

**Síntesis y Caracterización de Nanocatalizadores Bimetálicos Soportados en Vulcan XC-72 como Ánodos para la Oxidación de Etanol en Medio Ácido**

P.C. Meléndez González<sup>1</sup>, Sagrario M. Montemayor<sup>1</sup>, F.J. Rodríguez Varela<sup>2,3\*</sup>

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

<sup>2</sup>Grupo 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.

<sup>3</sup>Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo

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

**ABSTRACT**

Se sintetizaron materiales 20% Pt-M/C (donde M=Co, Pd, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ru), empleando Vulcan XC-72 como soporte. Para efectos de comparación, se prepararon los nanocatalizadores monometálicos 20% Pt/C. Para la obtención de los materiales, se empleó el método de reducción-impregnación de las sales metálicas utilizando NaBH<sub>4</sub>. La temperatura de síntesis se mantuvo a 5°C. Los electrocatalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente mediante XRD, cuyos resultados mostraron la formación de materiales cristalinos, con un tamaño de cristalita calculado mediante la ecuación de Scherrer en el intervalo 1.6 – 5 nm. La actividad catalítica de los nanocatalizadores para la reacción de oxidación de etanol (ROE) fue evaluada en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. En general, los materiales soportados en Vulcan mostraron una mayor actividad catalítica. De todos los materiales sintetizados, el nanocatalizador Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C mostró la mayor actividad catalítica para la ROE en términos de densidad de corriente de oxidación y potencial de inicio de la reacción, superando el desempeño del ánodo Pt-Ru/C. Esto indica que un co-catalizador económico como la magnetita puede ayudar a mejorar el desempeño de ánodos para aplicaciones en celdas DAFC, además de reducir el costo de la misma.

## **1. Introducción**

Los sistemas energéticos del futuro implicarán el uso directo de energía solar, la producción y el almacenamiento de vectores energéticos como el hidrógeno, y la utilización de sistemas avanzados de conversión de energía de una forma mucho más respetuosa con el medio ambiente, en comparación con el uso de combustibles fósiles de la actualidad [1]. La tecnología limpia e innovadora del hidrógeno es considerada un nuevo vector energético ideal ya que puede ser transformado en calor, energía mecánica, o energía eléctrica. Una de las maneras de aprovechar el hidrógeno son las celdas de combustible, tecnologías que han centrado interés en las últimas décadas; estas utilizan

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

combustibles como el hidrógeno y algunos alcoholes para la generación de energía limpia, eficiente, fiable y de alta calidad. Se espera que con esta tecnología se pueda abastecer el sector energético industrial, además de impulsar el transporte, comunicaciones y demás. Sin embargo, el hidrógeno también tiene sus desventajas, tales como el transporte, almacenamiento y producción a grandes escalas. Se han buscado otro tipo de combustibles como los alcoholes que tienen numerosas ventajas respecto al hidrógeno.

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 décadas pasadas sobre el contexto de utilizarlas como combustible en celdas de combustible de baja temperatura [2]. El interés hacia el etanol es debido a su alta densidad de energía y al hecho de que es considerado un químico verde, así como combustible renovable, en el sentido que puede ser producido en gran cantidad de la fermentación de biomasa [3]. Además, al ser un combustible líquido puede ser transportado y almacenado más fácilmente que el  $H_2$  gaseoso.

Con el fin de reducir el uso de Pt como catalizador en celdas de combustible se han desarrollado sistemas de aleaciones que aportan una mejora en la actividad catalítica a temperaturas bajas [4]. Se han realizado un gran número de investigaciones en cuanto a la síntesis de nuevos materiales basados en Pt, ya sea con soportes de diferentes tipos de carbono, aleaciones multimetálicas, estructuras novedosas, entre otras. Existen diversas nanopartículas que se forman por aleaciones, nanopartículas bimetalíticas y nanoestructuras tipo core@shell [5].

Para incrementar el área superficial electroquímicamente activa, los electrocatalizadores son soportados comúnmente en materiales con gran área superficial, comúnmente a base de carbono. El carbono Vulcan XC-72 está formado por la agregación de partículas con un tamaño entre 30 y 60 nm y presenta un área superficial alrededor de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se utiliza extensamente como soporte de electrocatalizadores, debido a su buen compromiso entre la conductividad eléctrica y el área superficial suficientemente elevada y accesible. De hecho, es el material con el que se preparan los electrocatalizadores comerciales de mejor desempeño que existen en la actualidad (ETEK y Johnson Matthey Corp.) [6]. Otro tipo de soporte comúnmente utilizado son los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés). Son los materiales nanoestructurados más investigados actualmente, debido a la combinación única y excepcional de sus propiedades mecánicas y eléctricas, asociadas con su relación de aspecto (longitud/diámetro), que hacen de ellos un material de interés para su uso como soporte de catalizadores en catálisis heterogénea y en celdas de combustible [7]. Los nanocatalizadores son elementos clave en el desarrollo de futuras tecnologías. Es necesario desarrollar estrategias para la preparación de nanopartículas a gran escala mediante técnicas que sean eficaces en relación a su costo. En este trabajo se sintetizaron nanocatalizadores basados en Pt mediante la técnica de reducción con  $\text{NaBH}_4$ , en un proceso de 10 min. Los materiales fueron evaluados como ánodos para la ROE en medio ácido.

## **2. Sección Experimental**

### **2.1 Reactivos y equipo utilizado**

Para esta investigación en la síntesis de los sistemas catalíticos se utilizaron los siguientes reactivos:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (CTR Scientific, 99 %),  $\text{PdCl}_2$  (Aldrich, 99 %),  $\text{RuCl}_3$  (Aldrich, 45.55 % Ru),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (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 las sales se empleó etanol (J.T. Baker, 99.8%). El agente reductor en la síntesis de nanocatalizadores fue el borohidruro de sodio  $\text{NaBH}_4$  (Aldrich, solución 20% p/v en  $\text{NaOH}$  14M). La realización de los lavados fue con agua desionizada. Los soportes utilizados fueron: Vulcan XC-72 (Cabot). Durante el desarrollo experimental se utilizaron propanol (Jalmek 99.5 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (J.T. Baker, 18 M, 98.08%),  $\text{N}_2$  (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 usó 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 =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ru, Pd y Co, dispersos sobre Vulcan (denominadas 20% Pt-M/C). Las relaciones molares Pt:M(%P) de los bimetálicos variaron de la siguiente manera: 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50. 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  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{NaBH}_4$  para reducir la sal de Pt, para luego agregar la solución de ácido cloroplatínico 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 mezclar por separado 10 mg de cada uno de los electrocatalizadores en polvo con 1 ml de propanol y 5 µl de Nafion® en un vial. Los materiales soportados en Vulcan XC-72 se sonicaron

durante 15 minutos. Para la preparación del electrodo de trabajo se tomo una alícuota de 10  $\mu\text{l}$  de la tinta previamente preparada y se depositó sobre un disco de carbón vítreo de 5 mm de diámetro colocado en un soporte de electrodo de disco rotatorio (RDE, Pine Inst). Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de vidrio conformada por tres electrodos: el electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y una placa de Pt como contraelectrodo. Para evaluar el comportamiento de los materiales, se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. En este trabajo, los resultados se mostraron con referencia al electrodo estándar de hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés).

La actividad electrocatalítica de los nanocatalizadores fue evaluada empleando un potenciostato (Voltalab, PGZ301). Para activar los ánodos en medio ácido se hizo un barrido de potencial entre 0.5 V y 1.2 V vs SHE a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  por 40 ciclos para activar. Posteriormente, se efectuaron mediciones de VC a los mismos potenciales con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , se grafico el tercer ciclo para conocer la actividad electroquímica del material. Posteriormente, se efectuaron VC a los mismos potenciales con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , que se presentan en este trabajo. Los nanocatalizadores fueron sometidos a polarización con un barrido de potencial entre 0.6 V a 1.2 V vs SHE a  $75 \text{ mV s}^{-1}$  por 500 ciclos, para enseguida realizar nuevamente VC a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . De este modo, se evalúa su estabilidad electroquímica al comparar el área electroquímicamente activa obtenida de los VC a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  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  $\text{N}_2$ .

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Patrones de difracción de rayos-X de nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72

##### 3.1.1 Pt/C y sistema Pt-Co/C

La Figura 1 muestra el patrón de difracción del catalizador Pt/C. El primer pico localizado en  $2\theta$  a  $26.59^\circ$  corresponde al plano [0 0 2] del grafito asociado a la presencia del Vulcan. Los picos restantes corresponden a las fases cristalógicas de Pt con un arreglo cúbico centrado en las caras. Se identifican los planos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] localizados en  $2\theta = 39.78, 46.22, 67.62$  y  $81.37$  grados, respectivamente. En la misma Figura, se presentan los difractogramas del material Pt-Co/C con diferentes relaciones Pt:Co. Este sistema de catalizadores presenta las mismas reflexiones que el Pt/C.

En el inserto de la Figura 1 se presenta una ampliación del plano [2 2 0]. Se logra observar que en los picos correspondientes a las aleaciones Pt-Co/C se tiene un pequeño desplazamiento hacia ángulos mayores, en relación al

plano [220] de Pt/C. Dicho desplazamiento indica la contracción de la red del Pt, sugiriendo la formación de una aleación.

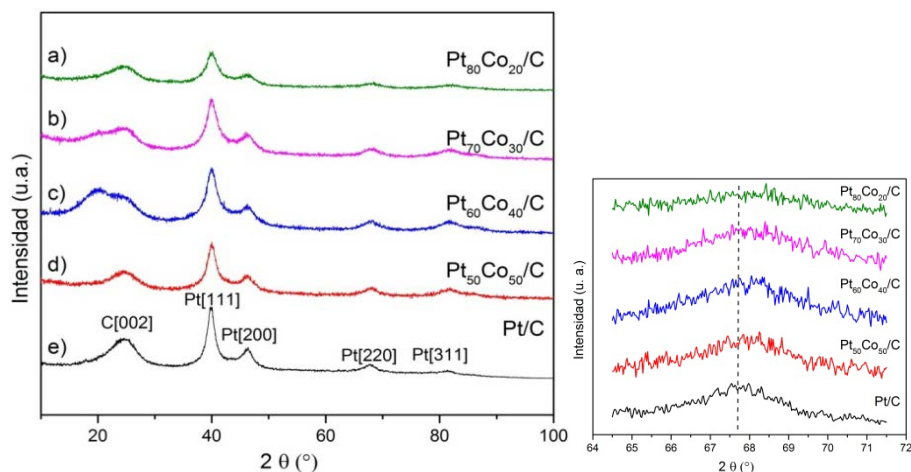


Figura 1. Patrones de difracción de(a) Pt-Co/C 80:20, (b) Pt-Co/C 70:30, (c) Pt-Co/C 60:40, (d) Pt-Co/C 50:50, (e) Pt/C. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

El tamaño de cristalita puede ser calculado con la ecuación de Scherrer (1) con datos de la reflexión [2 2 0]:

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

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $\theta$  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.

Se obtuvieron tamaños de cristalita entre 3.7 y 4.9 nm, un valor directamente proporcional a la cantidad de Co, como se puede ver en la Tabla 1. La muestra Pt-Co/C con una relación Pt:Co de 80:20 muestra el menor tamaño de cristalita.

Tabla 1. Tamaño de cristalita del sistema PtCo/C

Relación Pt:Co	Tamaño de cristalita (nm)
80:20	3.7

70:30	3.7
60:40	4.5
50:50	4.9

### 3.1.2 Sistema Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C

En la Figura 2 se presentan los difractogramas correspondientes al sistema Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C con las relaciones Pt:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50. Además del pico correspondiente al plano [0 0 2] del grafito, los catalizadores muestran algunas de las reflexiones del Pt (ver Fig. 1), particularmente el plano [1 1 1]. En las Figuras 2 (a) y (b) no se logran apreciar picos de magnetita debido a la poca concentración de esta. Sin embargo, los patrones de difracción de los dos materiales con mayor contenido de magnetita presentan las reflexiones atribuidas a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[3 1 1] a valores de 2θ cercanos a 36 grados (Figs. 2 c y d). El inserto en la Fig. 2 muestra la reflexión [220] tanto de los materiales Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C como del Pt/C. Se puede apreciar un desplazamiento hacia ángulos mayores de los catalizadores con magnetita, indicando una modificación en los parámetros de red del Pt debido a la presencia del óxido.

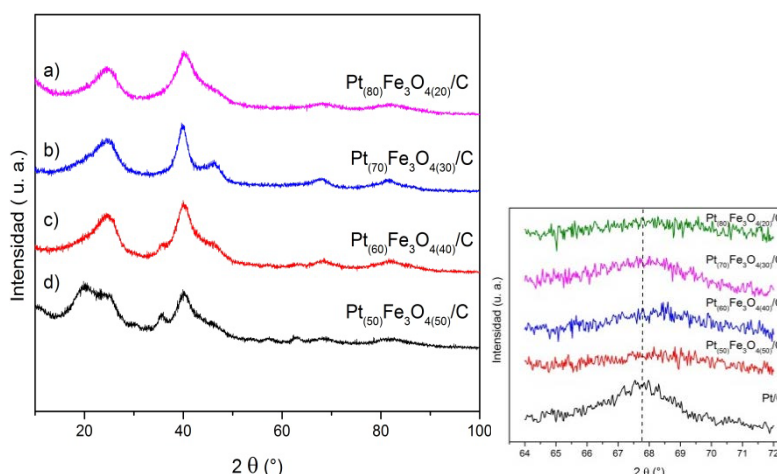


Figura 2. Patrones de difracción de (a) Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 80:20, (b) Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 70:30, (c) Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 60:40, (d) Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 50:50. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

En la Tabla 2 se muestran los valores de tamaño de cristalita obtenido mediante la ecuación de Scherrer. El tamaño más pequeño se obtuvo de la muestra con una relación Pt:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 80:20.

Tabla 2. Tamaño de cristalita del sistema Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C

Relación	Tamaño de cristalita
----------	----------------------

<b>Pt:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>(nm)</b>
80:20	2.7
70:30	4.1
60:40	4.1
50:50	3.1

### 3.1.3 Sistema Pt-Pd/C

La Figura 3 muestra los patrones de difracción del sistema de catalizadores Pt-Pd/C, en los cuales dominan los picos asociados con el Pt fcc. El inserto de la Figura 3 muestra una ampliación del pico [2 2 0] del sistema Pt-Pd/C, lo mismo que del Pt/C. En este caso, el desplazamiento del pico de las aleaciones es hacia ángulos  $2\theta$  menores, particularmente para el catalizador con una relación Pt:Pd 50:50. El comportamiento de este material es distinto al observado en las Figs. 1 y 2, y puede relacionarse con las características similares de parámetro de red de Pt y Pd.

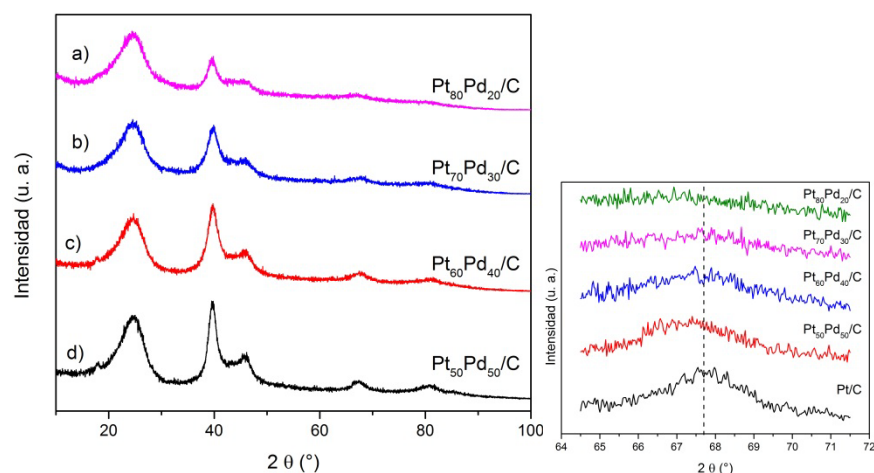


Figura 3. Patrones de difracción (a) Pt-Pd/C 80:20, (b) Pt-Pd/C 70:30, (c) Pt-Pd/C 60:40, (d) Pt-Pd/C 50:50. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

El tamaño de cristalita obtenido para las aleaciones Pt-Pd/C se presenta en la Tabla 3. Se aprecia un incremento en el tamaño conforme aumenta el contenido de Pd en el sistema.

Tabla 3. Tamaño de cristalita del sistema Pt-Pd/C

<b>Relación</b>	<b>Tamaño de cristalita</b>
-----------------	-----------------------------

<b>Pt:Ru</b>	<b>(nm)</b>
80:20	1.5
70:30	1.8
60:40	3.5
50:50	3.6

### 3.1.4 Sistema Pt-Ru/C

Los patrones de difracción del sistema de ánodos Pt-Ru/C lo mismo que una ampliación del pico [2 2 0] se presentan en la Figura 4. Comparado con el Pt/C, la reflexión muestra un desplazamiento hacia valores más altos, similar a lo observado en las Figs. 1 y 2. El tamaño de cristalita de las aleaciones se muestra en la Tabla 4. Similar al caso de Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C en la Tabla 2, no se aprecia una correlación entre el contenido de Ru y el tamaño de cristalita.

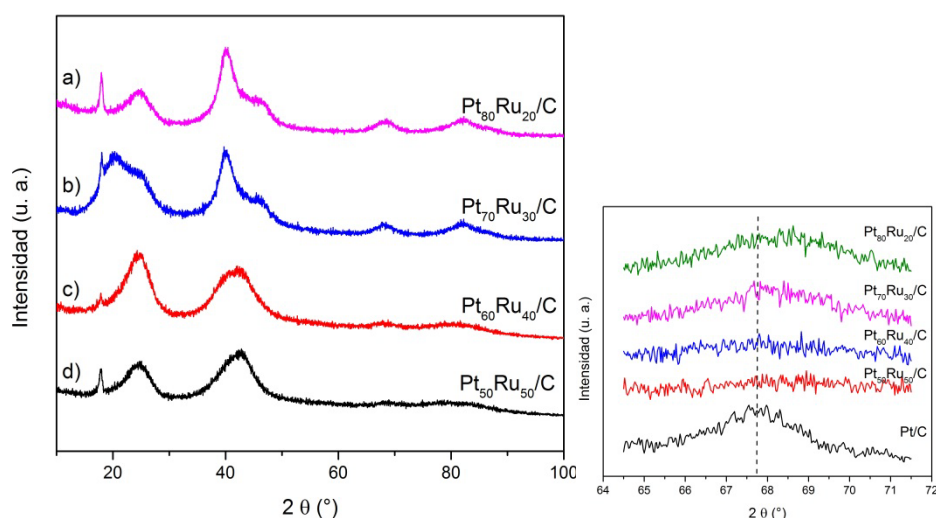


Figura 4. Patrones de difracción de (a) Pt-Ru/C 80:20, (b) Pt-Ru/C 70:30, (c) Pt-Ru/C 60:40, (d) Pt-Ru/C 50:50. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

Tabla 4. Tamaño de cristalita del sistema Pt-Ru/C

<b>Relación</b>	<b>Tamaño de cristalita</b>
<b>Pt:Ru</b>	<b>(nm)</b>
80:20	2.7
70:30	4.1



60:40	3.1
50:50	4.1

### 3.2 Caracterización electroquímica

La Figura 5 muestra los VC del Pt/C antes y después de las pruebas de polarización cíclica. Se pueden observar las tres regiones típicas del Pt: adsorción y desorción de hidrógeno, región de la doble capa, región de formación de óxidos y reducción de óxidos. Al evaluar las diferencias en la región de hidrógeno antes y después de pruebas de polarización cíclica, se aprecia que el Pt/C es un nanocatalizador estable en medio ácido. Es decir, las pérdidas de área electroquímicamente activa son despreciables en este material.

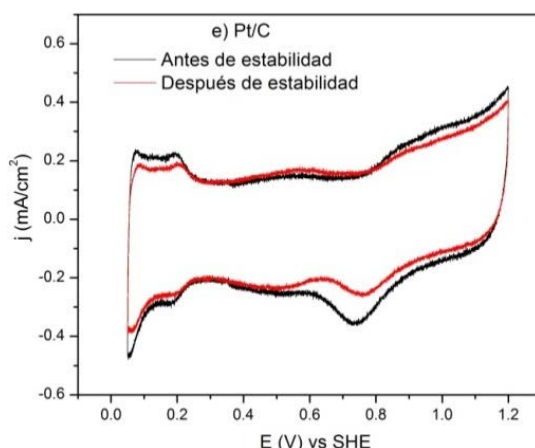
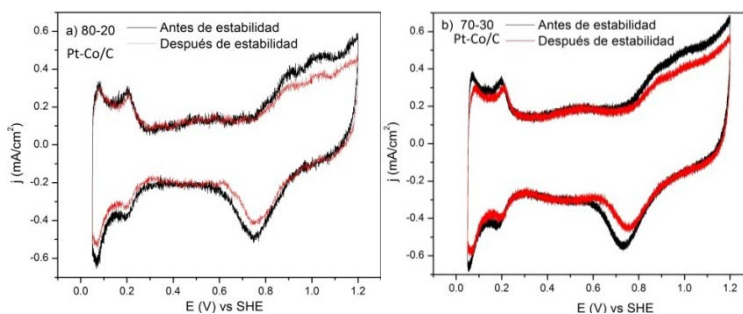


Figura 5. VCs de Pt/C antes y después pruebas de estabilidad. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Las Figuras 6-9 presentan los VC de los sistemas bimetalicos con diferentes relaciones Pt:M. En general tienen un comportamiento similar al del Pt/C. Al evaluar la estabilidad electroquímica, los materiales Pt-Co/C (Fig. 6), Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C (Fig. 7) y Pt-Ru/C (Fig. 9) prácticamente no tienen pérdidas de área en la región de hidrógeno. Solo el sistema de catalizadores Pt-Pd/C tiene pérdidas significativas de área electroquímicamente activa (Fig. 8). Este comportamiento puede deberse a una baja estabilidad del Pd en medio ácido.



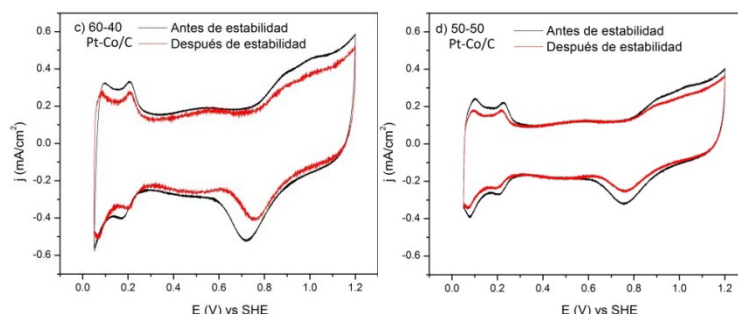


Figura 6. VC del sistema Pt-Co/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$

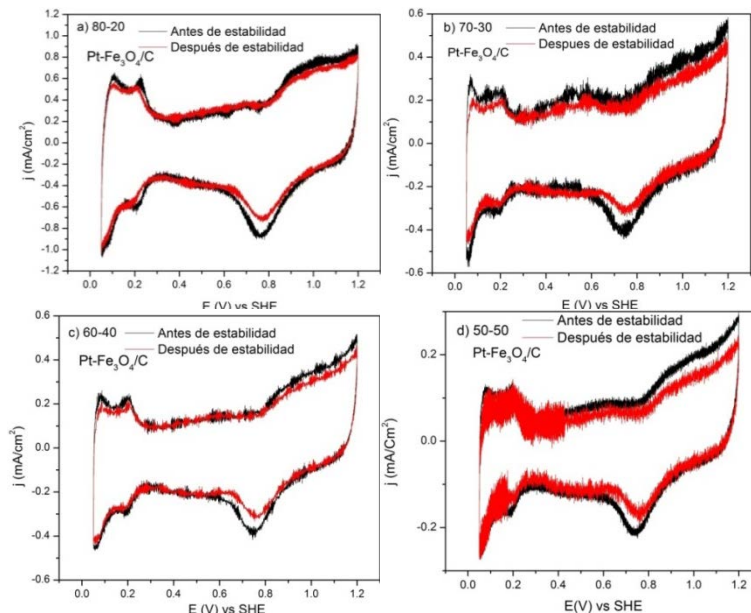
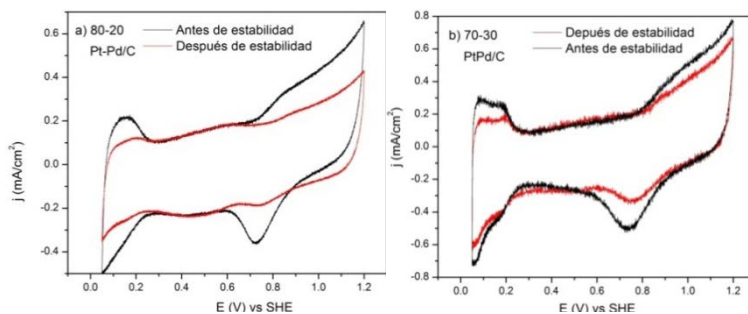


Figura 7. VC del sistema Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$



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

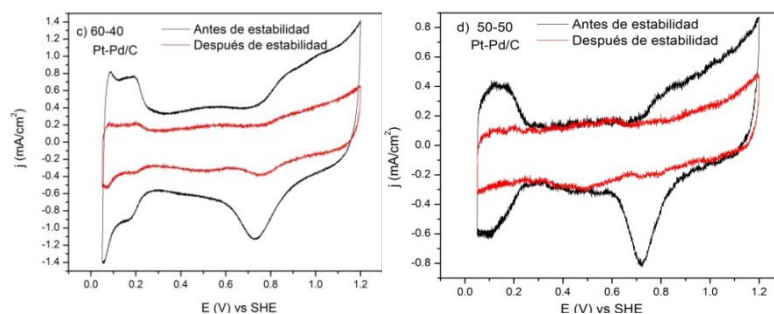


Figura 8. VC del sistema Pt-Pd/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$

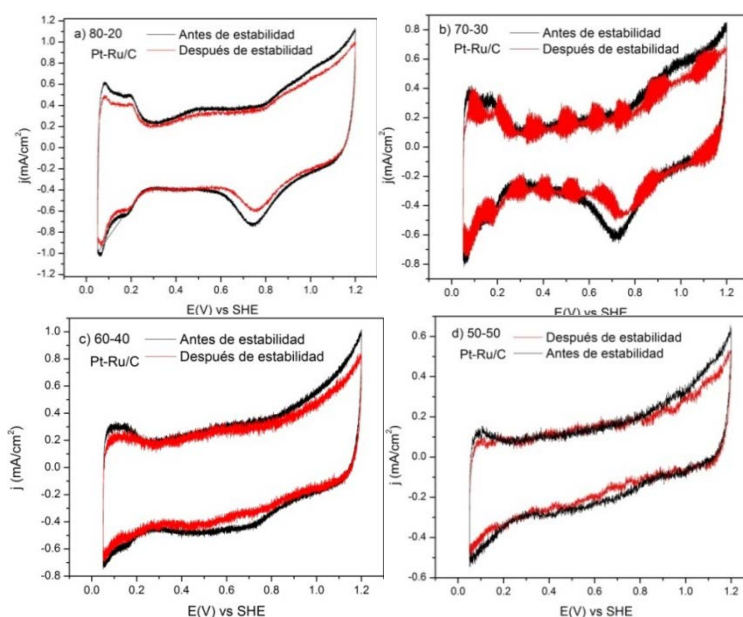


Figura 9. VC del sistema Pt-Ru/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$

La Figura 10 presenta la curva de polarización de la ROE en el ánodo Pt/C. El potencial de inicio de la ROE es de 0.4 V, con un pico máximo de densidad de corriente en el barrido positivo de  $2.5 \text{ mAcm}^{-2}$  a 0.9 V (Tabla 5).

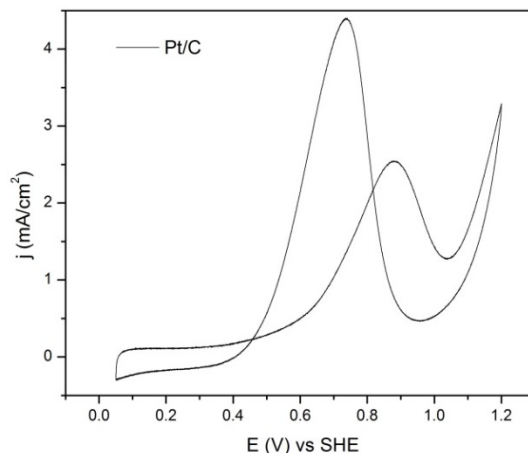


Figura 10. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt/C. Electrolito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  0.5M saturada con  $\text{N}_2$ . Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Tabla 5. Parámetros electroquímicos de la ROE en el ánodo Pt/C

Nanocatalizador	Potencial de iniciode la ROE (V)	Densidad de corriente máxima ( $\text{mAcm}^{-2}$ )
Pt/C	0.4	2.5 a 0.9 V

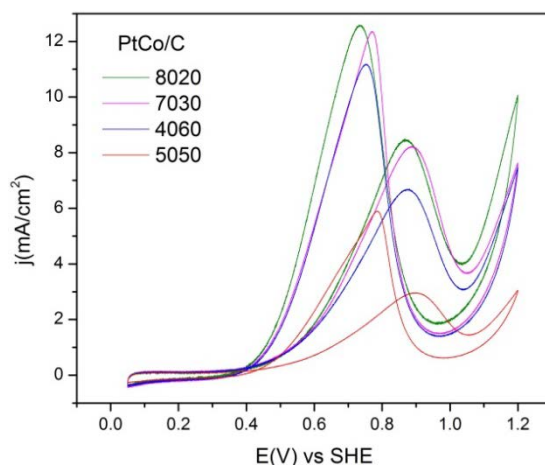


Figura 11. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Co/C. Electrolito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  0.5M saturada con  $\text{N}_2$ . Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

La Figura 11 muestras las curvas de la ROE en los ánodos Pt-Co/C. Se aprecia que la densidad de corriente obtenida de este sistema de catalizadores es mayor a la generadasobre Pt/C en la Figura 10. Por ejemplo, el catalizador Pt-Co/C con una relación Pt:Co 80:20 genera una densidad de corriente de  $8 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $0.89 \text{ V}$  (ver Tabla 6). Al mismo

tiempo, el potencial de inicio de la ROE (0.38 V, Tabla 6) es más bajo que en el caso de Pt/C. Se puede observar además que existe una correlación entre el contenido de Co y la densidad de corriente de la ROE, i.e., a mayor cantidad de Co el desempeño es menor. De este modo, el material con una relación Pt:Co de 50:50 produce la más baja corriente de oxidación de etanol.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema Pt-Co/C

Relación Pt:Co	Potencial de inicio para la ROE (V)	Densidad de corriente máxima (mA cm <sup>-2</sup> )
80:20	0.38	8 a 0.89 V
70:30	0.4	7.9 a 0.92 V
60:40	0.4	6.5 a 0.9V
50:50	0.41	2.5 a 0.91V

La Figura 12 muestra las curvas de la ROE en el sistema de catalizadores Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C. Los parámetros electroquímicos se presentan en la Tabla 7. La densidad de corriente de la ROE en el catalizador con una relación Pt:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 80:20 es mayor a la generada por el Pt-Co/C con relación Pt:Co de 80:20 y la producida por Pt/C, i.e., 12 mAcm<sup>-2</sup> a 0.9 V.

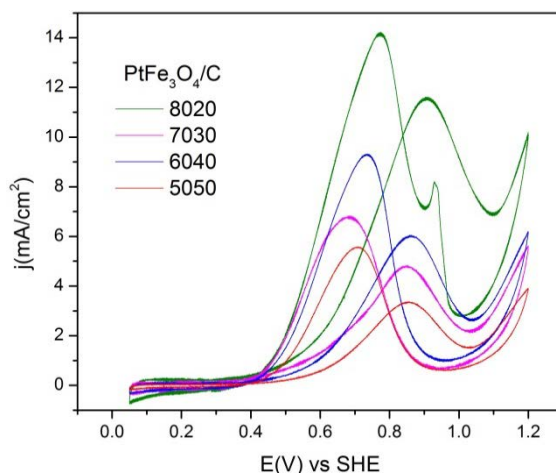


Figura 12. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C. Electrolito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0.5M saturada con N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 20 mVs<sup>-1</sup>.

En este caso, también se tiene una correlación entre el contenido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y la actividad electrocatalítica para la ROE. Solo en el caso del material con una relación 60:40 la densidad de corriente fue mayor a la del material con

una relación nominal 70:30. Esto se debe a que la composición química de este último indicó la formación de un mayor porcentaje de magnetita que el estimado de cálculos teóricos (valores no mostrados en este trabajo).

Tabla 7. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C

Relación Pt:Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Potencial de inicio para la ROE (V)	Densidad de corriente máxima (mA cm <sup>-2</sup> )
80:20	0.4	12 a 0.9 V
70:30	0.41	5 a 0.88 V
60:40	0.42	6 a 0.9V
50:50	0.49	3.5a 0.89V

La Figura 13 muestra las curvas de ROE en el sistema de catalizadores Pt-Pd/C. Estos ánodos presentan un comportamiento irregular. Por ejemplo, el material con una composición Pt:Pd 60:40 muestra la actividad catalítica más alta en términos de intensidad de corriente en el barrido positivo (Tabla 8). Mientras tanto, el material 80:20 tiene la actividad catalítica más baja, caso contrario a lo observado para los ánodos de las Figs. 11 y 12.

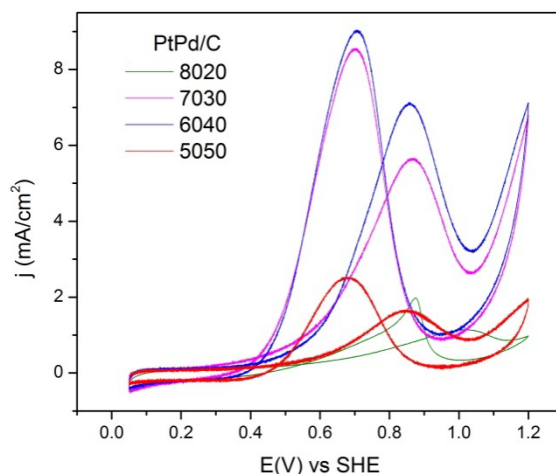


Figura 13. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Pd/C. Electrolito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0.5M saturada con N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 20 mVs<sup>-1</sup>.

Tabla 8. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema Pt-Pd/C

Relación Pt:Pd	Potencial de inicio para la ROE (V)	Pico Máximo Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )
80:20	0.45	1a 1.13 V

70:30	0.33	5.8 a 0.9 V
60:40	0.39	7a 0.89V
50:50	0.4	1.8a 0.85V

La Figura 14 presenta las curvas de polarización de la ROE en los ánodos de Pt-Ru/C. Se puede observar una correlación entre el contenido de Ru y la actividad catalítica, es decir, los nanocatalizadores con mayor cantidad de Pt (relación Pt:Ru 80:20 y 70:30) muestran mayores densidades de corriente que las de bajo contenido de Pt (relación Pt:Ru 60:40 y 50:50). Las dos últimas están incluso por debajo que el sistema monometálico en la Figura 10. El pico máximo de densidad de corriente del catalizador 80:20 es mayor (Tabla 9) que los picos de los catalizadores Pt-Pd/C y Pt-Co/C, aunque su intensidad es más baja que la obtenida del ánodo Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C con relación 80:20 (Tabla 7).

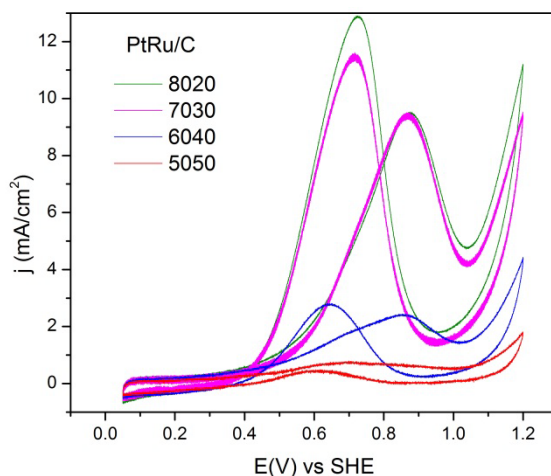


Figura 14. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Ru/C. Electrolito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0.5M saturada con N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 20 mVs<sup>-1</sup>.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema PtRu/C

Nanocatalizador	Potencial de inicio para la ROE	Potencial Máximo Densidad de corriente
Relación Pt:Ru	(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )
80:20	0.39	9 a 0.9 V
70:30	0.4	9 a 0.9 V



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

60:40	0.39	2.3 a 0.85 V
50:50	0.4	1 a 0.65V

## 4. Conclusiones

En este trabajo, se sintetizaron electrocatalizadores de estructura cristalina, empleando un método de síntesis rápido. Los resultados mostraron la formación de nanomateriales con tamaño de cristalita entre 1.6-5 nm, aproximadamente.

La evaluación electrocatalítica mostró que de los materiales sintetizados, el nanocatalizador Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C con una relación 80:20 posee la mayor actividad para la ROE en términos de densidad de corriente de oxidación (barrido de potencial positivo), con un desempeño más alto que el material Pt-Ru/C. Además, el potencial de inicio de la ROE sobre el ánodo Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C fue similar al mostrado por el catalizador Pt-Co/C, con relación Pt:Co de 80:20.

Estos resultados indicaron que un co-catalizador económico como la magnetita puede ayudar a mejorar el desempeño de ánodos para aplicaciones en celdas DAFC, además de reducir el costo de la misma.

## 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] V. Celorrio, Catalizadores Electroquímicos para Celdas de Combustible, Tesis Doctoral, Instituto de Carboquímica, (2012).
- [2] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, ELSERVIER, USA, 1-4 (2005).
- [3] J. Wiley & Sons, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, M. T. M. Kopered, NJ, USA (2009).
- [4] R. Wang, H. Wong, B. Wei, W. Wang, Z. Lei, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 10081-10086, (2010).
- [5] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mayrikakis, B. Eichhorn, Ru-PtCoreShell Nanoparticles for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen, Nature Publishing Group, USA (2008).
- [6] Y. Shao, G. Yin, J Zhang, Y. Gao, Comparative Investigation of the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Black and Carbon Nanotubes in Aqueous Sulphuric Acid Solution, Electrochimica, Acta 51, (2006).
- [7] D. Morales Acosta, Desarrollo y Caracterización de Nanomateriales Electrocatalíticos para la oxidación de ácido fórmico y su uso en celdas de combustible de flujo laminar sin membrana, Tesis Doctoral, Cideteq, (2012)