

INFORME de PERSONAL DE APOYO

PERÍODO 2014 - 2015

Dra. MARTA M.E. DUARTE

1.	DATOS PERSONALES	2
2.	OTROS DATOS	2
3.	PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA	2
4.	DIRECTOR	2
5.	LUGAR DE TRABAJO	2
6.	INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA LA TAREA DOCENTE	3
7.	EXPOSICIÓN SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO	3
8.	OTRAS ACTIVIDADES	
8.1.	PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.	5
8.2.	ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS	5
9.	TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO	5
10.	OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES	5
11.	FOTOCOPIAS DE LOS TRABAJOS REALIZADOS	6



INFORME PERIODO..2013 -2014.

1. APELLIDO....DUARTE.....

Nombre(s)...MARTA MARIA ELENA

Título(s)....Ing. Química - Dra. en Química.....Dirección Electrónica...mduarte@criba.edu.ar

2. OTROS DATOS

INGRESO: Categoría. Asistente.....Mes..abril.....Año...1981...

ACTUAL: Categoría..Principal.....Mes.diciembre.....Año..1996....

3. PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA

a) Estudio de catalizadores nanoestructurados para la conversión directa de metanol en celdas de combustible

b) Desarrollo de catalizadores nanoestructurados para la oxidación de alcoholes en celdas de combustible.

4. DIRECTOR

Apellido y Nombre (s)..Dra. Verónica Bucalá

Cargo Institución. Investigadora Principal CONICET y Prof. Asoc. UNSur

Dirección: Calle..Av. Alem.....N° .1253....Ciudad Bahía Blanca

C. P...8000..Prov. .Bs. As. ..Tel. (0291) 4595101 Dirección Electrónica . vbucala@plapiqui.edu.ar..

5. LUGAR DE TRABAJO

Institución.. Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión.....

Dependencia... Universidad Nacional del Sur, Depto. Ing. Química.....

Dirección: Calle... Av. Alem..... N °...1253.....

Ciudad..Bahía Blanca.....C. P...8000..Prov..Bs.As.....Tel..(0291) 4595101

6. INSTITUCION DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS

Nombre...UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR.....

Dependencia...Depto. Ing. Química.....

Dirección: Calle....Av. Alem.....Nº..1253.....

Ciudad...Bahía blanca.....C. P...8000....Prov...Bs. As.....Tel...(0291)4595101.....

Cargo que ocupa..Profesor asociado dedicación exclusiva

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO

Se concluyeron dos trabajos basados en el empleo de óxidos como promotores de las reacciones de oxidación de alcoholes, que se habían iniciado en el período anterior

Nanopartículas de Pt-NiO soportadas sobre carbón para la oxidación de etanol en medio ácido (V. Comignani, J. M. Sieben, M.E. Brigante, M. M.E. Duarte).

Se estudió la influencia del óxido de níquel como co-catalizador de platino para la electro-oxidación de etanol en el rango de temperaturas de 23 a 60 °C. Para la preparación del catalizador, el NiO y carbón grafitizado Vulcan XC72R se suspendió en etilenglicol y se agregó una solución acuosa de H₂PtCl₆ para dar el contenido deseado de platino. La mezcla homogeneizada por ultrasonido, se alcalinizó y se calentó por microondas durante 90 s. La suspensión resultante se enfrió y se filtró, y el residuo sólido se secó a 60°C. Para su uso, los catalizadores fueron depositados en forma de tinta (20 µL de una dispersión con concentración 1 mg catalizador/mL solución) sobre carbono vítreo (GC). La actividad catalítica se midió en soluciones acuosas 1 M EtOH + 0,5 M H₂SO₄ por voltametría cíclica (VC) y por ensayos cronoamperométricos (CA). La morfología superficial de los catalizadores, el tamaño y distribución de tamaño de partículas fueron analizados por microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la estructura cristalina de los depósitos fue caracterizada por difracción de rayos X (XRD). La composición de los catalizadores se analizó por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) y se utilizó espectroscopia de absorción atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) para determinar la masa de los distintos metales. Se obtuvieron nanopartículas de platino con tamaños entre 3 y 5 nm. El contenido (atómico) de platino y de níquel en la mezcla fue 81:19 y 65:35, y el contenido de Pt en carbón fue de 20% en peso. Se halló que la actividad electrocatalítica de los sistemas Pt-NiO/C aumentan con el contenido de NiO en todo el rango de temperaturas estudiados. Comparando con el Pt/C obtenido en las mismas condiciones, las corrientes para el catalizador con mayor contenido de NiO aumentaron entre dos y tres veces. Esta actividad puede atribuirse a que el NiO facilita la oxidación de intermediarios adsorbidos durante la reacción de oxidación de etanol (CO y CH₃CHO), la activación de enlaces C-H y O-H vía especies oxigenadas adsorbidas sobre el mismo óxido, y a cambios en la densidad de estados cerca del nivel de Fermi en los átomos de Pt superficiales.

Síntesis de catalizadores de PtSn nanoestructurados soportados sobre partículas de TiO₂ y TiO₂ dopado con Ce para la electrooxidación de etanol (A.E. Alvarez, N. Gravina, J.M. Sieben, P. Messina, M.M.E. Duarte)

En este caso el óxido fue TiO₂ y TiO₂-Ce, el cuál fue suministrado por otro grupo de investigación. En este caso los catalizadores fueron mezclas bimetálicas de PtSn, sintetizadas por un método similar al descrito anteriormente. Los materiales fueron evaluados de la misma manera. Los óxidos de TiO-Ce tenían concentraciones de cerio entre 0,7 y 11% en peso. La mezcla PtSn se mantuvo aproximadamente constante con 88-90% en peso de Pt y 12-10% de Sn, con tamaños de partícula entre 3 y 4 nm. Se halló que el dopado con Ce prácticamente no influye en la composición del catalizador, pero causa una disminución del área específica del bimetálico Pt-Sn con la

mayor concentración de Ce. Además los ensayos electroquímicos indican que la incorporación de Ce al TiO_2 disminuye la actividad electrocatalítica de los sistemas $\text{PtSn/TiO}_2\text{-Ce}(x)$ con respecto al sistema PtSn/TiO_2 para la oxidación de etanol en medio ácido. Este último sistema presenta un comportamiento interesante en términos de potencial inicial, actividad másica ($\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$) y tolerancia al envenenamiento. El deterioro del comportamiento con el agregado de Ce pueden explicarse porque este elemento produce modificaciones locales electrónicas y estructurales en la red cristalina del TiO_2 . Esto a su vez causa una reducción de la cristalinidad, la conductividad superficial y la cantidad de especies $-\text{OH}$ adsorbidas en la superficie de los óxidos dopados. Además, es posible que las modificaciones electrónicas y estructurales puedan llevar a una mayor aglomeración de las partículas de catalizador, con la consiguiente reducción de los sitios activos de Pt disponibles para la reacción de oxidación de etanol.

EVALUACIÓN DE ALGUNOS ASPECTOS RELACIONADOS CON LAS BATERÍAS DE LITIO.

Como consecuencia de una consulta sobre la posibilidad de efectuar desarrollos en el ámbito local referidos a baterías de ión litio (BIL). Un estudio comparativo con diferentes baterías de plomo muestra que las BIL presentan la mayor densidad de energía (kWh/kg), vida útil en número de ciclos de carga-descarga (> 1000 ciclos), autodescarga aceptable y amplio rango de temperaturas de operación. Los principales problemas en las baterías actuales son alto costo ($> 500\text{u}\$/\text{kwh}$) y la necesidad de un sistema de protección para evitar la “fuga térmica” que se produce cuando el calor generado por reacciones del electrolito o cortocircuitos supera la capacidad de disipación térmica. Con vista a la iniciación de un proyecto multidisciplinario, se examinó las necesidades detectadas dentro del campo actual de investigación en baterías de litio. Cuestiones de costo y seguridad marcan las actuales tendencias en investigación: i) uso de electrolitos sólidos conductores a temperatura ambiente con conductividades iónicas entre 10^{-3} y 1 mS cm^{-1} (tipo $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ y sus derivados sulfurados) y bajas energías de activación. Estos materiales apuntan a reducir los riesgos de incendio y explosiones asociados a electrolitos orgánicos líquidos. ii) Mejoras en la eficiencia del cátodo, ya sea a través de desarrollos de nuevos materiales o mejor aprovechamiento de los existentes, y empleo de materiales de menor costo. iii) Nuevas estrategias de manufactura de los electrodos que en las baterías actuales son prácticamente bidimensionales para tener altas velocidades de carga y descarga. Las nuevas tendencias apuntan al desarrollo de estructuras tridimensionales, principalmente para microbaterías. iv) Reciclado de los componentes de las baterías. Los procesos existentes se basan en una combinación de procedimientos físicos y químicos, que involucran procesos térmicos e hidrometalúrgicos, y necesitan mejoras en su eficiencia y reducción del costo de los materiales reciclados.

a) 8. OTRAS ACTIVIDADES

8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

1. Carbon supported Pt-NiO nanoparticles for ethanol electro-oxidation in acid media, V. Comignani, J.M.I Sieben, M.E. Brigante, M.M.E. Duarte, Journal of Power Sources 278 (2015) 119-127
2. CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES SAM-CONAMET /IBEROMAT/MATERIA2014, SANTA FE, ARGENTINA – 21–24 OCTUBRE, 2014- Catalizadores Cu@Pt-Ru y Cu@Pt-Pd con estructura coreshell para la electro-oxidación de alcoholes, A. Alvarez, V. Comignani, J. M. Sieben, M. Duarte, trabajo completo en formato digital
3. CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES SAM-CONAMET /IBEROMAT/MATERIA2014, SANTA FE, ARGENTINA – 21–24 OCTUBRE, 2014 - Catalizadores Cu@Pt-Ru para la electro-oxidación de alcoholes. Influencia del sustrato carbonoso, V. Comignani, A. Alvarez, J. M. Sieben, M. Bruno, M. Duarte, trabajo completo en formato digital
4. XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Buenos Aires, 12 al 15 de abril de 2015 - Influencia del sustrato carbonoso en la preparación de catalizadores Cu@Pt-Ru para la electro-oxidación de alcoholes, Vanina Comignani, Andrea Alvarez, Juan Manuel Sieben, Mariano Bruno, Marta M.E. Duarte.
5. XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Buenos Aires, 12 al 15 de abril de 2015 - Síntesis, caracterización y actividad catalítica de catalizadores Cu@Pt-Ru y Cu@Pt-Pd con estructura core-shell, Vanina Comignani, Andrea Alvarez, Juan Manuel Sieben, Marta M.E. Duarte.

9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

2014- Dictado de la asignatura “Laboratorio de Procesos Químicos” en el segundo cuatrimestre.

2015- Dictado de la asignatura “Laboratorio de Procesos Químicos” en el primer cuatrimestre.

2015- Dictado del curso de posgrado “Métodos Electroquímicos para el Estudio de Reacciones y Superficies”, junio – agosto 2015

10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.

- ◆ Codirección del Dr. Juan Manuel Sieben, investigador del CONICET. Tema: Estudio de nuevos catalizadores nanoestructurados para la conversión directa de metanol
- ◆ Dirección de la Ing. Química Vanina Comignani, beneficiaria de una beca del CONICET desde 1/4/2013. Tema: Catalizadores nanoestructurados con bajo contenido de platino para la oxidación de metanol y etanol.
- ◆ Vice- Decana del Departamento de Química e Ing. Química, Universidad Nacional del Sur, por el período 2015

Bahía Blanca, 31 de agosto de 2015