

# SINTESIS Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE CATALIZADORES DE Pt-Co/C EN LA OXIDACIÓN DE ETANOL

*G. A. López-Martínez<sup>1\*</sup>, A. Calderón-Cárdenas<sup>1</sup>, W. H. Lizcano-Valbuena<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidad del Valle, A. A. 25360, Cali-Colombia

\* Tel: +57-2-3702437, e-mail: tavolopez2@hotmail.com

## RESUMEN

### PRESENTACION ORAL

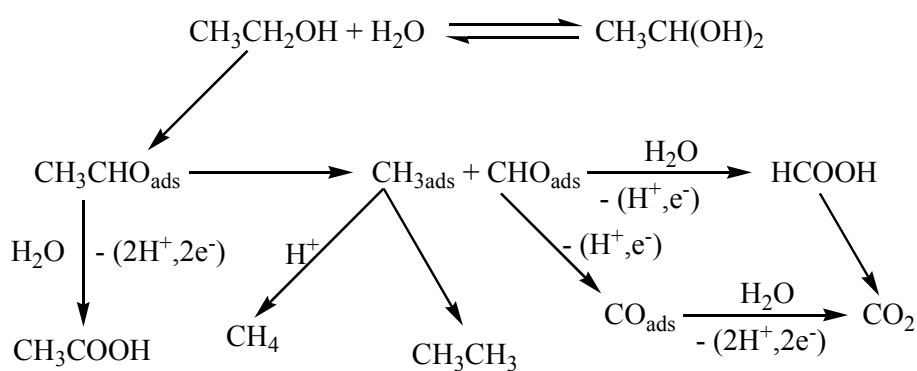
Durante la realización de este trabajo se sintetizaron nanocatalizadores de Pt-Co soportado en material carbonoso (Vulcan XC-72) con un porcentaje de metal del 40 wt%; en composiciones atómicas de 1:3, 1:1 y 3:1 respectivamente para la electro-oxidación de etanol. También se estudió la reacción electroquímica a cuatro diferentes concentraciones de etanol 0.5 mol/L, 1.0 mol/L, 2.0 mol/L, 3.0 mol/L a una temperatura controlada de 25 °C. Las áreas activas de los materiales preparados se determinaron por la carga de oxidación de una monocapa de CO absorbido sobre la superficie del electrodo.

## 1. Introducción

Los materiales bimetalicos soportados han acogido gran interés científico en celdas de combustibles, ya que busca un mejor entendimiento de la relación entre la actividad y parámetros como el tamaño y la morfología de las partículas; Para aplicaciones practicas el material catalítico debe ser disperso en un soporte apropiado para estabilizar las nanoparticulas del catalizador y reducir la cantidad del metal noble usado, consecuentemente reduciendo el costo del catalizador. Sin embargo, los modelos propuestos para explicar la relación estructura/reactividad son usualmente contradictorios y con gran problema para la interpretación de los resultados obtenidos utilizando catalizadores metalicos dispersos en carbono<sup>1</sup>.

El etanol es un candidato prometedor para sustituir el metanol como combustible, debido principalmente a su menor toxicidad, mayor densidad de energia, La cual corresponde a La

transferência de 12 electrones por molécula en la oxidación total a  $\text{CO}_2$ . A pesar de las ventajas de las celdas de combustible que operan directamente con alcoholes, en especial la celda de etanol, el estado tecnológico de está es aún artesanal. Este tipo de celdas presentan varios problemas, que deben ser superados, para hacer de esta tecnología viable comercialmente. Las principales desventajas para estas celdas son: a) Existe una lenta cinética en la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo<sup>2</sup> b) Se presenta permeabilidad de los alcoholes a través de la membrana polimérica desde el ánodo, hasta el cátodo donde los combustibles se reducen, y c) Se presenta una lenta cinética anódica debida a la formación de intermediarios fuertemente adsorbidos que envenenan el catalizador.



**Figura 1.** Esquema de la electrooxidación del etanol.

Similar al caso del metanol, para la electrooxidación de etanol, la adición de un segundo ha sido ampliamente utilizada para formar catalizadores bimetalicos y mejorar la tolerancia de los catalizadores a la presencia de CO. Los materiales mas ensayados Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Rh<sup>3,4</sup> han sugerido que el segundo metal participa de un mecanismo bifuncional en el cual las especies oxigenadas necesarias para la completa oxidación de CO a  $\text{CO}_2$  se adsorban a menores potenciales.

## 2.- Condiciones experimentales

En la parte experimental se utilizaron los siguientes reactivos: agua Millipore-MilliQ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nafion®, y gases de: CO (Grado 2.3, AGA) y  $\text{N}_2$  (Grado 5.0, Oxicali).

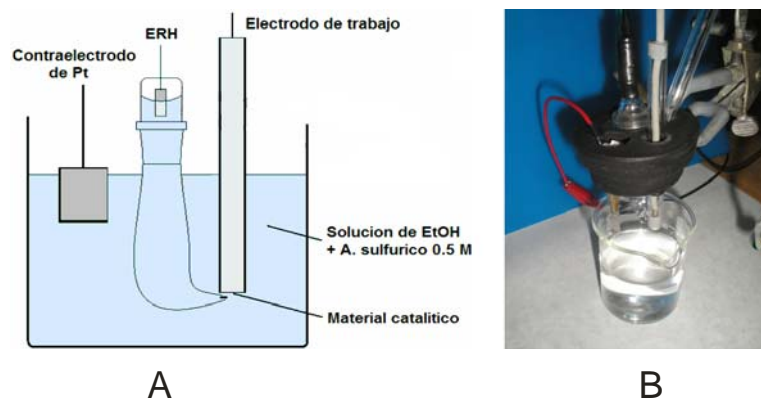
Los nanocatalizadores de Pt/C y Pt-Co/C en composiciones atómicas de 3:1, 1:1 y 1:3; se sintetizaron siguiendo el método de reducción química con borohidruro de sodio. El procedimiento consiste en adicionar soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{CoNO}_3$  a una dispersión de carbono Vulcan XC-72 usando una solución de  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor, a una temperatura inferior de 20 °C. Una vez que la reducción de los iones metálicos termina, la dispersión es recogida sobre un filtro de celulosa y secada a 80 °C. Los materiales obtenidos tienen un porcentaje metálico del 40% wt. y difieren en la relación entre la cantidad de Pt y Co, correspondiendo a los catalizadores Pt/C, PtCo/C(3:1), PtCo/C(1:1), PtCo/C(1:3).

## **2.1 – Evaluación electroquímica de los materiales**

Las medidas fueron tomadas con el equipo bipotenciostato modelo 700 B serie electrochemical Analyser/Workstation de la CHI instruments, que acoplado a un computador permite hacer el respectivo control de la diferencia de potencial en los electrodos y hacer las medidas de corriente. Para cada material sintetizado se realizó voltametría cíclica en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 mol/L para asegurar la pureza de la superficie y el buen funcionamiento del sistema. Igualmente se realizó voltametría cíclica para cada material en soluciones de etanol a concentraciones de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mol/L.

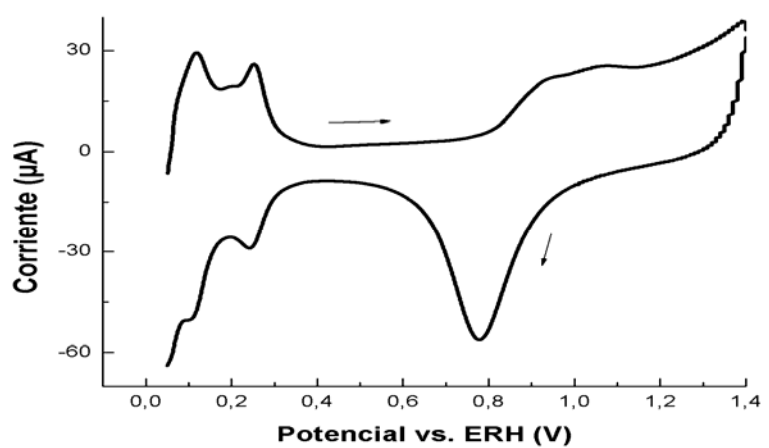
Con el objetivo de comparar las actividades electrocatalíticas de los electrodos preparados se utilizó el calculo de areas reales de COads que consiste en adsorber sobre el electrodo una monocapa de monóxido de carbono CO a través del burbujeo de este gas en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 10 minutos a un potencial controlado; posteriormente se burbujea la solución con nitrógeno durante 15 minutos para desalojar el CO disuelto en la solución. Se realizan un par de ciclos en el intervalo de 0.05 V vs ERH hasta 0.9 V vs ERH, para determinar la completa oxidación de CO y la no presencia del mismo en la solución.

La celda electroquímica (Figura 2) de un volumen aproximado de 50 mL, confeccionada en vidrio pyrex. El electrodo de trabajo fue elaborado siguiendo el procedimiento reportado por Schmidt et. al.<sup>3</sup> El electrodo auxiliar fue un disco de carbono vítreo y como referencia se usó el electrodo reversible de hidrógeno (ERH).



**Figura 2.** Esquema de la celda electroquímica A; celda usada en las mediadas electroquímicas B

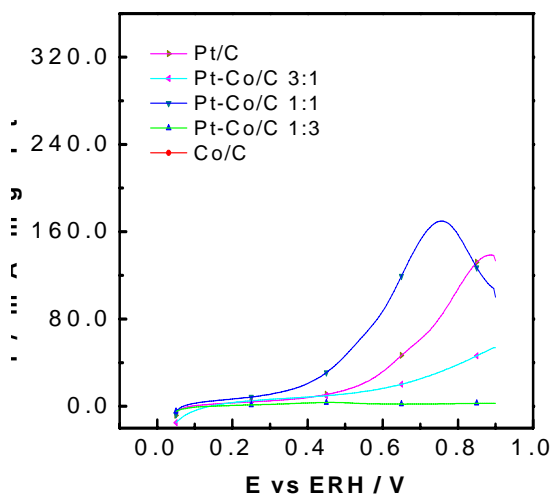
### 3.- Resultados y discusión



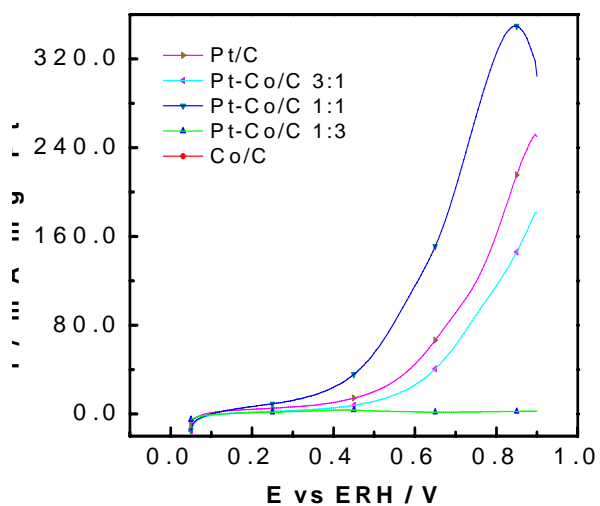
**Figura 3.** Voltamograma de platino en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 molL<sup>-1</sup> a 100 mV/s

## EFFECTO DE LA COMPOSICION (NORMALIZADOS POR mg DE Pt)

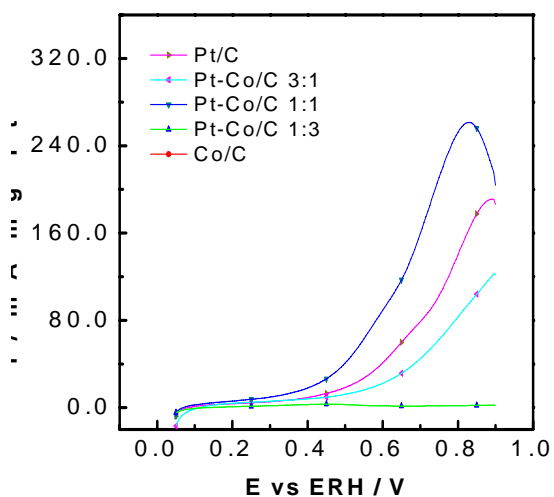
ETANOL 0.5 M



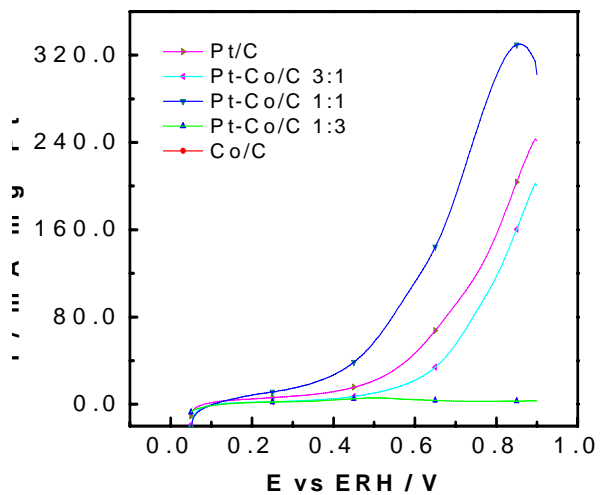
ETANOL 2.0 M



ETANOL 1.0 M

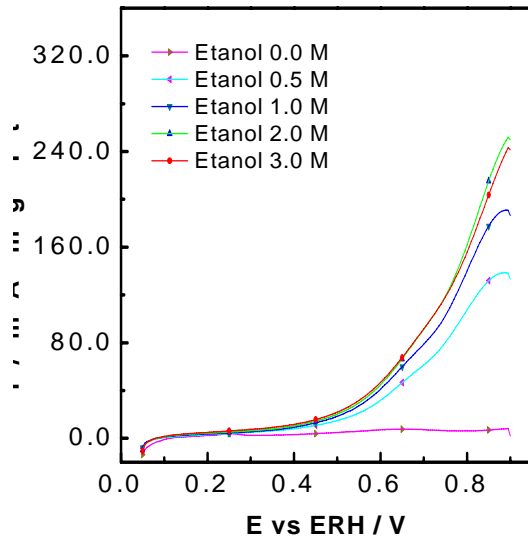


ETANOL 3.0 M

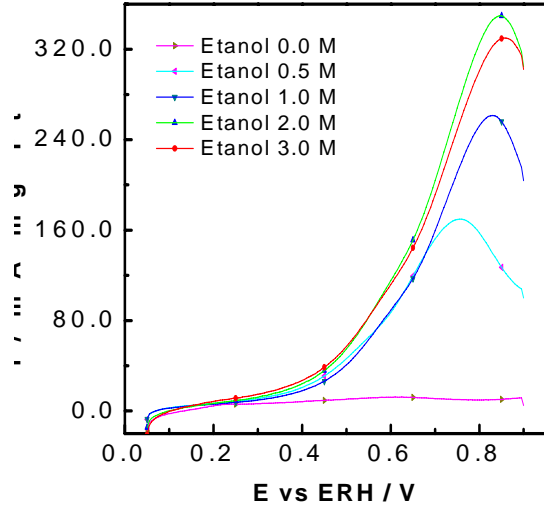


EFFECTO DE LA CONCENTRACION (NORMALIZADOS POR mg DE Pt)

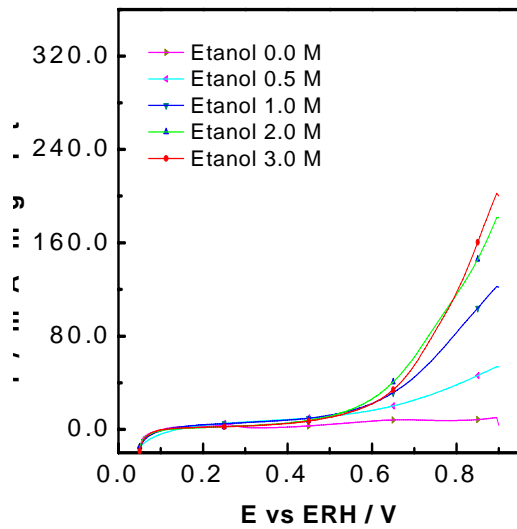
Pt/C



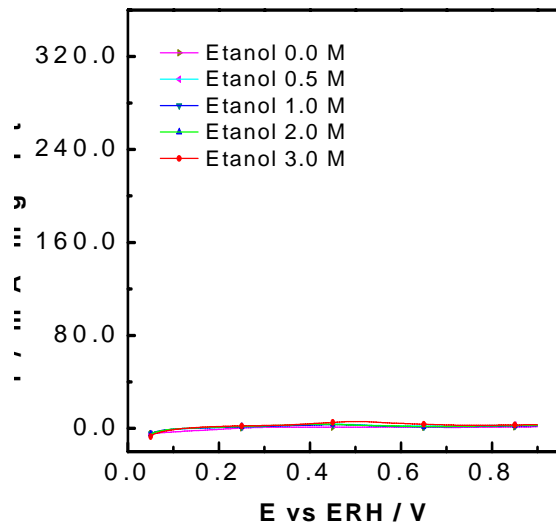
Pt-Co/C (1:1)



Pt-Co/C (3:1)



Pt-Co/C (1:3)

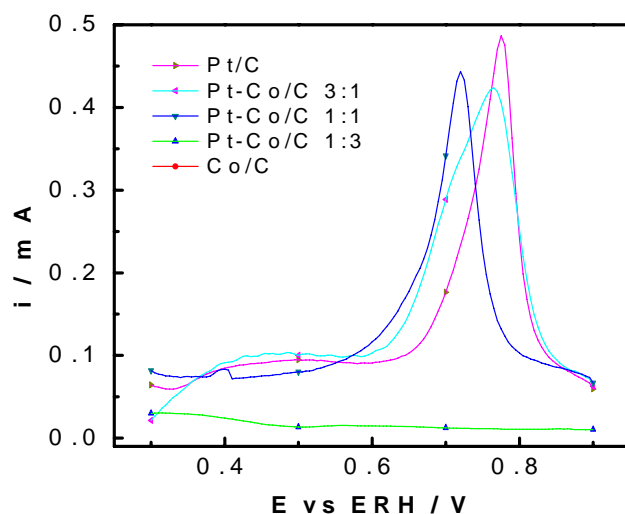


Es muy importante que el catalizador presente buena actividad a temperaturas ambiente y superior a ésta, para su aplicación en celdas de combustible para equipos portátiles.

Es claro que la mayor probabilidad de encontrar sitios de platino donde se produzca la adsorción del etanol está en el catalizador de Pt-Co/C (1:1). Mientras que en los catalizadores con mayor carga de cobalto, la superficie ofrece una disminución substancial de dichos sitios, con lo cual se espera una disminución de su actividad catalítica para la oxidación completa en  $\text{CO}_2$ .

Cantidades grandes de cobalto no favorecen la reacción de electro-oxidación debido a que se disminuyen los sitios de adsorción/desorción de etanol, impidiendo la desprotonación del hidrógeno  $\alpha$  que se produce sobre el platino.

#### OXIDACIÓN DE UNA MONOCAPA DE CO



El mejor material de Pt-Co/C obtenido para la oxidación de etanol encontrada fue la que tiene relación 1:1

#### **4.- Conclusiones**

Los materiales mostraron una buena composición porcentual de átomos de platino y de cobalto, cercano a los valores esperados.

La sustitución parcial del Pt por un segundo metal como Co no solo reduce el costo del material de electrodo sino que además mejora la resistencia al envenenamiento por CO.

#### **5.- Agradecimientos**

A la universidad del valle

A la universidad del Cauca por el apoyo brindado en la toma de las micrografías

#### **6.- Referencias**

- [1] BERGAMASKI, K. Dependencia da Selectividade da Reacao de Electro-oxidacao de Matanol e Etanol sobre Nanopartículas de Pt/C e PtRh/C. Tesis doctorado. Instituto de Química, Universidad de Sao Paulo (Fisicoquímica).
- [2] XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured Pt–M/C (M = Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50 (2005), 2323–2329.
- [3] SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; STÄB, G.D.; URBAN, P.M.; KOLB, D.M.; BEHM, R.J. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 2354.
- [4] M.V. Martinez, J.L. Rodríguez, N. Tsiouvaras, M.A. Peña, J.L.G. Fierro y E. Pastor, *Chem. Mat.* 20 (2008) 4249-4259.



- [5] LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; LEITE, C. A.; GALEMBECK, F.; GONZALEZ, E. R. Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3869-3878.