

**Síntesis y Caracterización de Nanocatalizadores Bimetálicos Pt-M/C (M= Co, Fe₃O₄, Pd, Ru) para la
Oxidación de Etanol en Medio Alcalino.**

P.C. Meléndez González¹, Sagrario M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez Varela^{2,3*}

¹Departamento de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila,
V. Carranza s/n, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25280.

²Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria
Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

³Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo

*E-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Se desarrollaron nanocatalizadores 20% Pt-M/C (M=Co, Fe₃O₄, Pd, Ru) para su aplicación como ánodos para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE) en medio alcalino (NaOH, 0.5M). La síntesis de los nanocatalizadores bimetalicos fue realizada usando NaBH₄ como agente reductor, a una temperatura de 5°C. Como comparación, se sintetizó también un catalizador 20% Pt/C. La relación Pt:M de los bimetalicos fue de 80:20 (%P). Los resultados de la caracterización por XRD mostraron la formación de materiales cristalinos, con un tamaño promedio de partícula entre 1.6 y 5 nm. La evaluación electroquímica mostró una actividad catalítica mayor de los sistemas bimetalicos en relación al Pt/C. En términos de densidad de corriente de la ROE, se pudo determinar que el ánodo Pt-Pd/C tiene un mejor desempeño comparado con el resto de los bimetalicos. Por ejemplo, la densidad de corriente máxima en el barrido positivo fue de 33 y 17 mA cm⁻² para Pt-Pd/C y Pt-Ru/C, respectivamente. Es decir, un valor dos veces mayor sobre el ánodo Pd-Pt/C. Sin embargo, el pico máximo de densidad de corriente en el barrido positivo apareció a potenciales más negativos (cerca de 300 mV) cuando se empleó Pt-Ru/C, comparado con Pd-Pt/C. Además, el potencial de inicio de la reacción fue aproximadamente 100 mV más bajo en el caso del Pt-Ru/C. El catalizador Pt-Fe₃O₄/C mostró un potencial de inicio de la ROE similar al de Pt-Ru/C. Los catalizadores Pt-Co/C y Pt/C mostraron los desempeños más bajos para la ROE. La mejora en actividad catalítica para la ROE mostrada por los sistemas bimetalicos indica que pueden ser considerados para su aplicación en celdas DAFC alcalinas.

1. Introducción

El calentamiento global y la alta demanda de petróleo para producir energía han propiciado que los países desarrollados tengan que considerar nuevas tecnologías para la generación de energía limpia [1]. Los dispositivos más novedosos para crear energía sin contaminantes son aquellos relacionados con las tecnologías del hidrógeno, a través de celdas de combustible. Estas, son dispositivos capaces de convertir energía de reacciones químicas en energía eléctrica [2]. Sin embargo, las celdas de combustible de hidrógeno tienen algunas desventajas tecnológicas: i) se requiere la producción de grandes cantidades de hidrógeno; ii) se necesitan sistemas de almacenamiento eficientes; y iii) es importante desarrollar sistemas para la transportación del gas hacia los sitios donde será utilizado.

La oxidación electroquímica de hidrógeno y moléculas orgánicas de bajo peso molecular es un tema que ha sido estudiado extensamente a lo largo de las últimas dos décadas, sobre el contexto de utilizarlas en reacciones en celdas de combustible de baja temperatura [3]. En particular, la ROE ha sido un tema de numerosas investigaciones. El interés hacia el etanol es debido a su alta energía de densidad y al hecho de que es considerado un químico verde en el sentido que puede ser producido en grandes volúmenes. Igualmente, se considera un combustible renovable que puede ser generado de la fermentación de biomasa [4].

Las nanopartículas son elementos clave en el desarrollo de futuras tecnologías. Es necesario desarrollar estrategias para su preparación a gran escala mediante técnicas que sean eficaces en relación a su costo. Las celdas de combustible usan como principal electrocatalizador el Pt [5]. Sin embargo, una de las desventajas del Pt es su alto costo. Por ello, se desarrolla investigación para reducir el costo de electrocatalizadores para celdas de combustible. Una de las estrategias es el uso de aleaciones. En la literatura reportan aleaciones bimetálicas, trimetálicas y el uso de nuevas estructuras como por ejemplo la tipo core-shell [6]. Para incrementar el área superficial, los electrocatalizadores son soportados comúnmente en materiales comúnmente de carbón, y finalmente utilizados en celdas de combustible. Estudios recientes han revelado que las propiedades físicas de los soportes de carbón pueden afectar considerablemente las propiedades electroquímicas de los catalizadores en las celdas de combustible [7].

En este trabajo se sintetizaron nanocatalizadores 20% Pt-M/C (M=Co, Fe₃O₄, Pd, Ru) para su aplicación como ánodos para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE) en medio alcalino (NaOH, 0.5M).

2. Sección Experimental

2.1 Reactivos y equipo utilizado

Para esta investigación en la síntesis de los sistemas catalíticos se utilizaron los siguientes reactivos: Fe(NO₃)₃•9H₂O (CTR Scientific, 99 %), PdCl₂ (Aldrich, 99 %), RuCl₃ (Aldrich, 45.55 % Ru), Co(NO₃)₂•6H₂O (Alfa

Aesar, 97.7 %) y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 37.5 % Pt base). Para la disolución de la sales se empleó etanol (J.T. Baker, 99.8%). El agente reductor en la síntesis de nanocatalizadores fue el borohidruro de sodio NaBH_4 (Aldrich, solución 20% p/V en NaOH 14M). La realización de los lavados fue con agua desionizada. Los soportes utilizados fueron: Vulcan XC-72 (Cabot), MWCNTs comerciales (MER corporation). Durante el desarrollo experimental se utilizaron propanol (Jalmek 99.5 %), H_2SO_4 (J.T. Baker, 18 M, 98.08%), N_2 (Infra, 99.997%), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p) y etanol (J.T. Baker, 99.8%) en las evaluaciones en la celda. Todos los reactivos se usaron sin ningún tratamiento o purificación previa. Se utilizó un equipo de homogenización IKA, Ultra-Turrax® T18 basic (UT) y una centrifuga (Termo Fisher-Scientific). Para la dispersión de las tintas se uso un baño de sonicación (Branson 2510).

2.2 Síntesis de nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72

Se prepararon aleaciones o materiales compuestos tipo Pt-M, donde M= Fe_3O_4 , Ru, Pd y Co, dispersos sobre Vulcan (denominadas 20% Pt-M/C). La relación molar Pt:M (%P) fue 80:20. Igualmente, se sintetizó un nanocatalizador monometálico 20 % Pt/C.

El soporte se dispersó en agua destilada, bajo agitación mecánica (UT) durante 2 horas a una velocidad de 300 rpm. Una vez alcanzado este tiempo, se enfrió la solución a 5 °C y esta temperatura se mantuvo durante el proceso de síntesis. Por separado, se prepararon soluciones de cada precursor en 10 ml de etanol. En una síntesis típica, se agregó la cantidad adecuada de NaBH_4 para reducir el metal de aleación a la solución conteniendo el soporte. Luego se añadió gota a gota la solución del metal de aleación y se dejó homogenizando por dos horas bajo agitación UT. Enseguida, a esta mezcla se añadió la cantidad de NaBH_4 para reducir la sal de Pt, y enseguida se agregó la solución de ácido cloroplátnico gota a gota, manteniendo la agitación bajo UT por dos horas más. Después, se realizaron tres lavados con agua destilada en la centrifuga a 5000 rpm durante 10 minutos, para enseguida dejar el material obtenido en un desecador.

2.3 Pruebas electroquímicas.

La preparación de tintas catalíticas consistió en colocar 10 mg de muestra en polvo en un vial, a los cuales se agregó 1 ml de propanol y 5 μl de Nafion®, siguiendo lo mismo para cada uno de los electrocatalizadores. La tinta se colocó en un baño de sonicación durante 15 minutos, para su dispersión. Para la preparación del electrodo de trabajo se tomo una alícuota de 10 μl de la tinta previamente preparada y se depositaron sobre un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro colocado en un soporte de electrodo disco rotatorio (RDE, Pine Inst). Una vez evaporados los solventes se procedió a su caracterización electroquímica.

Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de carbón vítreo conteniendo el catalizador como electrodo de trabajo, un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia y una placa de Pt como contraelectrodo. Se hizo un ajuste de los resultados para mostrarlos con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en ingles). La actividad catalítica de los materiales fue evaluada en un electrolito NaOH 0.5 M.

La actividad electrocatalítica de los nanocatalizadores fue evaluada con la ayuda de un potenciostato (Votalab, PGZ301). Para activar el material en medio alcalino se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) entre -0.7 V y 0.5 V vs SHE, a 50 mV s^{-1} por 40 ciclos. Con este experimento se asegura la limpieza del montaje y la eliminación de impurezas en la superficie del electrodo. Posteriormente, se efectuaron VC a los mismos potenciales con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , que se presentan en este trabajo. Los nanocatalizadores fueron sometidos a polarización con un barrido de potencial entre -0.8 V a 0.5 V vs SHE a 75 mV s^{-1} por 500 ciclos, para enseguida realizar nuevamente VC a 20 mV s^{-1} . De este modo, se evalúa su estabilidad electroquímica al comparar el área electroquímicamente activa obtenida de los VC a 20 mV s^{-1} antes y después de la polarización. Para el estudio de la oxidación de etanol fueron adicionados 10 ml de una solución de etanol 0.5M al electrolito. Las mediciones de actividad catalítica se realizaron en una atmósfera de N_2 .

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de los nanocatalizadores sintetizados. El Pt/C muestra los picos característicos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1], además del pico [002] correspondiente al Vulcan XC-72. Los materiales bimetálicos muestran características similares, aunque en algunos casos con reflexiones de menor intensidad que puede ser debido a la presencia del segundo elemento. Por ejemplo, en el caso del catalizador Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, el pico [2 2 0] del Pt no aparece claramente.

El inserto en la figura muestra un detalle del plano [2 2 0] de los nanocatalizadores, en el cual se aprecia un desplazamiento hacia ángulos mayores en los casos de Co, Fe_3O_4 y Ru, y menores en el caso del Pd. Este comportamiento indica una modificación de la red del Pt en presencia del segundo elemento de cada catalizador.

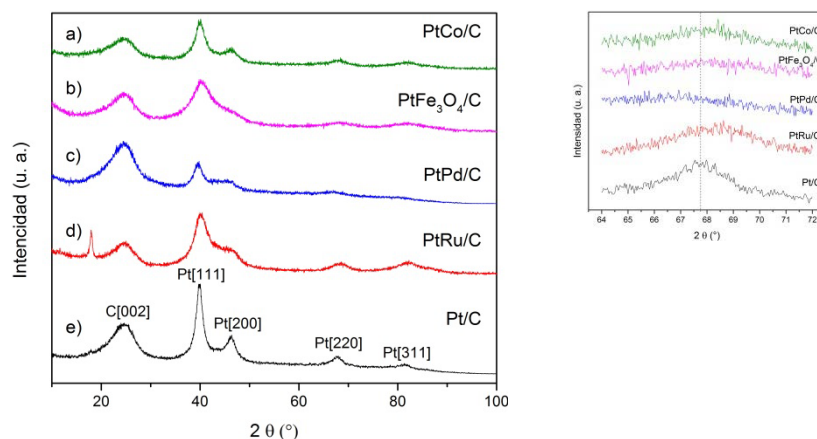


Figura 1. Patrones de difracción de los materiales Pt/C, Pt-Ru/C, Pt-Pd/C, Pt-Fe₃O₄/C y Pt-Co/C.
 Inserto: detalle del plano [2 2 0].

El tamaño de cristalita d fue calculado con los datos de la reflexión [2 2 0] que se muestra en el inserto de la Figura 1, empleando la ecuación de Scherrer (1):

$$L = \frac{0.9 \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_B} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, θ es el ángulo en el máximo del pico [2 2 0] y $B_{2\theta}$ es el ancho del pico de difracción a media altura.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos. El catalizador Pd-Pt/C presenta el valor más pequeño, $d=1.6$ nm, mientras que Pt/C tiene un valor de $d=4.7$ nm.

Tabla 1. Tamaño de cristalita de los nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72.

Muestra	Tamaño de cristalita
Pt-Co/C	3.7
Pt-Fe ₃ O ₄ /C	2.8
Pt-Pd/C	1.6
Pt-Ru/C	2.8
Pt/C	4.7

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

La Tabla 2 muestra los resultados de análisis químico de los nanocatalizadores. Solo en los casos de Pt/C y Pt-Ru/C se obtuvo el porcentaje de Vulcan de 80 %P. Sin embargo, para el segundo no se obtuvo la relación Pt:Ru de 80:20 (%P) estimada durante la síntesis. Para el resto de los materiales, se puede concluir que la composición difiere de la calculada nominalmente, con valores 10% menores (Pt-Co/C y Pt-Fe₃O₄/C) o mayores (Pt-Pd/C) de peso de Vulcan.

Tabla 2. Análisis químico por EDS

Nanocatalizador	C	Pt	M	O	Total
Pt-Co/C	70.9	26.3	2.76	-	100%
Pt-Fe₃O₄/C	72.11	21.27	5.01	0.93	100%
Pt-Pd/C	90.74	6.70	3.21	-	100%
Pt-Ru/C	80.4	11.81	7.79	-	100%
Pt/C	81.05	18.95	-	-	100%

La Figura 2 muestra los voltamperogramas de los nanocatalizadores en medio alcalino saturado de N₂. Se presentan igualmente las curvas obtenidas después de realizar pruebas de estabilidad al polarizar los catalizadores por 500 ciclos. Los 5 materiales presentan voltamperogramas con características típicas del Pt (regiones de H₂, doble capa y óxidos). Además, se puede apreciar que las pérdidas de área electroquímicamente activa después de las pruebas de estabilidad son despreciables, indicando la durabilidad de este tipo de nanoestructuras en este medio.

La Figura 3 presenta las curvas de polarización de la ROE en los 5 catalizadores. Se observa claramente que la densidad de corriente entregada por el ánodo Pt-Pd/C en el barrido positivo (33 mA cm⁻², Tabla 3) es significativamente más grande que la del resto de los catalizadores. Por ejemplo, el Pt-Ru/C presenta una densidad de corriente de 17 mA/cm² (Tabla 3), casi un 50% menor que el Pt-Pd/C. En términos de densidad de corriente de la ROE, la actividad catalítica de los electrocatalizadores anódicos en este medio variaron de la siguiente manera: Pt-Pd/C > Pt-Ru/C > Pt-Fe₃O₄/C > Pt-Co/C > Pt/C.

Sin embargo, se debe mencionar que el pico máximo de densidad de corriente en el caso de Pt-Pd/C se presenta a potenciales aproximadamente 300 mV más positivos que los ánodos Pt-Ru/C y el Pt-Fe₃O₄/C (Tabla 3). Esto representa un sobrepotencial demasiado alto de la ROE sobre el ánodo Pt-Pd/C. Igualmente, el potencial de inicio de la ROE es menor en el ánodo Pt-Ru/C, e igual en el caso del Pt-Fe₃O₄/C, en relación al Pt-Pd/C (Tabla 3). Por otro lado, el desempeño del electrocatalizador Pt/C está por debajo de los nanocatalizadores bimetalícos. Ello confirma

que aleaciones bimetálicas tipo Pt-Ru/C o materiales compuestos como Pt-Fe₃O₄/C mejoran la actividad electrocatalítica para la oxidación de etanol en este medio.

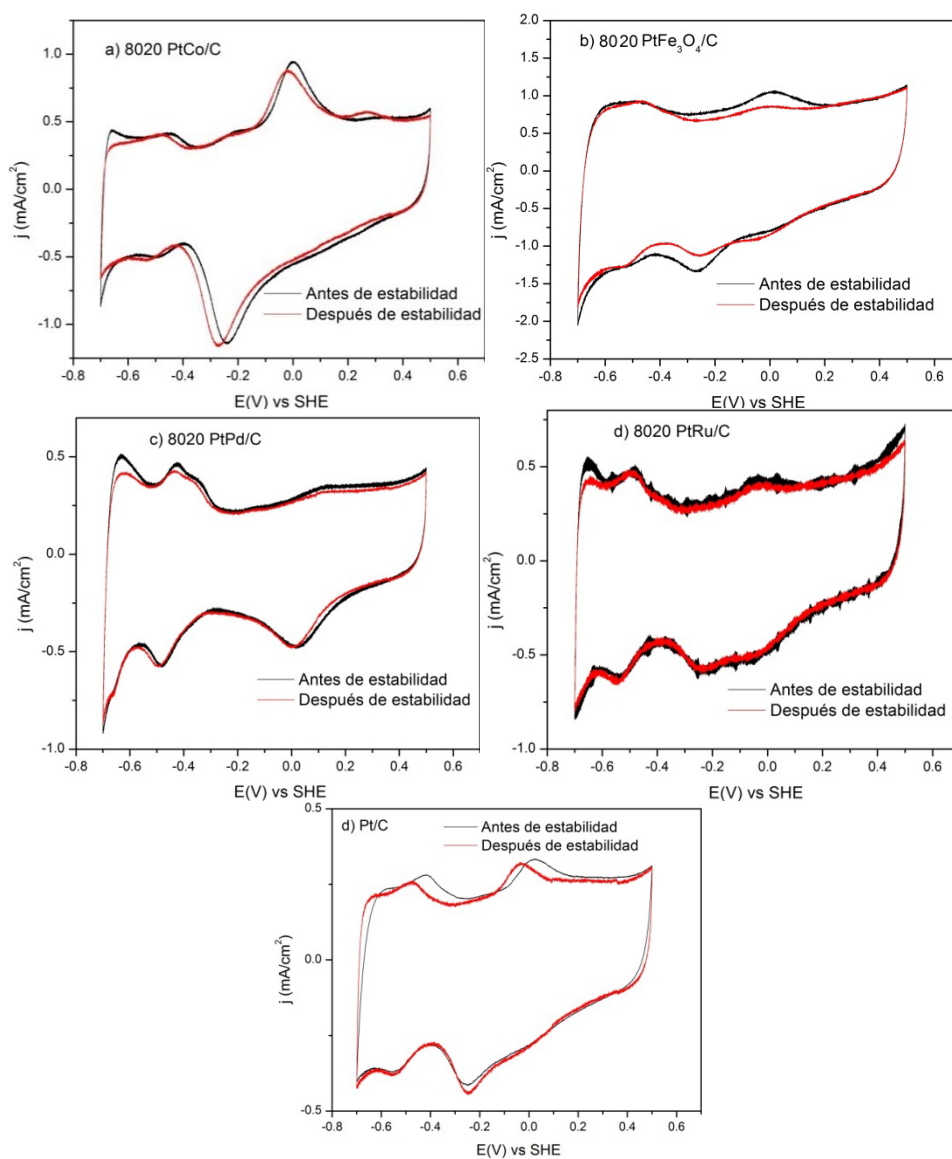


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos antes y después de prueba de estabilidad de los nanocatalizadores a) Pt-Co/C, b) Pt-Fe₃O₄/C, c) Pt-Pd/C, d) Pt-Ru/C y e) Pt/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. Electrolito: NaOH 0.5M.

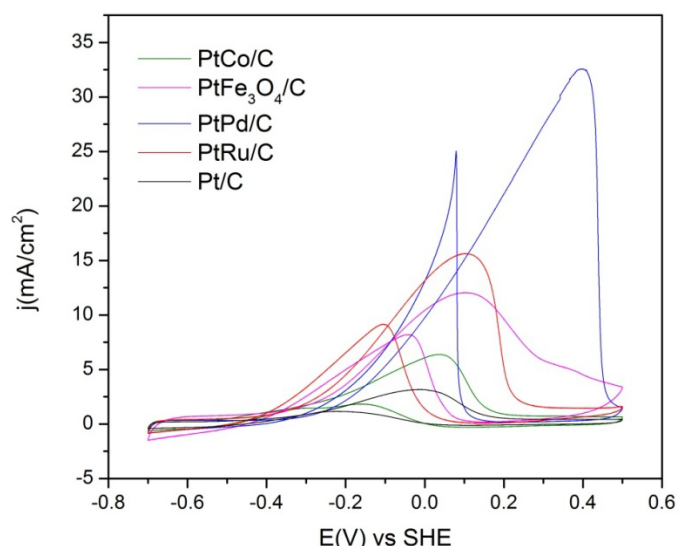


Figura 3. Curvas de polarización de la ROE sobre los nanocatalizadores soportados. Electrolito: NaOH 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹

Tabla 3. Parámetros electroquímicos de la ROE en los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	Potencial de inicio de la ROE (V)	Pico máximo de densidad de corriente (mA/cm ²)
Pt-Co/C	-0.5	7.5 a 0.07 V
Pt-Fe ₃ O ₄ /C	-0.4	12.5 a 0.1 V
Pt-Pd/C	-0.4	33 a 0.39 V
Pt-Ru/C	-0.43	17 a 0.09 V
Pt/C	-0.5	4.5 a 0.0 V

4. Conclusiones

Con el método de síntesis empleado se obtuvieron nanopartículas con tamaños de cristalita entre 1.6 y 5 nm, aunque en algunos casos la composición final estuvo alejada de la estimada nominalmente. No obstante que falta realizar más estudios, este resultado tal vez pueda ser atribuido a la temperatura de síntesis de los materiales (5 °C).

Los nanocatalizadores bimetalicos mostraron una mayor actividad electrocatalítica para la ROE en este medio, comparado con la actividad del Pt/C. El nanocatalizador con mejor desempeño en términos de pico máximo de densidad de corriente de la ROE fue Pt-Pd/C. Sin embargo, tal pico se encuentra a potenciales aproximadamente 300 mV más positivos que los picos de los ánodos Pt-Ru/C y el Pt-Fe₃O₄/C. Igualmente, el potencial de inicio de la ROE

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

es menor en el ánodo Pt-Ru/C, e igual en el caso del Pt-Fe₃O₄/C, en relación al Pt-Pd/C. Considerando estos parámetros, se puede concluir que los materiales con mayor actividad electrocatalítica para la ROE en medio alcalino son Pt-Ru/C y Pt-Fe₃O₄/C.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del proyecto 164251. P.C.M.G. agradece al Cinvestav Unidad Saltillo por beca para realizar tesis de licenciatura.

6. Referencias

- [1] F.J. Rodríguez Varela, O. Solorza, E. Hernández, Celdas de Combustible, SMH, Canada, (2010).
- [2] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier, USA, 1-4 (2005).
- [3] J. Wiley & Sons, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, M. T. M. Koper, Ed., NJ, USA (2009).
- [4] S. C. Chang, L. W. H. Leung and M. J. Weaver, J Phys. Chem, 94, 6013-6021, (1990).
- [5] R. Wang, H. Wong, B. Wei, W. Wang, Z. Lei, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 10081-10086, (2010).
- [6] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mayrikakis, B. Eichhorn, Nature Publishing Group, Nature Materials, 7, USA (2008).
- [7] V. Celorrio, Catalizadores Electroquímicos para Pilas de combustible de Alcohol Directo, pp. 48-50, Tesis doctoral, España (2012).