

# **SÍNTESIS POR SONOQUÍMICA DE CATALIZADORES TERNARIOS PdAgPt Y SU COMPARACIÓN CON UN SISTEMA BINARIO PdAg**

A. Godinez-García, Adriana Olvera-Morales, L.M. Avilés-Arellano, y J.F. Pérez-Robles\*

CINVESTAV-IPN Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No.2000 Frac. Real de  
Juriquilla Querétaro, Qro. C.P. 76230

\*Tel (442)211-9917, Fax (442)211-9938, E-mail: [jperez@qro.cinvestav.mx](mailto:jperez@qro.cinvestav.mx)

## **RESUMEN**

Actualmente el estudio de las celdas de combustible es de gran importancia debido a sus diferentes aplicaciones tecnológicas, colocándolas como una excelente opción en la búsqueda de nuevas alternativas de energía. Hasta ahora, el platino es el material que mejores propiedades presenta para ser utilizado en las celdas de combustible, por su alta capacidad catalítica; con el inconveniente de que es susceptible a la contaminación por el CO que se genera durante el proceso, provocando un envenenamiento del catalizador y por consecuencia una disminución en la eficiencia de la celda.

Para tratar de disminuir el envenenamiento provocado por el CO, se estudian diferentes catalizadores, tales como rutenio, cobalto, plata, paladio, etc.

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores binarios paladio-plata y ternarios paladio-plata-platino, los cuales prometen tener una buena actividad catalítica sin el envenenamiento que presenta el platino. Los materiales fueron sintetizados mediante el método conocido como sonoquímica, ya que de esta manera se obtienen materiales con un tamaño de partícula nanométrico.

De acuerdo con los medidas electroquímicas, el catalizador ternario presenta una mejor respuesta que el binario; así como un corrimiento del voltaje; lo que indica un menor sobrepotencial.

## **1.- Introducción**

La promesa de una conversión de energía química a energía eléctrica directa y eficiente para el desarrollo de celdas de combustible es un área tecnológica que ha sido ampliamente estudiada. En años recientes, diferentes grupos de investigadores han trabajado intensamente en el desarrollo de un nuevo electrocatalizador; así como en las membranas poliméricas para celdas tipo PEM, considerando además la reducción de costos de los materiales [1-5]. Uno de los principales objetivos en esta línea de investigación es la síntesis y caracterización de nanocatalizadores, ya que se ha reportado que existe mayor área de contacto; así como el estudio de las mismas para su uso en diferentes tipos de celdas. En la actualidad se han desarrollado varios métodos de síntesis para la obtención de nanomateriales soportados y no soportados, con tamaños de partícula controlada.

La descarboxilación de clusters metálicos en medios orgánicos [6], la reducción de iones metálicos a partir de sus sales por borohidruros [7], método de polioles [8], aleado mecánico [9] y la síntesis asistida por sonoquímica [10]; son solo algunos de los métodos propuestos para la síntesis de nuevos materiales, resultando en varios casos materiales atractivos para su estudio electroquímico. En esta dirección, las reacciones asistidas por ultrasonido de alta intensidad han sido reportadas como un método efectivo y limpio para la síntesis de partículas nanoestructuradas con efectos quantum y para aplicaciones prácticas debido a que se modulan las propiedades magnéticas [11-12]. En algunas publicaciones [13-14], se describe como por cavitación acústica las burbujas de la superficie colapsan y producen energía química que genera la síntesis de nuevos tipos de nanopartículas metálicas y bimetalicas. En el presente trabajo y bajo este esquema, se sintetizaron por sonoquímica partículas bimetalicas y ternarios base paladio (Pd), su caracterización física y el estudio por voltamperometría cíclica (VC), con el fin de ver su posible uso como electrocatalizadores.

## **2.- Condiciones experimentales**

### **2.1 Síntesis de los catalizadores base Pd**

Se preparan dos diferentes electrocatalizadores base Pd el primero fue un catalizador con Pd en una relación 50:50 % en mol; el segundo fue un catalizador ternario PdAgPt, en

una relación de 50:45:5 % en mol respectivamente. Ambas muestras fueron sintetizadas utilizando como soporte el carbón Vulcan XC-72 (cabot). En todos los casos se utilizaron materiales Sigma-Aldrich. Para la síntesis de los materiales se utilizó una sonda ultrasónica de alta intensidad [15-16]

El electrocatalizador binario se preparó utilizando una solución precursora de nitrato de paladio hidratado con nitrato de plata, y 420 mg de carbón vulcan XC-72 en 60 ml etilenglicol-agua (al 50% de etilenglicol). El segundo material se preparo de manera similar, colocando el nitrato de plata, el nitrato de paladio y por ultimo el ácido hexacloroplatínico. En ambos casos el tiempo de reacción fue de 4 horas, irradiando la solución con una sonda ultrasónica de alta intensidad a 95% de su potencia (Sonics and materials, VC750, 20kHz, 13mm standard probe, Ti horn), en este caso el etilenglicol ayuda en la reducción de las sales. Después de unos minutos la solución presenta un color negro indicando la formación de las partículas de PdAg. La solución se centrifuga y el precipitado se lava con agua desionizada, se vuelve a repetir el procedimiento 4 veces, posteriormente se deja secar para luego ser llevado a un tratamiento a 400°C en atmósfera inerte, con el fin de eliminar los cloros residuales del material. Los materiales así obtenidos se guardaron en frascos perfectamente cerrados y en desecador hasta su caracterización.

## **2.2 Caracterización de los catalizadores**

La superficie de las partículas de electrocatalizador fue explorada con un microscopio electrónico de barrido (Phillips XL30ESEM operada a 30 kV). Mientras que la estructura de las partículas fue analizada por el método de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X RIGAKU, modelo Dmax2100, con tubo de Cobalto (Co) irradiando a una longitud de onda ( $\lambda$ )= 1.78899 Å, operado a 30kV y 16 mA. El barrido se realizó dentro del intervalo de 30° a 100°, con un tamaño de paso de 0.02°.

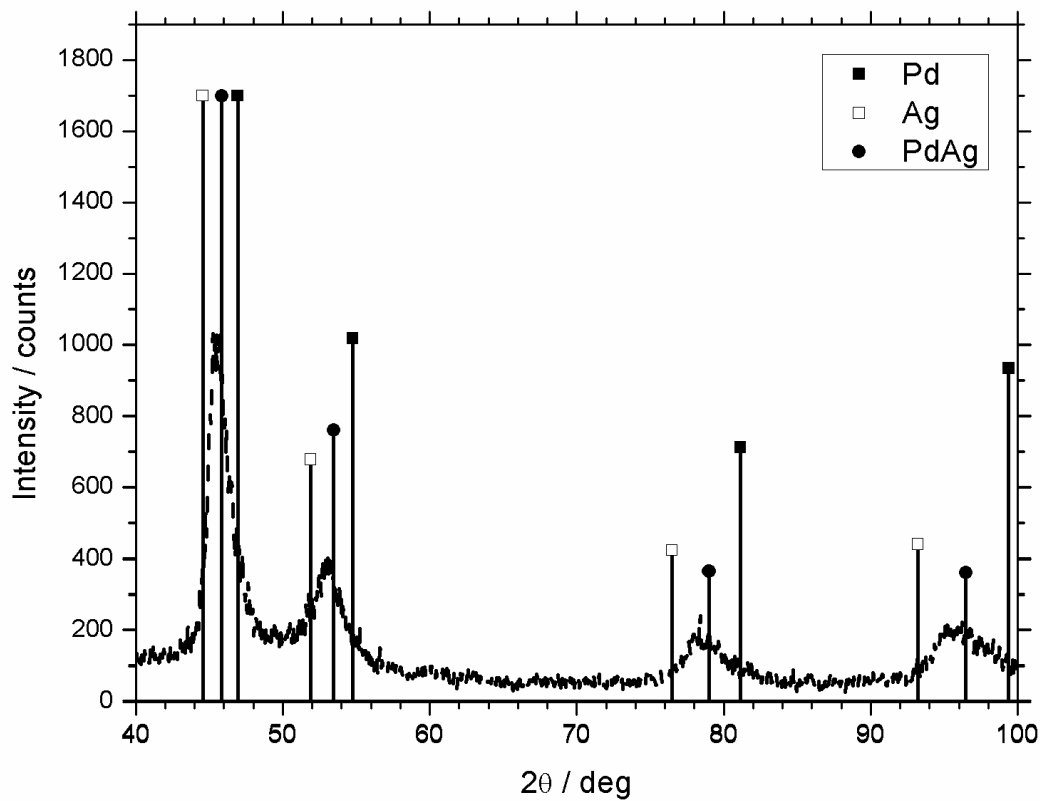
Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C y fueron realizados a presión atmosférica.

Para las pruebas del binario PdAg y el ternario PdAgPt, se utilizó una solución de ácido sulfúrico 0.5M, la cual fue desgasificada con N<sub>2</sub> para la activación del electrodo de trabajo

y posteriormente saturada con Oxígeno para las pruebas de RRO. La solución estaba contenida en una celda de doble compartimento, en el primer compartimento se encontraba el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar de platino, y en el segundo compartimento el electrodo de referencia,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  ( $E_{\text{MS}} = 0.68 \text{ V/ENH}$ ), el cual se encontraba conectado con el primero por un capilar Lugging de porcelana porosa. Todos los potenciales medidos tienen como referencia al electrodo normal de hidrógeno. Para las mediciones se utilizó un sistema Voltalab (Voltalab 80) con un potenciostato PGZ 402. Las mediciones de voltametría cíclica fueron realizadas para una película delgada de catalizador depositada sobre un electrodo de carbón Vítreo de  $0.196 \text{ cm}^2$  de área. El electrodo de trabajo de carbón vítreo fue preparado de acuerdo al método reportado por González-Huerta y Montero-Ocampo [17,18].

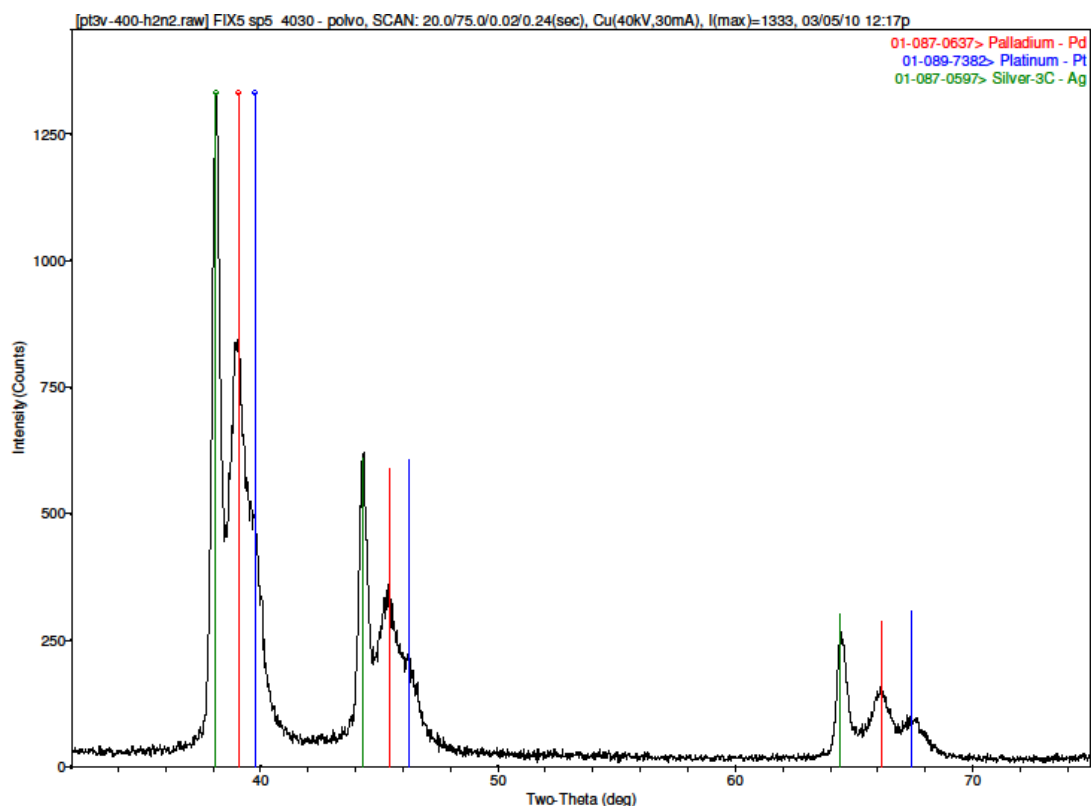
### **3.- Resultados y discusión**

La Figura 1 se muestra el difractograma de DRX de la muestra de PdAg/C donde se aprecian las señales características para Ag y Pd. Puede observarse que los picos para los compuestos metálicos se encuentran en una posición diferente con referencia al material sintetizado; esto debido a que el material no contiene los metales por separado, sino que estos se encuentran formando una aleación PdA, es decir un material bimetálico con una posición definida y única en DRX. Los catalizadores bimetálicos se asemejan a una estructura de fase única y el ancho de la banda presente en la región de barrido ángulo bajo, sugiere la presencia de nanocristales. Usando la ecuación de Deby-Scherrer, se obtuvieron tamaños de partícula de  $4.6 \text{ nm}$ .



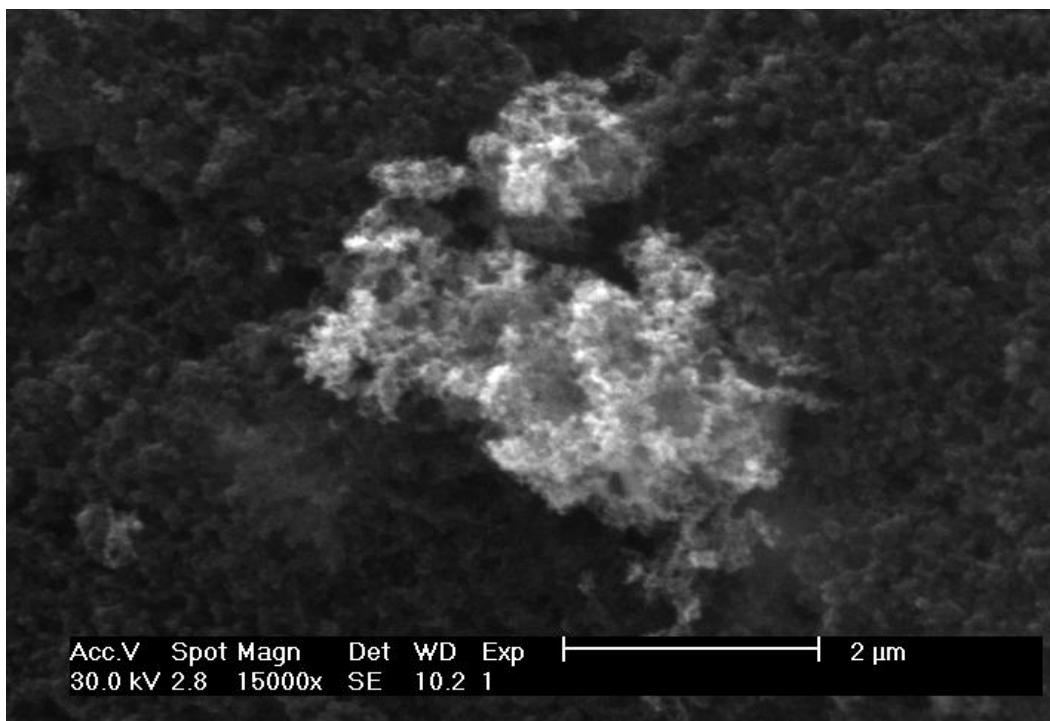
*Figura 1. Patrón de difracción XRD para el catalizador binario PdAg/C, sintetizado por sonoquímica. Los patrones característicos de los metales Pd y Ag están incluidos.*

Para el caso del catalizador ternario se observan las bandas para Ag metálica y las de Pd y Pt con una menor intensidad, tal como se aprecia en la figura 2. Las señales corridas a ángulo bajo, muestran que el material no está del todo cristalino, por lo que el material tendría que someterse quizá a una mayor temperatura de tratamiento.



*Figura 2. Patrón de difracción XRD para el catalizador ternario PdAgPt/C, obtenido por sonoquímica. Los patrones característicos de los metales Pd, Ag y Pt están incluidos.*

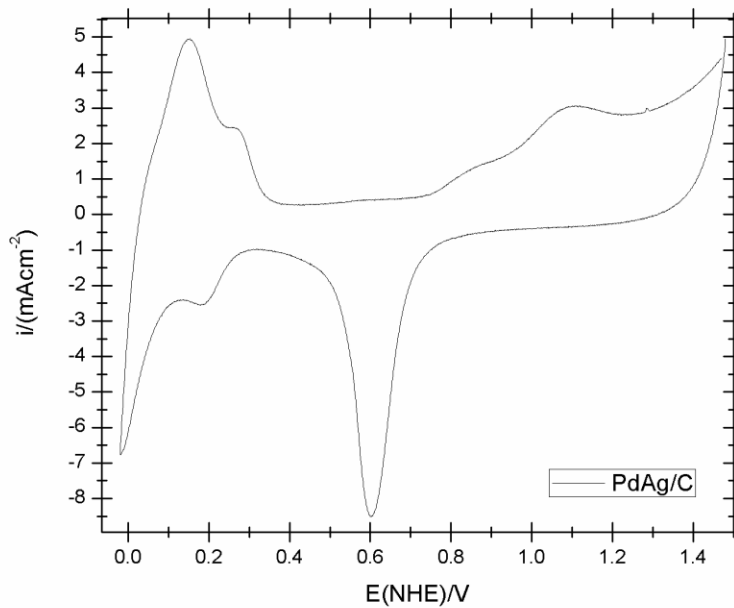
Se analizó el polvo de los catalizadores por medio de SEM, encontrándose que estos materiales se encuentran soportados de manera homogénea y formando cluster de diferentes tamaños, sobre la matriz de carbón vulcan tal como se observa en la figura 3a y 3b. La distribución homogénea de los materiales sobre la superficie es atribuida a los procesos complejos de cavitación que ocurren durante la síntesis. La composición promedio obtenida a partir del análisis elemental fue para el catalizador binario de 54:46 PdAg respectivamente; y para el sistema ternario fue de 11:40:7 PdAgPt respectivamente, lo que hace pensar que la mayor parte del material de paladio se perdió con las soluciones de lavado.



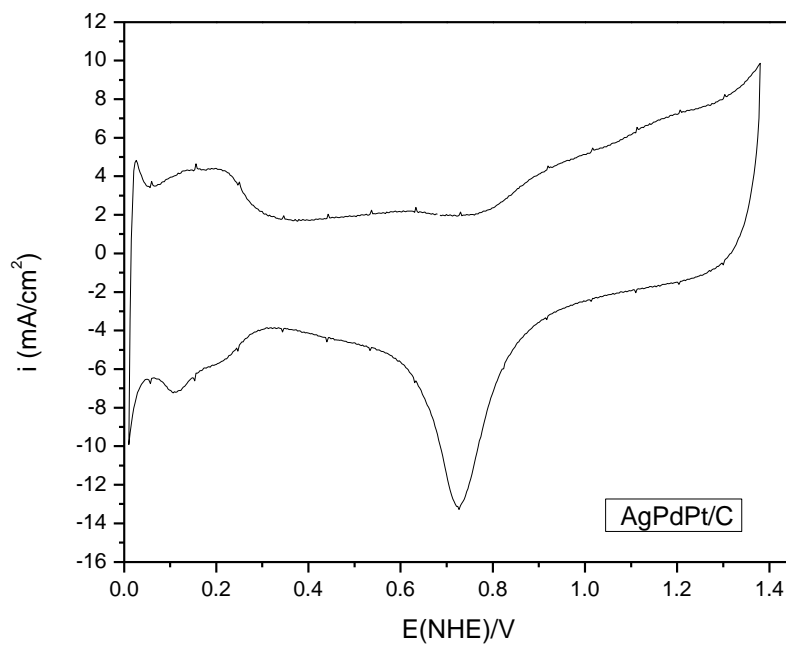
*Figura 3. Imagen SEM del material binario PdAg/C, obtenido por sonoquímica.*

La caracterización por volta-amperometría cíclica (VC) del electrodo de PdAg se realizó dentro de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>. En este experimento los electrodos de PdAg y PdAgPt sintetizado por sonoquímica fueron sometidos a 30 ciclos para su activación y eliminar posibles impurezas en su superficie. Se puede observar claramente en los volta-amperogramas de la figuras 4a y 4b los picos característicos de la adsorción y desadsorción de hidrogeno dentro del intervalo de 0 a 0.3V. Estos volta-amperogramas muestran una marcada diferencia en la corriente generada por el electrocatalizador PdAg y el ternario PdAgPt ; quizá debida a los tamaños de partícula que se tienen.

El análisis del barrido en la región catódica de ambos catalizadores muestra un aumento en el pico de la RRO en relación al reportado para Pd solo; además de una disminución del sobrepotencial necesario para llevar a cabo este proceso, de aproximadamente 30mV para el binario PdAg y de mayor magnitud para el ternario PdAgPt efectuada en el intervalo de 0.0 a 1.5 V/NHE. Lo que indica que la incorporación de Ag y Pt, ejercen un efecto sobre los sitios de adsorción del OH [19].



(a)



(b)

Figura 4. Voltamperometría cíclica para el sistema catalítico (a) PdAg/C y (b) PdAgPt/C en electrolito de  $H_2SO_4$  a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



#### 4.- Conclusiones

De acuerdo con los resultados hasta el momento obtenido, puede decirse que la síntesis asistida por sonoquímica, promete ser un buen camino para la obtención de nanomateriales para su uso como posibles catalizadores en celdas tipo PEM. La adición de Ag y/o Pt modula en gran medida las respuesta a la RRO en comparación con el Pd solo. Ya que ademas hay un menor sobrepotencial en el sistema ternario, quiza debido a la cantidad de sitios activos de la Ag y el Pt.

#### 5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto (Ref. 83247); así como al Q.A. Martín Hernandez por su apoyo para DRX y al Ing. Eleazar Urbina por su apoyo para SEM.

#### 6.- Referencias

- [1] S.K. Natarajan, J. Hamelin, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B210-B215
- [2] T. S. Olson, K. Chapman, P. Atanassov, *J. Power Sources*, 183 (2008)557-563.
- [3] S. Pylypenko, S. Mukherjee, T.S. Olson, P. Atanassov, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7875-7883.
- [4] A. Sarkar, M.A. Vadivel, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 12037-12043.
- [5] S.C. Zignani, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources*, 182 (2008) 83-90.
- [6] K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4981-4989.
- [7] G.B.Sergeev in *Nanochemistry, Elsevier, Ch.2*. New York (2006).
- [8] N.R.Elezovic, B.M. Babic, V.R. Radmilovic, Lj. M. Vracar, N.V. Krstajic, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2404-2409.
- [9] R.G. González-Huerta, A.R. Pierna and O. Solorza-Feria, *J. New Mat.Electrochem. Systems*, 11(2008) 63-67.
- [10] C. Yu, M. Yu, Ch. Li, X. Liu, J. Yang, P. Yang, J. Lin. *J. Sol. St. Chem.*, 182 (2009) 339-347.
- [11]S. Theerdhala, D. Alhat, S. Vitta, D. Bahadur, *J. Nanosc. Nanotech.*, 8 (2008) 4268-4272.

- [12]Y. Mastai, A. Gedanken. *Chem. Nanomaterials*, 1 (2004) 113-169.
- [13]K. S. Suslick, D. J. Flannigan, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 59 (2008) 659-683.
- [14]A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2004) 47-55.
- B. Ruiz Camacho, M. A. Valenzuela, R. G. González Huerta, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, (2010), en prensa.
- [15] KS Suslick, C. Seok-Burm, A.A. Cichowlas, M.W. Gristaff,, *nature*, 353 (1992) 414-416.
- [16] D.G. Shchukin, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3496-3506.
- [17] R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. PowerSources*, 153 (2006) 11–17.
- [18] Montero-Ocampo, J. Chavez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 8 (2005) 15–23.
- [19] V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem., B* 106 (2002) 11970-11979