

# INFORME CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO

**PERÍODO 2011 - 2012**

**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.	6
8.2.	ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS	6
9.	TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO	6
10.	OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES	6
11.	FOTOCOPIAS DE LOS TRABAJOS REALIZADOS	7



## INFORME PERIODO..2011 -2012..

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

4. DIRECTOR

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

Cargo Institución. Directora del Departamento de Ingeniería Química, Investigadora Independiente 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 De-

## 7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO (Debe exponerse la actividad desarrollada, técnicas empleadas, métodos, etc. en dos carillas como máximo, en letra arial 12, a simple espacio)

## 7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO

Se desarrolló un método óptico para evaluar en forma rápida la actividad de diversos electrocatalizadores para la oxidación de metanol (MeOH), etanol (EtOH) y etilenglicol (EG). La electro-oxidación de estas especies, que tienen interés en el desarrollo de pilas de combustible de baja temperatura para sistemas portátiles, presenta aspectos comunes y requiere un material que catalice la adsorción disociativa de la molécula y una abundancia de especies -OH para facilitar la oxidación completa a CO<sub>2</sub>. El sistema Pt-Ru es el catalizador clásico, pero su actividad debería mejorarse, además de reducirse la cantidad total de metal necesaria dado su alto costo y escasez. Por ese motivo, la combinación con otros metales de menor costo, parece ser el siguiente paso en el desarrollo de catalizadores eficientes y selectivos.

Se utilizaron catalizadores bi y trimetálicos obtenidos por métodos diferentes:

- Método A: por formación de gradientes de composición de varios iones metálicos (compuestos de Pt, Pd, Ru, Co o Ni) en un gel de agarosa y reducción electroquímica sobre un sustrato conductor [1]. Se preparó agarosa 1 % disolviéndola con calentamiento en una solución 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Luego, se colocó en moldes cuadrados sobre el sustrato conductor y se dejó enfriar. Una vez que el gel de agarosa solidificó, en las esquinas se inyectaron soluciones conteniendo las sales de los metales que se pretendían depositar (concentración 50 mM), y se las dejó difundir durante 24 hs. La mayoría de los ensayos buscaron generar gradientes de concentración de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, RuCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub> y NiSO<sub>4</sub> o CoSO<sub>4</sub>. Luego el sustrato con el gel se utilizó como electrodo de trabajo en una celda electroquímica de tres electrodos en una solución 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se aplicó una onda cuadrada potencioestática (frecuencia 5 ciclos/s, duración 10 min) entre potenciales que variaron según los metales presentes en el gel.

- Método B: por reducción de iones metálicos a partir de soluciones de sus precursores (CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>), y posterior deposición de Pt y Ru por desplazamiento redox usando soluciones de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y RuCl<sub>3</sub>; se utilizó Vulcan XC-72R como soporte. La mezcla resultante fue filtrada, suspendida en isopropanol con emulsión de Nafion® (5 % p/p), y aplicada sobre un sustrato conductor. La composición se determinó por EDX y el contenido de metales se analizó por Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma (ICP-AES) previa disolución de los metales en agua regia.

- Método C: Sobre una placa de grafito se depositaron películas de Cu, Co o Ni, y posteriormente por reacción con soluciones de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> o H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>+ RuCl<sub>3</sub>, se prepararon puntos discretos con diferentes concentraciones de los metales nobles.

Para el monitoreo de las diferencias locales de la actividad de los catalizadores se utilizó quinina, una molécula que exhibe intensa fluorescencia de color azul a valores de pH por debajo de 5. El electrodo de trabajo se colocó en la base de una celda de PTFE de tres electrodos y se iluminó desde arriba con una fuente de luz UV. Se usaron soluciones de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM quinina + 1 M alcohol (MeOH, EtOH o EG) de pH 7. A partir de 0,0 V, se aplicaron escalones de potencial entre el potencial de reposo y potenciales variables durante 50 o 100 s, y la superficie del electrodo se monitoreó con una cámara digital, adqui-

riéndose una imagen al terminar el escalón. Las imágenes obtenidas fueron procesadas utilizando el programa ImageJ [2], para lo cual se restó la imagen correspondiente al blanco, obtenido a 0 V o a circuito abierto, se transformó en imagen en tonos de grises y se invirtió la intensidad para aumentar el contraste. En principio, el examen fue cualitativo y comparativo, pero es posible cuantificar la intensidad de la fluorescencia a través de la asignación de valores a los píxeles de la imagen ya procesada.

Por el empleo del método A se obtuvieron principalmente mezclas Pt-Pd y Pt-Ru. Las Fig. 1(a) y (b) muestra micrografías SEM de los depósitos obtenidos sobre diferentes sustratos. Se observa que el tamaño y la morfología de las partículas cambian al modificarse el sustrato. El níquel y el cobalto se reducen a potenciales mucho más negativos que los metales nobles, y la reacción de electrodeposición ocurre con fuerte desprendimiento de hidrógeno y como consecuencia estos metales se depositan en muy baja concentración o no se depositan. Las mezclas Pt-Pd con proporciones cercanas al 50 % at. son muy eficientes para la oxidación de etanol, algo menos para el etilenglicol y poco activas para metanol, mientras que las mezclas bimetálicas Pt-Ru (Ru entre 13 y 22 % at.) presentan actividad catalítica en la oxidación de los tres alcoholes, aún a bajos potenciales.

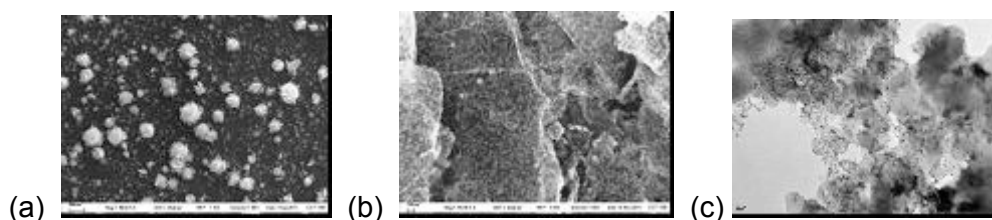
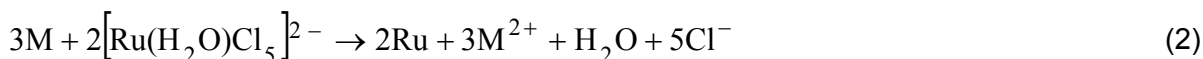


Fig. 1: micrografía SEM de (a) depósito de Pt-Pd obtenido sobre ITO X 60000; (b) depósito de Pt-Ru obtenido sobre grafito X 50000; (c) Micrografía TEM de un catalizador Sn(2), magnificación X400000.

Los catalizadores obtenidos por el método B, al ser analizados, mostraron muy bajo contenido de platino. En la Fig. 1(c) se muestra la imagen obtenida con un microscopio de transmisión de uno de estos catalizadores observándose que el tamaño de partícula está en el orden de los nanómetros.

La Tabla I muestra la composición de estos catalizadores determinada por EDX y por análisis ICP-AES, viéndose que la concentración de platino es muy baja, en tanto que el Ru es el metal predominante. Estos resultados son llamativos, dado que en el proceso de preparación los iones de ambos metales estaban presentes en la misma solución. Las reacciones que ocurrirían entre el metal M (que puede ser Cu, Sn, Ni o Co) con los complejos de platino y de rutenio serían del tipo



Los resultados indicarían que la reacción de desplazamiento redox del metal menos noble por el rutenio es más rápida que la misma reacción con el platino. Si bien se postula que la velocidad de estas reacciones depende de la diferencia entre los potenciales estándar de los procesos anódicos y catódicos (por ejemplo  $E_{PtCl_6^{2-}/Pt} - E_{Mn^{+}/M}$ ) [3], es probable que la existencia de una película de óxido sobre la superficie del metal menos noble, que imparte características de pasividad al mismo, influya sobre la velocidad del proceso. Es un fenómeno bien conocido que el óxido de níquel es sumamente estable y su ruptura, necesaria para lograr la disolución del ánodo metálico en el proceso de níquelado, requiere la presencia de iones cloruros. También puede influir la naturaleza de la especie disuelta de cada metal noble, es decir que la reacción con el ion cloroplatinato sea más lenta que con el complejo cloro-acuo de rutenio. En general se acepta que la reacción (1) o (2) termina cuando toda la superficie del metal M está cubierta por Pt y/o Ru, pero no ocurre de manera homogénea [4], dependiendo del espesor del depósito o del tamaño de la partícula inicial, dado que pueden quedar cavidades que demoren más tiempo en quedar protegidas por el metal noble.

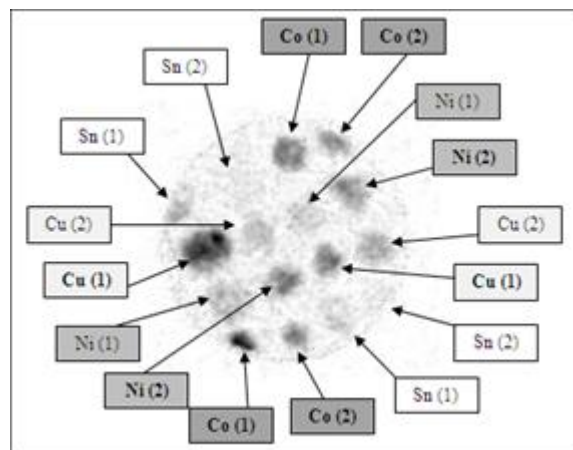
Para clarificar algunos aspectos, se prepararon los catalizadores de tipo C, donde el metal menos noble se depositó sobre grafito formando una película continua. En este caso se colocaron gotas de 20 microlitros de soluciones con distintas relaciones [Pt]/[Ru], durante un tiempo determinado, para obtener mezclas Pt-Ru-Cu, Pt-Ru-Ni o Pt-Ru-Co. Se halló que, si bien la concentración final dependía del espesor del film inicial, en el caso de los electrodos de Cu y Co, las concentraciones de Pt y Ru medidas guardaban proporción con las concentraciones respectivas en solución. En el caso del níquel, se determinaron cantidades mucho más bajas de los metales nobles, con predominio del rutenio. Dado que la reacción de desplazamiento redox está limitada por el área accesible del metal M, es probable que en los catalizadores tipo B

el proceso esté influenciado por el tamaño de las partículas, y la alta relación área por unidad de masa, resultando en una mayor cantidad de Pt y/o Ru en el depósito final.

		1	2
Sn	Ru	64.30	68.20
	Sn	34.42	30.60
	Pt	1.28	1.19
Cu	Ru	49.75	55.82
	Cu	47.15	41.44
	Pt	3.10	2.75
Ni	Ru	55.75	43.94
	Ni	42.50	55.34
	Pt	1.75	0.72
Co	Ru	46.63	69.18
	Co	52.56	29.81
	Pt	0.81	1.01



(a)



(b)

Fig. 2: Imagen (a) fluorescente y (b) procesada de los catalizadores preparados por el método B para la oxidación de etanol a 0,5 V (vs Ag/AgCl)..

La Fig. 2 muestra la imagen digital (a) y la imagen procesada (b) correspondiente a la fluorescencia generada en los catalizadores tipo B para la oxidación de etanol, y la secuencia de imagen fluorescente que se observa al variar el potencial del electrodo (c). Comparando los potenciales a partir de los cuales se detecta fluorescencia, los sistemas que contienen Sn presentan mayor actividad para la electro-oxidación de metanol, en tanto que los basados en cobalto aparecen como más eficientes para la oxidación de etanol y etilenglicol. El sistema Cu(1) aparece muy activo para los tres alcoholes, aunque en mayor medida para el etanol.

Para obtener resultados reproducibles en los ensayos de fluorescencia con los catalizadores de tipo B, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador, el sustrato conductor sobre el que se aplicó el mismo y la duración del escalón de potencial al cabo del cual se obtenía la imagen. Se encontró que la reproducibilidad es afectada por la duración del escalón; si las corrientes son bajas aumenta la intensidad de la fluorescencia al extender el ensayo, pero a potenciales más altos y tiempos más largos se observan movimientos de la solución que dan lugar a un corrimiento de la fluorescencia. El uso de sustratos tridimensionales (como telas de grafito o papel de carbón) da lugar a una señal de intensidad reducida, probablemente por pérdida de la suspensión de carbón entre las fibras de grafito.

Finalmente, los catalizadores tipo B fueron comparados con un catalizador comercial (Aldrich, 20 % p/p Pt, 10 % p/p Ru, soportado sobre carbón grafitizado). Una suspensión acuosa preparada de manera similar a los catalizadores tipo B, se aplicó sobre una placa de grafito, y se sometió al ensayo de fluorescencia para la oxidación de metanol y etanol. En la Tabla II se comparan los valores de intensidad de fluorescencia, obtenidos luego de procesar las imágenes y analizar el valor de los píxeles. Los valores más bajos corresponden a la mayor intensidad, y a su vez correspondería a la mayor corriente obtenida al potencial indicado. Los resultados indican que el catalizador comercial y el catalizador Cu(1) son comparables en la oxidación de MeOH y EtOH, pero con la diferencia de que la cantidad de platino es mucho menor en el último sistema indicado. Los valores mostrados en la tabla no deben tomarse como indicadores exactos, porque hay factores que influyen en la imagen que no se controlaron, como la distancia de la superficie líquida, la incidencia de la iluminación, la carga de catalizador por unidad de superficie, etc.

Tabla II. Valores de intensidad de fluorescencia determinados a 0.5 V

	MeOH	EtOH	EG
Cu(1)	36	26	70
Ni(2)	140	121	166
Co(1)	83	59	131
Sn(1)	196	139	135
20 % Pt -10 % Ru	39	42	--

## 8. OTRAS ACTIVIDADES

### 8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

1. Methanol, ethanol and ethylene glycol electro-oxidation at Pt and Pt-Ru catalysts electrodeposited over oxidized carbon nanotubes, J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 9941-9947, ISSN 0360-3199.

### 9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

- 2010- Dictado de la asignatura "Laboratorio de Procesos Químicos" en el segundo cuatrimestre.  
2011- Dictado de la asignatura "Tecnología de los Procesos Electroquímicos" en el primer cuatrimestre

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

- ◆ Codirección del Dr. Juan Manuel Sieben, investigador asistente del CONICET. Tema: Estudio de nuevos catalizadores nanoestructurados para la conversión directa de metanol
- ◆ Dirección de Vanina Comignani, por una Beca de Introducción a la Investigación para Alumnos Avanzados de la Universidad Nacional del Sur, tema "Electrocatalizadores para celdas de combustible basadas en alcoholes".
- ◆ Participación en el proyecto de Extensión financiado por la UNS "Remoción de arsénico de agua para consumo humano en la zona de Bahía Blanca", año 2012

Bahía Blanca, 31 de agosto de 2012

---

[<sup>1</sup>] S. Jayaraman y A. C. Hillier, J. Comb. Chem. 6 (2004) 27-31

[<sup>2</sup>] ImageJ, Internet site address: <http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>, último acceso 22/8/2011

[<sup>3</sup>] Papadimitriou S., A. Tegou, E. Pavlidou, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, Electrochimica Acta 53 (2008) 6559–6567

[<sup>4</sup>] Papadimitriou S., S. Armyanov, E. Valova, A. Hubin, O. Steenhaut, E. Pavlidou, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 5217–5223