

Estudio electroquímico del comportamiento de catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt en presencia de intermediarios de la reacción de oxidación de metanol (ROM) y de etanol (ROE)

Nora Sánchez-Padilla¹, Sagrario. M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez-Varela²

¹ Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas

Blvd. Venustiano Carranza s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila, México. C.P. 25280

² Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

Avenida Industria Metalúrgica #1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila. C.P. 25900

ABSTRACT

En este trabajo se sintetizaron los nanocatalizadores core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt-solo por reducción con NaBH_4 . El análisis de XRD del Pt-solo mostró la formación de Pt cristalino con un tamaño promedio de partícula de 9 nm. Mientras tanto, el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ presentó reflexiones de Pt y de magnetita, con partículas de 7.3 nm en promedio. Las imágenes de TEM y HRTEM confirmaron la formación de partículas nanométricas, así como su arreglo cristalino. Las mediciones electroquímicas mostraron una mayor actividad catalítica de la nanoestructura core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ para la ROE, comparada con el Pt (pico máximo de densidad de corriente en el barrido positivo de 15 y 11.8 mAcm^{-2} para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt, respectivamente). Sin embargo, la actividad catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ resultó más baja para la ROM que la del Pt-solo (7.45 y 20 mAcm^{-2} en el barrido positivo, respectivamente). Con el fin de estudiar más a detalle la reducción en actividad catalítica del nanocatalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ cuando se utilizó metanol, se evaluó el comportamiento electrocatalítico de ambos nanomateriales en presencia de algunos de los intermediarios líquidos involucrados en cada mecanismo de oxidación en medio ácido (acetaldehído y ácido acético en la ROE; formaldehído y ácido fórmico en la ROM). Los resultados sugieren que el formaldehído y ácido fórmico tienen una influencia negativa en el comportamiento electrocatalítico del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$, lo que en parte puede ser el origen de su bajo desempeño para la ROM, comparado con el Pt-solo.

1. Introducción

El cambio climático es una de las peores consecuencias de un modelo energético basado en la quema combustibles fósiles. Los nuevos retos de la comunidad científica es la generación de nuevas fuentes de energía seguras, renovables, confiables y altamente eficientes. Las celdas de combustible alimentadas con moléculas orgánicas de bajo peso molecular son una alternativa potencial a usar ya que pueden ser utilizadas sin una posterior reformación y su manejo y almacenamiento es mucho más sencillo que las celdas alimentadas con H_2 [1]. Dentro de las más estudiadas están las de metanol (DMFC) y etanol (DEFC). Uno de los aspectos más importantes para su comercialización a gran escala es el desarrollo de nanocatalizadores con alto desempeño para la ROM y la ROE. Es bien conocido que el Pt es el mejor elemento en cuanto a catálisis heterogénea se refiere debido a la gran capacidad que tiene para adsorber gases como O_2 y H_2 [3]. Sin embargo también adsorbe muy bien CO, y éste compuesto es uno de los intermediarios que se producen durante la oxidación de moléculas orgánicas que bloquea los sitios activos donde puede realizarse la catálisis, lo que afecta en su desempeño. Por años se ha estudiado parámetros como catalizadores, la orientación cristalográfica de la superficie de estos, la concentración del combustible, entre otros[4], sin embargo poco se ha estudiado sobre los intermediarios formados. Por ello es necesario estudiar y desarrollar catalizadores bimetalicos que mejoren el desempeño incluyendo la capacidad de manejar adecuadamente los intermediarios que se forman en dichas reacciones. Esto debido a que las impurezas formadas pueden adsorberse y bloquear los sitios activos del material inhibiendo así la reacción de interés.

En un trabajo previamente reportado, se observó el comportamiento de $Fe_3O_4@Pt$ frente a la ROE y la ROM en el cual su actividad catalítica para oxidar etanol era notoriamente mejor que un catalizador de Pt-solo sintetizado de la misma manera que el catalizador bimetalico[5], sin embargo, su actividad catalítica para oxidar metanol era menor que en el caso de las nanopartículas de Pt-solo. Esto nos llevó a estudiar el comportamiento de ambos materiales frente a los intermediarios generados en cada oxidación.

2. Sección Experimental

Para esta investigación se utilizaron: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CTR Scientific, 99%), $NaBH_4$ (Aldrich, solución 12% p/v en NaOH 14 M), $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 37.5% Pt base), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p), H_2SO_4 (J.T. Baker, 18 M, 98.08%), metanol (Aldrich, 99.8%), etanol (Aldrich, anhidro), acetaldehído (Aldrich, 99%), ácido acético (), formaldehído (Aldrich, 99.8%), ácido fórmico (Aldrich, 88%), agua destilada y desionizada. Todos los reactivos se usaron sin ningún tratamiento o purificación previa a su utilización.

Para la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 se utilizó una solución 0.001 M de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ añadida lentamente a una solución 0.002 M de $NaBH_4$ asistiéndonos de un homogenizador-dispersador o equipo de agitación mecánica

(IKA, Ultra-Turrax© T18 basic) a temperatura controlada de 20 °C. El precipitado obtenido se centrifugó a 3000 rpm y se lavó 3 veces con agua destilada y se secaron en un desecador al vacío. Una vez obtenidas las nanopartículas del óxido férrico-ferroso se agregaron a una solución 0.002 M de NaBH_4 y se dispersaron con el agitador mecánico por un minuto. Una vez dispersadas se añadió lentamente una solución 0.001 M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ asistiéndonos nuevamente del homogenizador-dispersador a 20 °C para la obtención de los sistemas nanoestructurados $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Pt}$. Con fines comparativos sintetizamos nanopartículas de Pt-solo siguiendo el procedimiento anterior.

Para la preparación de las tintas catalíticas, se pesaron 20 mg de la muestra se mezclaron en 2 mL de agua y se agregaron 20 μL de Nafion®. Las tintas se colocaron en un baño ultrasónico por 30 minutos para lograr una dispersión uniforme, se tomó una alícuota de 10 μL , que se depositó sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 5mm. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato (Voltalab, PGZ301) a temperatura ambiente en una solución 0.5 M de H_2SO_4 y 0.5 M de cada combustible, saturada de N_2 . Se utilizó voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} .

3. Resultados y discusión

La primera evidencia de la reacción entre la solución de Fe^{3+} y el NaBH_4 es la formación de un precipitado marrón. La caracterización por XRD (figura 1a) muestra la obtención de un óxido férrico-ferroso, magnetita, con estructura cúbica tipo espinela. Se observan los picos correspondientes a las reflexiones (220), (311), (511) y (440). Posterior a la dispersión de las nanopartículas de magnetita obtenidas, se procedió a reducir el precursor de Pt en NaBH_4 para recubrir las nanopartículas de Fe_3O_4 para así obtener nanoestructuras tipo core@shell. En este punto, el precipitado formado fue de color negro y la caracterización por XRD (figura 1b) muestra la obtención de Pt metálico donde se ven los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220) además de que siguen difractando los picos correspondientes a la magnetita (señalados con asteriscos), esto debido a la diferencia estructural de ambos materiales. La figura 1c muestra los patrones de difracción de la muestra de Pt-solo sintetizada con fines de comparación, en dichos patrones se observa la formación de Pt metálico con estructura cúbica centrada en las caras. Una observación más detallada muestra el desplazamiento a ángulos mayores del material bimetalico lo que sugiere la interacción de ambos materiales, esto debido a una contracción en los parámetros de red del Pt debido a la presencia de un segundo material[2]. Utilizando la ecuación de Scherrer[6] se calcularon los tamaños de partícula, usando el pico de difracción (311) de la magnetita y el tamaño obtenido fue de 5.4 nm; para el catalizador bimetalico y el Pt se usó el pico (111) y los tamaños fueron 7.3 y 9.1 nm, respectivamente.

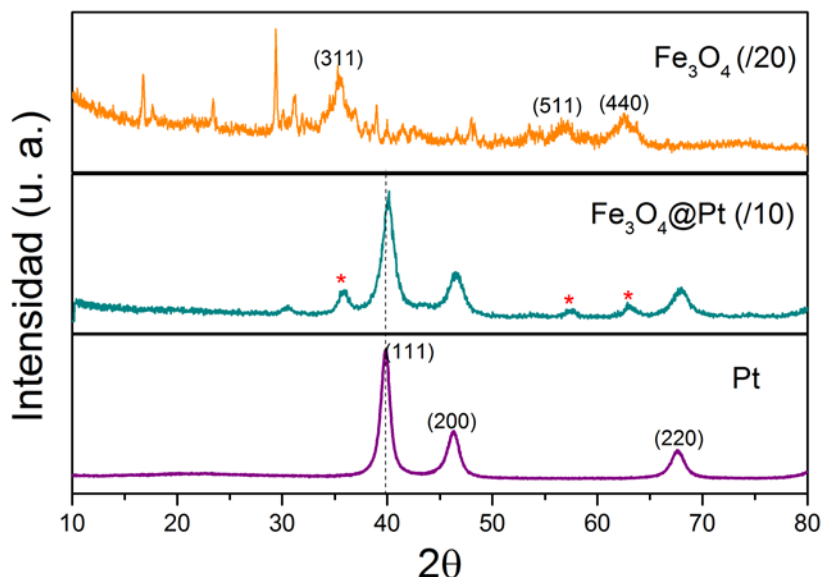


Figura 1. Patrones de difracción de a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pt}$ y c) Pt-solo.

Las imágenes de TEM corroboran la formación de nanopartículas, en ambas muestras se observa la formación de partículas semiesféricas que tienden a formar aglomerados propios de la escala nanométrica, además de tratarse de materiales no soportados (imágenes no mostradas). El tamaño de partícula promedio a partir de la medición de 100 partículas fue de $\sim 3\text{nm}$ para el catalizador bimetalico $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pt}$ y en el caso de las nanopartículas de Pt el histograma calculado muestra la formación de partículas mayormente de 6 nm. El análisis de EDS para el catalizador bimetalico, de composición nominal 50:50 (% p), muestra una composición de 34:66 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Pt}$. La tabla 1 resume el tamaño de partícula de los dos catalizadores calculados a partir de la ecuación de Scherrer y de las micrografías de TEM además de la composición estimada a partir de EDS.

Tabla 1. Resumen comparativo de la composición nominal y tamaño de partícula obtenidos a partir de XRD y TEM.

Catalizador	Composición nominal (%P)	Composición estimada por EDS (%P)	Tamaño de partícula calculado por XRD (nm)	Tamaño de partícula calculado a partir de TEM (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pt}$	50:50	34:66 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Pt}$)	7.3	3
Pt	100	100	9.1	6

Los resultados muestran una discrepancia en cuanto al tamaño de partícula calculado por XRD y TEM (Tabla 1). El análisis de a partir de la ecuación de Scherrer tiene algunas limitaciones al tratarse de fases heterogéneas, aunque da una buena aproximación del tamaño de partícula. Los valores en la tabla 1 muestran también una desviación entre la

composición obtenida con respecto a la deseada. Esto puede ser debido en gran parte a la rapidez con la que se lleva a cabo la síntesis.

Las micrografías de alta resolución (HRTEM) son mostradas en la figura 2, en ellas se muestran las características cristalinas de los catalizadores a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y b) Pt-solo a partir de los patrones de difracción de electrones en área seleccionada (SAED) que están insertados en la imagen. El análisis de Fourier confirma la co-existencia de fases adyacentes de Fe_3O_4 y Pt (figura 2a). Se observa en la figura la distancia interplanar de 0.2267 nm asociada con el pico (111) de Pt metálico con estructura FCC y la distancia de 0.2861 nm asociada con el pico (220) de Fe_3O_4 con estructura cúbica y fase espinela. En la figura 2b se observa la distancia 0.2219 nm, asociada al Pt (111).

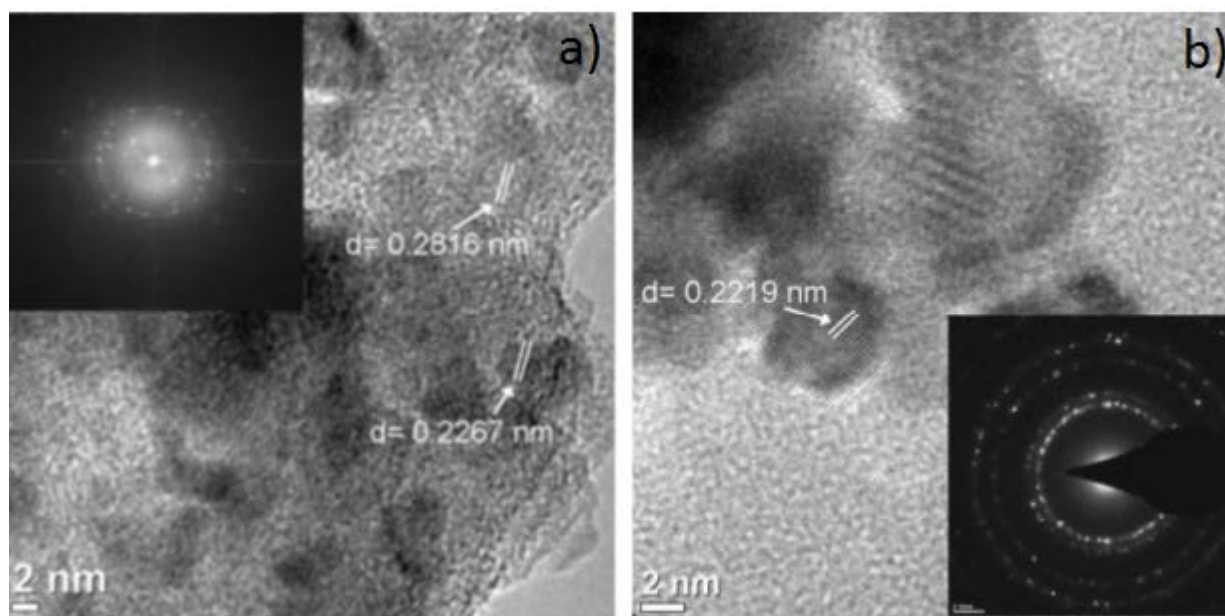


Figura 2. Micrografías de alta resolución de a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y b) Pt

La figura 3 muestra la actividad catalítica de los dos materiales para la ROM y sus intermediarios: formaldehído y ácido fórmico. En ellas se observa que en términos de densidad de corriente, el mejor catalizador para la oxidación de estos combustibles es Pt. Es decir, la actividad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ frente a los dos intermediarios de la reacción de oxidación de metanol, es decir, formaldehído y ácido fórmico es mucho más baja que la actividad del Pt frente a los mismos intermediarios, lo que se ve reflejado en la baja actividad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ frente a la ROM.

Los parámetros electroquímicos para este conjunto de oxidaciones son mostrados en la tabla 2.

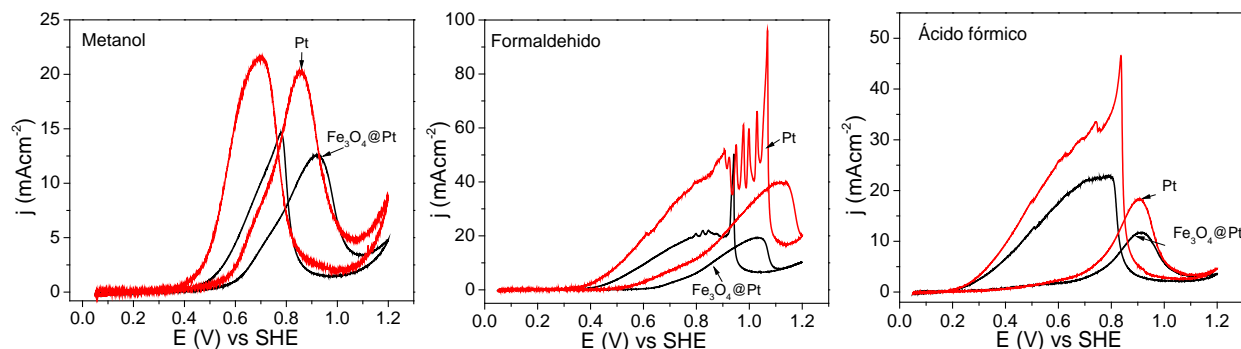


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas de la actividad catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt para oxidar metanol y sus intermediarios: formaldehído y ácido fórmico. 20 mVs^{-1} en una solución $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$ de combustible saturada de N_2 .

Tabla 2. Parámetros electroquímicos para la ROM, electro-oxidación de formaldehído y ácido fórmico sobre los electrodos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt.

Catalizador	ROM		Electro-oxidación de formaldehído		Electro-oxidación de ácido fórmico	
	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$	0.5	7.45 a 0.87 V	0.6	19.3 a 1 V	0.6	11.6 a 0.91
Pt	0.5	20.2 a 0.85 V	0.5	39.47 a 1.1 V	0.54	18 a 0.9 V

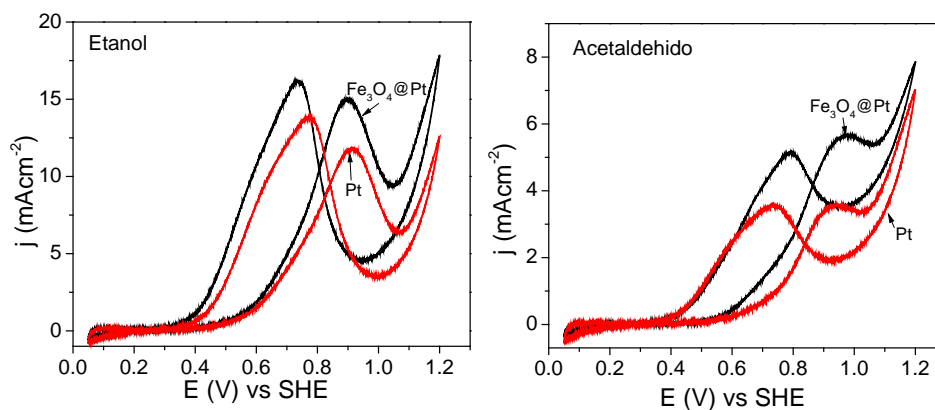


Figura 4. Voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt para la oxidación de etanol y acetaldehído. Electrolito $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$ combustible saturados de N_2 .

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

La figura 4 muestra las curvas de la oxidación de etanol y uno de sus intermediarios: acetaldehído, en ellas se observa claramente que la actividad del material bimetalico es superior al catalizador de Pt. La tabla 3 muestra los parámetros electroquímicos para la ROE y para la electro-oxidación de acetaldehído. En ambas oxidaciones se ve la superioridad de la actividad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ comparado con Pt. Esto sugiere que la interacción entre Fe_3O_4 y Pt y los cambios electrónicos originados debido a ésta influyen en la mejoría de la actividad catalítica del material compuesto. Además, cabe destacar que pese a que el mecanismo de oxidación requiere de energía para romper un enlace C-C, dicho catalizador bimetalico es mejor que Pt.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para la ROE y electro-oxidación de acetaldehído sobre los electrodos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt.

Catalizador	ROE		Electro-oxidación de acetaldehído	
	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$	0.4	15 a 0.9 V	0.54	5.6 a 0.97 V
Pt	0.48	11.8 a 0.91 V	0.6	3.5 a 0.94 V

Otro de los intermediarios que se generan al oxidar etanol es ácido acético. La figura 5 muestra la actividad de ambos materiales frente este intermediario. En ambas gráficas se observa que el dicho ácido orgánico no muestra el comportamiento típico de una oxidación, es decir, no aparece ningún pico durante los barridos positivo y negativo. Se observa también un ligero aumento del área de adsorción y desorción de H_2 , además de un decremento en la región de la formación de óxidos. En resumen, este resultado indica que ambos ánodos son prácticamente inactivos a la presencia de este intermediario[7]. Esto sugiere que el acetaldehído (en Fig. 4) es el intermediario que reduce la actividad catalítica del Pt para la ROE.

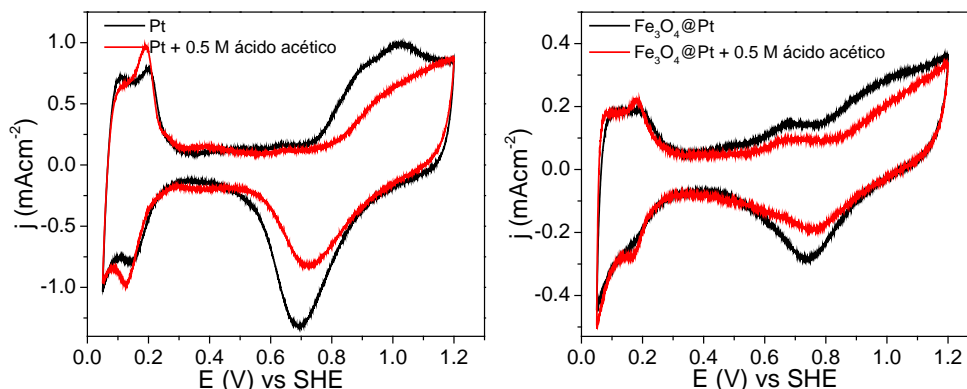


Figura 5. Voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt para la oxidación de ácido acético. Electrolito $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$ de ácido acético saturado de N_2 .

4. Conclusiones

En este trabajo se observó el comportamiento electroquímico de dos catalizadores, Pt y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$, frente a la ROM y ROE y sus intermediarios. Se observó que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ es mejor que Pt solo para la oxidación de etanol y de acetaldehído, además de que el ácido acético en medio ácido no funciona como combustible. El análisis de XRD y de HRTEM corrobora la formación de nanopartículas así como las interacciones de ambos materiales en el catalizador bimetalico.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del programa 79870 y al Programa de Redes Temáticas.

6. Referencias

- [1] G. Wu, R. Swaidan, and G. Cui, *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 180–188, Oct. 2007.
- [2] G. Wu, R. Swaidan, and G. Cui, “Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn / C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process,” vol. 172, pp. 180–188, 2007.
- [3] M. T. M. Koper, *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [4] M. J. Prieto and G. Tremiliosi-filho, “Electrochemistry Communications The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode,” *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 6, pp. 527–529, 2011.

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

- [5] N. M. Sánchez-Padilla, S. M. Montemayor, L. a. Torres, and F. J. Rodríguez Varela, “Fast synthesis and electrocatalytic activity of M@Pt (M = Ru, Fe₃O₄, Pd) core-shell nanostructures for the oxidation of ethanol and methanol,” *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1–8, Nov. 2012.
- [6] J. Langford and A. Wilson, “Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size,” *Journal of Applied Crystallography*, pp. 102–113, 1978.
- [7] S. C. S. Lai and M. T. M. Koper, “Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes,” *Faraday Discussions*, vol. 140, p. 399, 2009.