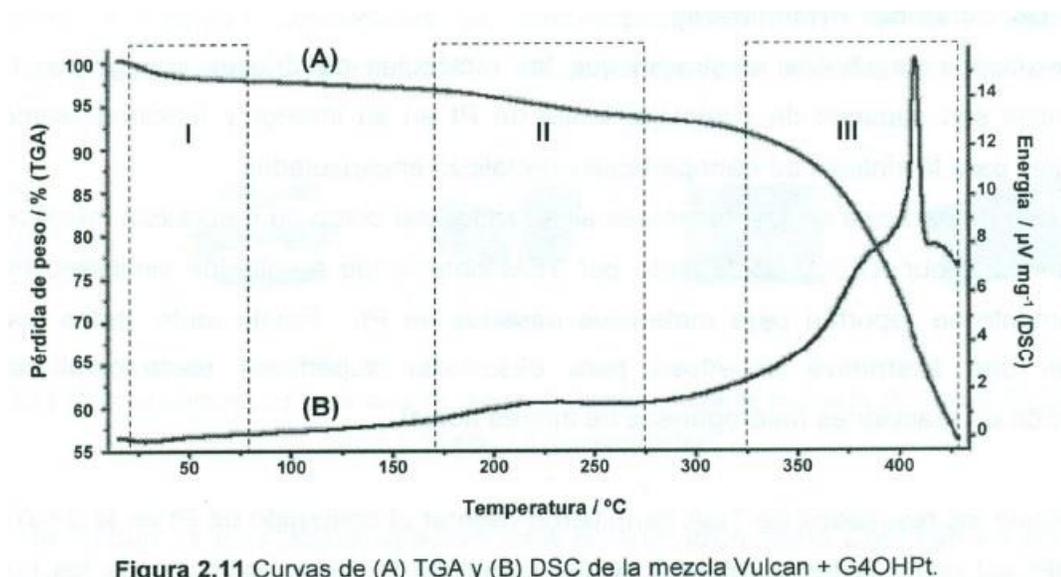


Figura 2.10 (I) Imagen de TEM y (II) patrones de difracción de las nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros en solución acuosa.

### 2.1.3.5 Análisis Termo-gravimétrico (TGA) Y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El peso mínimo de muestra requerido para realizar los estudios termo-gravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial es de 15 mg, por lo que se preparó una mezcla de carbón nanoparticulado (Vulcan) como soporte y de solución acuosa de G40HPt. La muestra se secó durante 72 horas a una temperatura de 60 °C.



Adicionalmente, la prueba de análisis termogravimétrico se llevó hasta una temperatura de 1100 °C con el propósito de descomponer la muestra de dendrímero y carbón para determinar, de esta manera, el contenido de Pt presente en la muestra de 15 mg de peso. El resultado mostró que se cuenta con un 3 % en peso de Pt presente en la mezcla de Vulcán y 2 ml de solución de G40HPt. Este resultado es importante pues será empleado para determinar la cantidad de Pt en cálculos posteriores.

#### 2.1.4 Conclusiones Preliminares

Los resultados de UV-Vis mostraron que las moléculas dendríticas con grupos hidroxilo periféricos son capaces de complejar iones de Pt en su interior y funcionar como nano- reactores para la síntesis de nanopartículas metálicas encapsuladas.

El tamaño de partícula de los materiales sintetizados, así como su naturaleza metálica fueron determinados por XRD y confirmado por TEM obteniendo resultados similares a los que previamente se reportan para materiales basados en Pt. Por lo tanto, estos materiales ofrecen una alternativa novedosa para desarrollar superficies electrocatalíticas para aplicación en reacciones heterogéneas de interés actual.

Finalmente, los resultados de TGA permitieron estimar el contenido de Pt en la disolución de G40HPt, así como la temperatura a la que comienza la descomposición de los polímeros cascada, al menos en el medio del experimento (aire y carbón).

2.2 Inmovilización de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM sobre fibras de carbón pre-tratadas anódicamente.

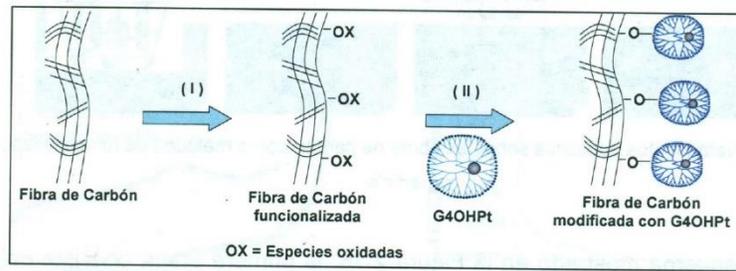
### 2.2.1 Introducción

Debido a sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas, tales como buena conductividad eléctrica y térmica, baja densidad, resistencia a la corrosión y baja elasticidad, los materiales de carbón han sido usados extensamente en amplia variedad de sistemas electroquímicos.



**Figura 2.12** Algunos ejemplos de materiales de carbon. I) Carbón altamente ordenado, II) Grafito, III) Carbón vítreo, IV) Tela y V) Fibra de carbón.

Con base en estos resultados, el objetivo principal de esta parte del trabajo consiste en examinar la preparación de electrodos de fibra de carbón previamente activados anódicamente con miras a su posible aplicación en la reducción de oxígeno y posteriormente su uso como cátodos en celdas de combustible. Se investigan los efectos de la oxidación de la superficie de la fibra de carbón sobre el anclaje de dendrímeros hidroxilados que encapsulan nanopartículas de Pt (G40HPt) y se comparan varios métodos alternativos de pre-tratamiento. La Figura 2.15 ilustra el procedimiento de preparación y modificación de las superficies de fibra de carbón.

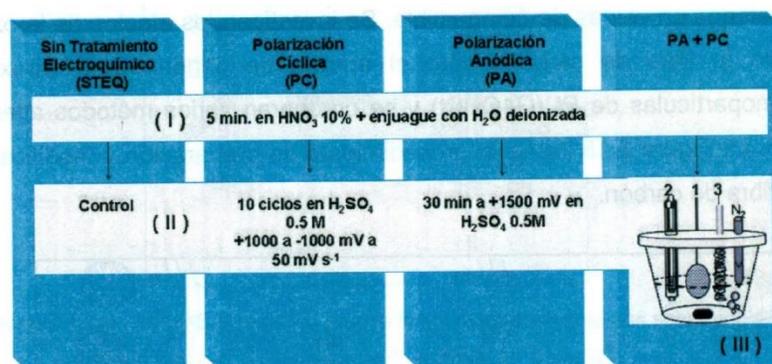


**Figura 2.15** Representación esquemática de la funcionalización de la superficie de fibra de carbón (I) y modificación con dendrímeros conteniendo nanopartículas de Pt encapsuladas (II)<sup>61</sup>.

De acuerdo a la Figura 2.15, la etapa 1 involucra la activación de la superficie porosa de carbón por medio de diferentes tratamientos electroquímicos. La etapa 11 consiste en la modificación de las fibras pre-tratadas por medio de barridos de potencial en una solución de nanocompósitos de Pt encapsulados en polímeros dendríticos previamente sintetizados.

## 2.2.2 Experimental

Los electrodos de fibra de carbón fueron construidos usando papel Toray® de 0.19 mm de espesor. En el proceso de pre-tratamiento y modificación, discos circulares de fibra de carbón de 0.6 cm de diámetro fueron expuestos a las disoluciones y empleados como electrodos de trabajo (Figura 2.16-111-1) en una celda típica de tres electrodos de 10 ml de volumen, donde se empleó un electrodo de mercurio/sulfato mercurioso (MSE) (Figura 2.16- 111-2) y un alambre de Pt como referencia y contraelectrodo respectivamente (Figura 2.16-111- 3). Los potenciales estan referidos al Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE).



**Figura 2.16** Pre-tratamientos aplicados sobre las fibras de carbón como métodos de funcionalización de la superficie.

De acuerdo al esquema mostrado en la Figura 2.16, la primera etapa consiste en limpiar la fibra de carbón con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O (1), posteriormente se aplica uno de los 3 procedimientos electroquímicos de pre-tratamiento de la superficie (11) que básicamente consisten en PC, PA y una combinación de ambos PC + PA. También se usó una fibra de carbón sin pre-tratar como control.

### 2.2.3 Resultados y Discusión

Funcionalización de Electrodo de Fibra de Carbón por Tratamiento Anódico Las superficies de 'fibra de carbón fueron funcionalizadas por medio de los tres métodos electroquímicos descritos en el esquema 2.16 y fueron sometidos a diferentes pruebas antes de su modificación con G40HPt.

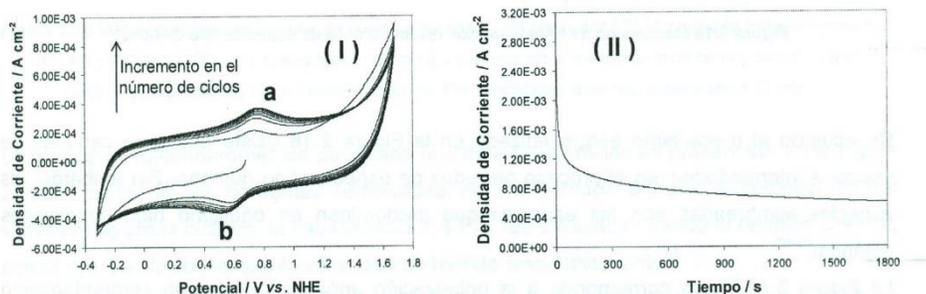


Figura 2.17 Métodos de pre-tratamiento de las fibras de carbón por (I) PC y (II) PA, el tercer método consiste en una combinación de los dos anteriores.

#### 2.2.3.3 Caracterización de la superficie de fibra de carbón por IR

Las diferencias en la química de las superficies producidas por cada método de pre-tratamiento fueron examinadas por medio de espectroscopía de infrarrojo (IR).

Mediciones de IR en el modo de reflectancia especular se realizaron sobre las superficies de fibra de carbón pre-tratadas y modificadas. Los espectros fueron tomados con un ángulo de incidencia de 45° a cuatro o más puntos seleccionados al azar sobre cada superficie.

La Figura 2.26 muestra los espectros de IR de electrodos de fibra de carbón sin pre-tratar y de aquellos que fueron expuestos a los pre-tratamientos.

Resultados adicionales de espectroscopía infrarroja son mostrados en la Figura 2.27, donde se comparan los espectros de una superficie pre-tratada por PC sin modificar y otra que ha sido subsecuentemente modificada con el compuesto Pt-dendrímico (PC-G40HPt).

Parece ser que la polarización anódica (PA) como método de pre-tratamiento produce un alto grado de oxidación superficial en el carbón, generando varios tipos de especies carboxílicas, anhídridos o lactonas donde el ataque nucleofílico de los grupos hidroxilo terminales de los dendrímeros no es favorecido. Con base en estos resultados se identificó a la PC exclusivamente como el método electroquímico de tratamiento de elección para la modificación de electrodos de fibra de carbón con G40HPt.

#### **2.2.4 Conclusiones Preliminares**

El tratamiento anódico de la superficie del sustrato poroso de carbón realizado en medio ácido, específicamente por polarización cíclica (PC) facilita la inmovilización de los nanocompuestos metálicos de Pt preparados en solución acuosa y estabilizados por macromoléculas mono-dispersas.

Este comportamiento sugiere que las especies tipo quinona sobre la superficie del carbón favorecen el anclaje de los grupos hidroxilo terminales del dendrímero (Figura 2.28-1). El caso contrario, se verifica cuando el grado de oxidación es mayor y se generan especies oxidadas sobre la fibra de carbón de diferente naturaleza química, se dificulta la inmovilización de/las moléculas dendríticas conteniendo metal nanoparticulado (Figura 2.28-11).

## 2.3 Evaluación del electrodo de fibra de carbón modificado con G40HPt como cátodo para la reducción de oxígeno

### 2.3.1 Introducción

La reducción electroquímica de oxígeno ha sido tema de numerosos estudios en vista de su importancia en aplicaciones de celdas de combustible, producción de oxidantes y en la detección de niveles de oxígeno en campos de investigación como la bioquímica, neurociencia y fisiología.

El proceso de la RRO incluye varias reacciones tal como lo esquematiza la Figura 2.29.

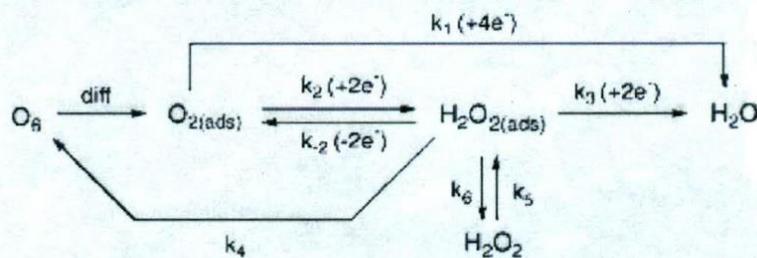


Figura 2.29 Mecanismo de reacción de la reducción de oxígeno<sup>84</sup>.

### 2.3.2 Experimental

Los electrodos de fibra de carbón modificados con nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM fueron empleados para determinar parámetros electrocinéticos para la reacción de reducción de oxígeno mediante curvas de polarización obtenidas de estudios de electrodo de disco rotatorio (ROE).

Para estos experimentos, los electrodos en forma de disco fueron preparados a partir de fibra de carbón de 0.19 mm de espesor (Toray®), los cuales fueron adheridos sobre un sustrato de carbón vítreo por medio de una pintura conductora de carbon (Spi . Este electrodo en forma de disco fue lavado con  $HN_3$  al 10 % (J.T. Baker), enjuagado con suficiente agua y secado. La superficie fue entonces funcionalizada por medio de PC como pre-tratamiento y modificado con G40HPt tal como se describe en la sección 2.2.2.

Los experimentos de ROE se llevaron a cabo a 5 velocidades de rotación (entre 100 y 900 rpm) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M (J.T. Baker) saturado con oxígeno puro (99.999% de Praxair) a 25 °C. Para ello se utilizó un potencióstato Epsilon (BAS) acoplado a un módulo de Electrodo de Disco Rotatorio (BAS) (Figura 2.31). La velocidad de barrido catódico fue de 5 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 2.31** Potenciostato acoplado al EDR para determinar los parámetros electrocinéticos.

## **2.4 Aplicación de las nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros como electro catalizador en la reducción de oxígeno en presencia de metanol**

### 2.4.1 Introducción

El platino es considerado el mejor catalizador para la reducción de oxígeno a bajas temperaturas y grandes esfuerzos se han realizado con el propósito de mejorar su actividad. Tanto el metal puro como sus aleaciones son catalíticamente activos para reacciones de interés con aplicaciones en celdas de combustible

113. Por ejemplo, las aleaciones de Pt-Ru son catalizadores prominentes en ánodos de celdas de combustible operadas a baja temperatura, dado que exhiben una sensibilidad reducida hacia el envenenamiento causado por absorción de CO comparado con Pt puro<sup>114 115</sup>.

En otras palabras, casi un 40% de la cantidad total de metano! alimentada en el ánodo difunde hacia el cátodo donde se oxida a la par que el oxígeno se reduce. Esta competencia resulta en un potencial mixto asociado a ambas reacciones, lo cual es una pérdida energética en la celda de combustible. Por otro lado, los productos de oxidación del metano! se adsorben sobre la superficie del Pt dando lugar a un bloqueo de sus sitios activos (Ver Figura 2.38) y una disminución en su actividad catalítica que se refleja en un decremento de la densidad de corriente.

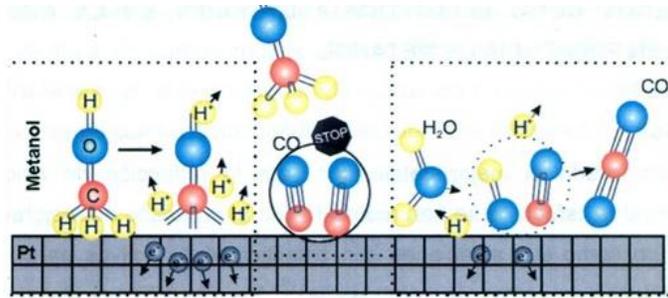


Figura 2.38 Representación esquemática de las diferentes etapas de reacción durante la oxidación de metanol sobre la superficie de Pt. De izquierda a derecha se muestra la adsorción del metanol seguido de su deshidrogenación, adsorción superficial de CO intermediario en la reacción, disociación de agua y formación de OH adsorbido, reacción entre CO y OH adsorbido para producir la evolución de CO<sub>2</sub>.<sup>[23]</sup>

De acuerdo con la Figura 2.38, el primer proceso involucra la adsorción del metanol, cuya molécula requiere la disponibilidad de varios sitios activos sobre la superficie. El segundo proceso comprende la disociación del agua, donde el oxígeno funciona como donador de electrones de la reacción.

Aunque se ha encontrado que el Pt es muy activo en la de-hidrogenación del metanol, no tiene el mismo efecto para la oxidación de especies formadas después de la de-hidrogenación. Una fuerte interacción de agua con la superficie de Pt es solamente posible a potenciales cercanos a 0.4 - 0.45 V vs. NHE. Entonces, sobre Pt puro la oxidación de metanol no puede comenzar debajo de 0.45V. En realidad, la oxidación de metanol, pensando en una aplicación práctica, debería ocurrir a potenciales mayores para evitar su interferencia en la reducción de oxígeno.

Con el propósito de evitar el envenenamiento del electrocatalizador, los esfuerzos han sido sumados hacia la búsqueda de aleaciones de metales de transición, nuevos materiales tolerantes al metanol, o bien desarrollar métodos barrera para evitar la difusión del metano! y de esta manera, minimizar el envenenamiento del material catalítico en una celda de combustible 121 126.

Por estas razones, es muy importante al probar un nuevo catalizador para la reacción de reducción de oxígeno, evaluar también su actividad en presencia de metanol con el propósito de determinar si el material es tolerante a la oxidación de metanol o selectivo a la RRO, y dimensionar apropiadamente, su posible aplicación en cátodos para celdas de combustible de metanol directo.

#### **2.4.4 Conclusiones preliminares**

En resumen, la presencia de una molécula orgánica como estabilizador de nanopartículas metálicas de Pt, específicamente los polímeros dendríticos con grupos periféricos hidroxilados, confieren un resguardo importante del metal frente a la presencia de moléculas orgánicas oxidables como el metanol. Este efecto es preferentemente manifestado a bajas temperaturas y concentraciones de metanol.

Sin embargo, a pesar de mostrar una concentración crítica de penetración del metanol al interior del dendrímero, promovido por un gradiente de concentración, la electro-oxidación de éste en presencia de oxígeno se minimiza. La reducción de oxígeno se lleva a cabo de manera dominante.

El material electrocatalítico basado en Pt y dendrímeros PAMAM, mostró baja estabilidad frente al incremento de la temperatura, sin embargo la suficiente como para continuar otorgando protección al Pt del envenenamiento causado por la adsorción de productos de oxidación de metanol.

## **CAPÍTULO 3**

### **Evaluación de Celdas de Combustible Basadas en Dendrímeros PAMAM**

## **3.1 Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio protónico basada en dendrímeros PAMAM**

### **3.1.1 Introducción**

El desarrollo de nuevos materiales poliméricos orientados al diseño y construcción de membranas, representa una de las áreas de investigación más importantes y activas alrededor del mundo<sup>1</sup>

El campo de estudio de las membranas se ha desarrollado progresivamente durante las últimas décadas debido a su gran aplicación en diversos procesos<sup>3</sup>. En la industria, las membranas son utilizadas para purificar agua que contiene altas concentraciones de sales, refinamiento de aceites y purificación de farmacéuticos.

Un área muy importante donde las membranas juegan un papel fundamental es en el desarrollo de dispositivos de generación de energía tales como las celdas de combustible<sup>5</sup>, donde una membrana funciona como electrolito conductor de protones y al mismo tiempo provee una separación física que evita reacciones no deseadas de los reactivos.

Por otro lado, en el caso de las celdas de combustible de metanol directo las membranas poliméricas de Nafion, generalmente permiten la difusión de las moléculas de metanol del ánodo al compartimiento catódico. Este efecto confiere un impacto negativo en el desempeño de la celda, pues se produce una reacción de oxidación de metanol (reacciones mixtas) en el cátodo que trae como consecuencia una adsorción de productos de oxidación como CO en la superficie del electrodo reduciendo, de manera importante, la eficiencia del dispositivo<sup>13</sup>.

### **3.1.3 Resultados y discusión**

El volumen de disolución empleado para modificar las membranas de acetato de celulosa fue de 15  $\mu$ l. Este valor fue elegido como resultado de un experimento control donde el acetato de celulosa es modificado con diferentes volúmenes de solución de Nafion al 5%.

Una vez activadas las membranas, fueron probadas en la celda de combustible descrita en la sección 3.1.2 donde se obtuvieron curvas de corriente-potencial con cada una de ellas. De estos resultados se determina la potencia máxima obtenida con cada membrana.

### **3.1.4 Conclusiones preliminares**

El uso de las macromoléculas dendríticas como soportes de electrocatalizadores basados en Pt nanoparticulado maximiza la utilización del metal previniendo su aglomeración.

Por otro lado, la membrana de acetato de celulosa compósita (PAMAM-Nafion) proporciona un buen transporte protónico y exhibe un mejor desempeño en celda de combustible que la membrana polimérica de Nafion.

## **CAPÍTULO 4**

**Preparación de Nanopartículas de Pt en el interior de Dendrímeros PAMAM por medio de Electro-Reducción: Síntesis Electroquímica**

## 4.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas en el interior de dendrímeros PAMAM por reducción electroquímica

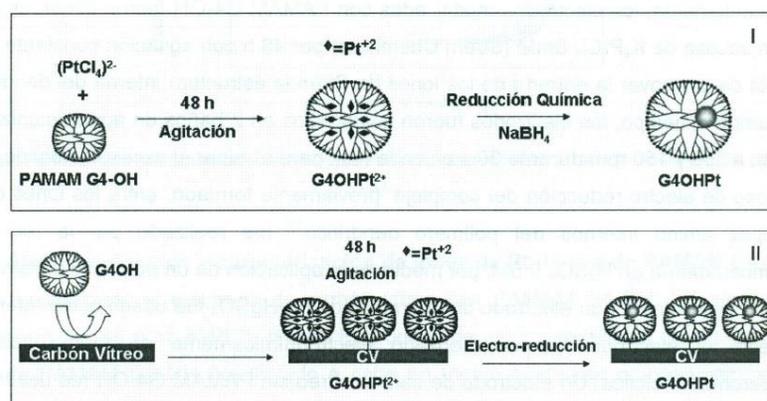
### 4.1.1 Introducción

Como ha sido expuesto en capítulos anteriores, los nanocompuestos de metal-dendrímero en solución son usualmente preparados por absorción de los iones metálicos dentro de dendrímeros de poli-amidoamina (PAMAM) con grupos terminales hidroxilo o amino, donde son complejados por los grupos amino.

Las propiedades relacionadas con el control del tamaño de la partícula y su composición han convertido a los dendrímeros en estructuras moleculares atractivas para su uso como soportes o estabilizadores de partículas metálicas en escala nanométrica. Esto ha permitido, además, la preparación de delgadas capas depositadas sobre diversos sustratos como electrodos, los cuales han sido estudiados desde el punto de vista de sus propiedades.

Por lo que, el objetivo principal de esta parte del estudio es examinar la preparación de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM por medio de la electro-reducción de sal precursora de Pt, con el propósito de evitar la presencia de especies remanentes de sal e impurezas en el material electro catalítico.

La primera etapa consiste, entonces, en la inmovilización de las moléculas dendríticas con grupos periféricos hidroxilo (PAMAM G4-OH) sobre superficies de carbón vítreo, limpias y pre-tratadas electroquímicamente, por medio de barridos de potencial. El siguiente paso consiste en la absorción de los iones de Pt dentro de la estructura dendrítica confinada. Finalmente, la electro-reducción de los iones de Pt se realizará por la aplicación de un potencial determinado durante un tiempo constante. (Figura 4.1-11, síntesis electroquímica).



**Figura 4.1** Representación esquemática de la preparación de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM hidroxilados (PAMA G4-OH). I involucra la síntesis por medio de reducción química. II muestra el procedimiento usado para electro-reducir iones de Pt dentro de PAMAM G4-OH confinados sobre superficies de carbón vítreo.

### 4.1.2 Experimental

Los electrodos de carbón vítreo (BAS, área geométrica = 0.07 cm<sup>2</sup>) usados para inmovilizar PAMAM G4-0H fueron pulidos con alumina (0.05 μm de tamaño de partícula) y enjuagados con abundante agua deionizada (ρ 18 MO.cm). Posteriormente, fueron sonicados en un baño ultrasónico por 10 minutos. Finalmente, se limpiaron con etanol (J.T. Baker) y se secaron bajo atmósfera de Nitrógeno (99.999% de Infra). Posteriormente se trataron electroquímicamente por polarización cíclica en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M antes de su modificación (Metodología expuesta en el capítulo 2, sección 2.2).

Los dendrímeros hidroxilados disponibles comercialmente en metanol al 10% en peso (Aldrich) y usados sin purificación adicional, fueron confinados sobre la superficie del electrodo mediante barridos de potencial en una disolución de NaF 0.1M + PAMAM G4-0H 60 IJM (Los detalles del procedimiento fueron presentados en el capítulo 2, sección 2.2). La celda electroquímica usa un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl) y un alambre de Pt como contraelectrodo.

Subsecuentemente, los electrodos modificados con PAMAM G4-0H fueron inmersos en una solución acuosa de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 6mM (Strem Chemicals) por 48 h con agitación constante, con el propósito de promover la entrada de los iones de Pt en la estructura interna del dendrímero. Transcurrido el tiempo, los electrodos fueron enjuagados en 2 baños de agua deionizada en agitación a 350 y 150 rpm durante 30 s en cada uno, para eliminar el exceso de sal de Pt.

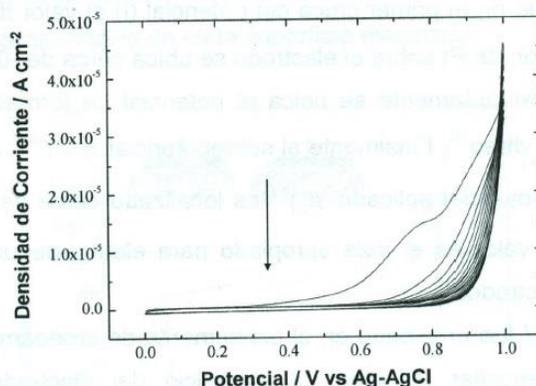
El proceso de electro-reducción del complejo, previamente formado, entre los iones de Pt y los grupos amino internos del polímero dendrítico 13 fue realizado por la técnica de cronoamperometría en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, por medio de la aplicación de un potencial constante por un tiempo determinado (un electrodo de referencia de Hg/HgSO<sub>4</sub> fue usado como referencia). Finalmente el electrodo fue caracterizado electroquímicamente en medio ácido por voltamperometría cíclica. Un electrodo de carbón vítreo sin PAMAM G4-0H fue usado como control.

### 4.1.3 Resultados y discusión

#### 4.1.3.1 Inmovilización de PAMAM G4-OH sobre electrodos de carbón vítreo

El confinamiento de las moléculas dendríticas sobre la superficie de carbón vítreo se realizó siguiendo procedimientos publicados 14-15 y brevemente descritos en la sección 2.2 del capítulo 2. Los voltamperogramas cíclicos de dicho proceso de inmovilización son presentados en la Figura 4.2, donde se observa una señal a aproximadamente 0.6V que decrementa gradualmente conforme se incrementa el número de ciclos, lo que sugiere el anclaje, mediante ataque nucleofílico, de los grupos hidroxilo terminales del polímero hiper-ramificado sobre la superficie oxidada de carbón<sup>14</sup>.

El posible mecanismo de reacción acerca de la inmovilización de los dendrímeros sobre la superficie de carbón fue discutido en la Figura 2.23 de la sección 2.2.



**Figura 4.2** Perfiles voltamperométricos consecutivos obtenidos usando NaF 0.1M + PAMAM G4-OH 60  $\mu$ M a 10  $\text{mV s}^{-1}$ .

#### **4.1.3.2 Electro-reducción y caracterización de iones de Pt dentro de PAMAM G4-0H Una vez modificado el electrodo de carbón vítreo con PAMAM G4-0H, los electrodos se mantuvieron por 48 h en K<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub> 6 mM.**

El proceso de electro-reducción de los iones de Pt dentro de PAMAM G4-0H fue llevado a cabo en medio ácido por cronoamperometría. El valor de potencial aplicado durante el experimento fue determinado a partir de un experimento control de voltamperometría cíclica, en el cual se preparó un electro-depósito masivo de Pt sobre un electrodo de carbón vítreo sin modificar. Este resultado se muestra en la Figura 4.3.

Una señal sutil puede ser observada en el barrido en sentido catódico ubicada entre -0.1 y -0.3V en 4.5-11. Este comportamiento puede ser asociado a la electro-reducción de los iones de Pt complejados dentro de los dendrímeros confinados sobre el electrodo de carbón vítreo. Este valor de potencial es sumamente cercano al que se determina para la electro-deposición de Pt masivo sobre el carbón vítreo desnudo. Qian y colaboradores 20 reportan un valor de -0.2V para la electro-deposición de Pt de una disolución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 1 mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M sobre superficies de vidrio conductor modificado con poli-electrolitos.

Por lo tanto un valor de -0.3 V vs ENH fue elegido para llevar a cabo experimentos de cronoamperometría para reducir los iones de Pt complejados en el interior del dendrímero por 30 s. La elección de este tiempo también fue resultado de varias pruebas, considerando 30 s el tiempo óptimo.

La presencia de Pt metálico sobre la superficie de los electrodos modificados con PAMAM G4-0H fue confirmada por voltamperometría cíclica en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M presentado en la Figura 4.6-A, donde también se compara la respuesta electroquímica de carbón vítreo modificado con PAMAM G4-0H sin Pt y un electrodo desnudo. La Figura 4.6-B corresponde a un amplificación de los voltamperogramas 11 y 111 de 4.6-A.

#### **4.1.3.3 Comparación del comportamiento electroquímico de carbón vítreo modificado con PAMAM G4-0H y sin modificar en presencia de Pt<sup>2+</sup>**

Por otro lado, una comparación de la respuesta voltamperométrica de carbón vítreo modificado con PAMAM G4-0H y uno sin modificar fue realizada. Para este propósito, ambos electrodos fueron inmersos por 48 h en la solución acuosa de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 6mM (Etapa 1). Después del enjuague con abundante agua (Etapa 2), fue completada la electro-reducción por cronoamperometría en medio ácido (Etapa 3), seguida por la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica en el mismo medio.

Cabe destacar que el propósito de esta prueba es verificar si la adsorción de iones de Pt sobre la superficie oxidada de carbón vítreo desnudo es posible, como una manera de descartar o pensar en la posibilidad de estar formando las partículas de Pt sobre la superficie del sustrato y no, dentro del dendrímero. La Figura 4.7-A esquematiza el procedimiento experimental y 4.7-B la caracterización electroquímica de ambas superficies en medio ácido.

#### **4.1.4 Conclusiones preliminares**

En resumen, los resultados experimentales indican que las nanopartículas encapsuladas en el dendrímero y preparadas por electro-reducción del Pt se desempeñan mejor en la reducción de oxígeno que aquellos preparados por reducción química. Este efecto podría ser atribuido a un mejor control en la síntesis, y la ausencia de impurezas en el material electro-catalítico como sales o restos de agentes químicos reductores. Aunado a una mayor cantidad de Pt encapsulado que se traduce en un incremento en la densidad de corriente de intercambio.

Por otro lado, se confirmó el efecto de protección proporcionado por los polímeros hiper-ramificados a las nanopartículas de Pt preparadas por electro-reducción en medio ácido.

En cuanto a la estimación del tamaño de partícula, carácter metálico y carga de Pt en la superficie del electrodo es necesario realizar una caracterización fisicoquímica del material confinado sobre el carbón vítreo, que podría incluir el uso de técnicas como difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.