

**Síntesis y Caracterización del Nanocatalizador Bimetálico Pt-Fe₃O₄ Soportado en MWCNT como Ánodo
para la Oxidación de Etanol en Medio Ácido**

P.C. Meléndez González¹, Sagrario M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez Varela^{2,3*}, D. Morales Acosta^{2,3}
Y. Verde-Gómez⁴, B. Escobar⁴

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

⁴Instituto Tecnológico de Cancún, Kabah Km 3, Cancún,
Quintana Roo, 77500, México, Quintana Roo, 77500, México

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

ABSTRACT

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación electroquímica de Pt-Fe₃O₄ soportado en nanotubos de carbón (Pt-Fe₃O₄/C) para la reacción de electro-oxidación de etanol (ROE) en medio ácido, sintetizado mediante el método de impregnación-reducción empleando NaBH₄ como agente reductor. Para efectos de comparación Pt/C se obtuvo por el mismo método de síntesis. La composición metálica de Pt en los materiales es aproximadamente de un 20% (en peso) en ambos casos. Los electrocatalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y su actividad electrocatalítica se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV). La actividad catalítica de los materiales fue evaluada para la reacción de electro-oxidación de etanol (ROE) en medio ácido. La longitud de los MWCNT utilizados como soporte es de aproximadamente 5µm, además es posible observar algunos aglomerados de partículas metálicas. La caracterización electroquímica de Pt-Fe₃O₄ mostró un menor potencial de inicio para la ROE, 0.39 V, comparado con Pt/C (0.42 V) y una mayor densidad de corriente 12 mA/cm² y 7.5 mA/cm² para Pt-Fe₃O₄/C y el Pt/C, respectivamente. Además, las pruebas realizadas muestran una mayor estabilidad química para Pt-Fe₃O₄/C aun después de 500 ciclos. Los resultados obtenidos sugieren que la magnetita, un co-catalizador económico, contribuye al desempeño del Pt, por lo que Pt-Fe₃O₄/C podría ser utilizado como ánodo en celdas DAFC.

1. Introducción

En países desarrollados la búsqueda por nuevas alternativas para la generación de energía de manera menos contaminante ha centrado la atención en el hidrógeno como vector energético. Una de las tecnologías altamente eficiente y baja contaminación son las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos capaces de transformar energía química en energía eléctrica. 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. 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 un combustible renovable, en el sentido que puede ser producido en gran cantidad de la fermentación de biomasa. Además, al ser un combustible líquido puede ser transportado y almacenado más fácilmente que el H_2 gaseoso.

El Pt es usado como principal catalizador de estas reacciones gracias a sus propiedades químicas y físicas. Una de las principales desventajas es su costo, y una forma de disminuir su uso es la síntesis de electrocatalizadores con aleaciones bimetálicas, trimetálicas o síntesis de nanopartículas estructuradas tipo core-shell. Por otro lado los soportes de carbón son también utilizados para mejorar la actividad catalítica de los materiales, con el propósito de incrementar área superficial. Los MWCNT 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. Por lo anterior, es necesario encontrar métodos de síntesis prácticos, rápidos y eficientes. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de Pt- Fe_3O_4/C sintetizados por el método de reducción-impregnación usando $NABH_4$ como agente reductor. Los materiales fueron sintetizados en tiempos de reacción menores a 10 minutos y en condiciones de baja temperatura. La actividad electrocatalítica de los materiales fue evaluada en términos de actividad para la ROE.

2. Sección Experimental

2.1 Reactivos y equipo utilizado

Para la síntesis del electrocatalizador se utilizaron los siguientes reactivos: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CTR Scientific, 99 %), y $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (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). Los lavados de los catalizadores se realizaron utilizando agua desionizada. El soporte empleado fue

MWCNT (sinterizados en nuestro laboratorio). 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 previo. 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 sonificación (Branson 2510).

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 adicionó la cantidad de NaBH_4 para reducir la sal de Pt, y se agregó la solución de ácido cloroplátinico hexahidratado 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.

Del mismo modo, se realizó la síntesis del Pt/MWCNT con el mismo procedimiento, siguiendo el orden de los pasos mencionados para la síntesis del electrocatalizador bimetálico.

2.2 Técnicas electroquímicas

La preparación de tintas catalíticas consistió en tomar 10 mg de muestra en polvo en un vial, se agregó 1 ml de Propanol y 5 μl de Nafion®, siguiendo lo mismo para cada uno de los electrocatalizadores. Para mejorar la dispersión de los catalizadores en las tintas, se colocaron en un baño de sonificación durante 30 minutos. Para la preparación del electrodo de trabajo se tomó una alícuota de 10 μl de la tinta previamente preparada y se depositaron sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE, Pine Inst) con carbón vítreo de 5 mm de diámetro, se dejó secar para su posterior uso.

Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de vidrio conformada por tres electrodos: un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y una placa de platino como contraelectrodo. Los valores de potencial en los voltamperogramas están referidos al electrodo normal de hidrógeno (SHE). La actividad electroquímica de los catalizadores fue evaluada mediante un potenciostato (Voltalab, PGZ301) en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M).

Previo a la evaluación electrocatalítica para la ROE, se realizaron barridos de potencial de 0.05 V a 1.2 V (vs SHE) a 50 mV/s^{-1} por 40 ciclos, para obtener un perfil reproducible de la superficie. Posteriormente, se efectúa nuevamente la VC a los mismos potenciales pero con una velocidad de barrido de 20 mV/s^{-1} por 3 ciclos, se grafico el tercer ciclo para conocer la actividad electroquímica del material.

Los nanocatalizadores fueron sometidos a curvas de polarización con un barrido de potencial de 0.6 V a 1.2V vs SHE a 75mV/s^{-1} por 500 ciclos para conocer la estabilidad de cada uno. Se compara el área electroquímicamente activa obtenida de las activaciones a 20mV/s^{-1} antes y después de la polarización. El estudio para la oxidación de etanol fueron adicionando 10 ml de una solución de Etanol 0.5M + H_2SO_4 0.5M con una atmósfera de N_2 .

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica

Previo a la caracterización estructural, la composición elemental de los catalizadores de cada muestra fue determinada por SEM-EDX con el objetivo de confirmar la eficiencia del método de síntesis utilizado. Los resultados del análisis elemental confirman la presencia de Pt metálico con un porcentaje en peso ca. 20%. De la figura 1y 2 es posible apreciar algunos cúmulos de partículas metálicas de $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4$ y Pt distribuidas sobre los nanotubos de carbón.

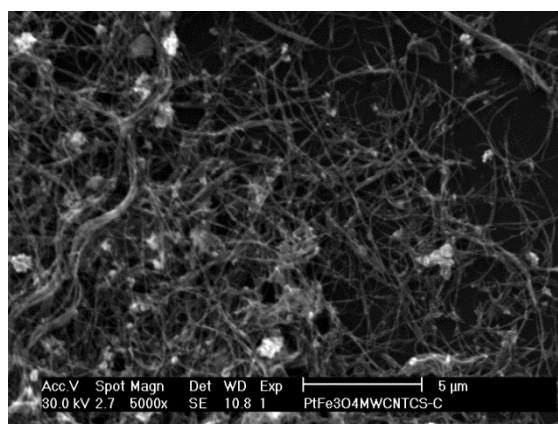


Figura 1. Imagen SEM de $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

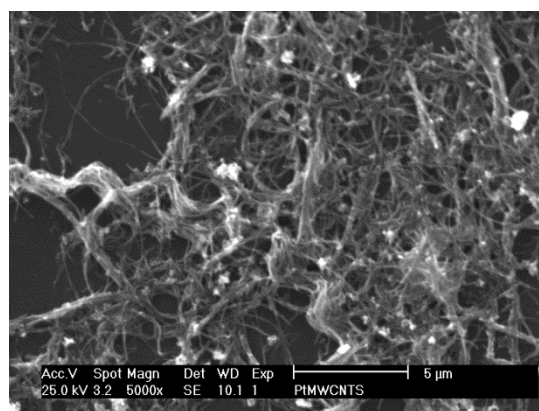


Figura 2. Imagen SEM de Pt/C

3.2 Caracterización electroquímica

Los nanocatalizadores desarrollados se sometieron a evaluaciones electroquímicas para determinar su área electroquímicamente activa, estabilidad, así como su actividad catalítica para la ROE. La imagen 3 muestra las voltamperometrías cíclicas para Pt-Fe₃O₄/C (fig. 3a) y Pt/C (fig. 3b) en H₂SO₄ 0.5 M en un rango de potencial de 0.05 a 1.2V vs. SHE. Las mediciones se realizaron en atmosfera inerte de N₂ a temperatura ambiente y 20 mV s⁻¹. En ambos casos es posible observar un comportamiento típico para Pt, las zonas de adsorción y desorción de hidrógeno (de 0.25 a 0.05V), la región de formación de óxidos (de 0.8 a 1.1V), la región de la doble capa y la reducción de estos (de 1 a 0.55 V). Al evaluar las diferencias en la región de hidrógeno antes y después de las pruebas de estabilidad, se aprecia que el PtFe₃O₄/C es un nanocatalizador estable en medio ácido. Es decir, las pérdidas de área electroquímicamente activa son despreciables en este material, comparables con las observadas para Pt/C. Por otro lado, después de las pruebas de estabilidad es posible observar que el pico de reducción de óxidos para Pt se encuentra desplazado hacia valores más positivos (0.53V) que en Pt-Fe₃O (0.57V), lo cual podría estar asociado a la presencia de la magnetita en Pt.

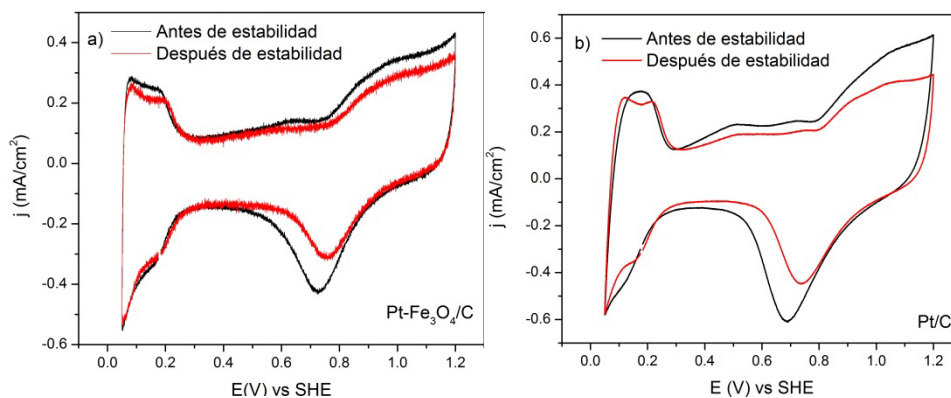


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas de Pt-Fe₃O₄/C (a) y Pt/C(b) antes y después de estabilidad a 20 mV/s⁻¹.

La figura 4 compara los voltamperogramas cíclicos de ambos catalizadores (Pt-Fe₃O₄/C y Pt/C) obtenidos en el rango de potencial de 0.05 V a 1.2 vs. SHE, los cuales corresponden al estudio de la ROE. Las mediciones se realizaron en presencia de etanol 0.5 M en H₂SO₄ 0.5 M. En ambos casos se observa un poco de oxidación en sentido anódico, lo cual es típicamente observado para la oxidación de etanol sobre Pt. Sin embargo en sentido inverso se observan algunas diferencias en la forma e intensidad del pico. Sobre Pt-Fe₃O₄/C la ROE comienza a un valor de potencial menor y el potencial al cual se obtiene la máxima densidad de corriente se encuentra desplazado 30 mV menos que para Pt/C. El pico de oxidación en sentido inverso sugiere que los intermediarios formados sobre la superficie de ambos catalizadores podrían ser distintos. Además, la intensidad de corriente generada durante la

reacción de etanol sobre Pt-Fe₃O₄ es 60% mayor que la obtenida para Pt. Los valores del potencial de inicio y de densidad de corriente máxima para la ROE son resumidos en la tabla 1.

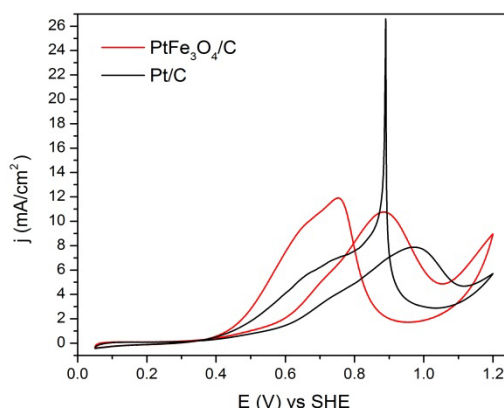


Figura 4. Curvas de polarización de la ROE sobre los electrocatalizadores Pt-Fe₃O₄/C y Pt/C en una solución de H₂SO₄ 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂ a 20 mV/s⁻¹

La figura 4, evidencia claramente la mejora en el desempeño de Pt cuando la magnetita es incorporada como co-catalizador, no solo en términos del potencial de oxidación sino también en corriente.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la ROE para el nanocatalizador monometálico Pt/C.

Nanocatalizador	Potencial de inicio	Densidad de Corriente
Pt-Fe ₃ O ₄ /C	0.39 V	12 mA/cm ² a 0.89 V
Pt/C	0.42 V	7.5 mA/cm ² a 0.98 V

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica de ambos catalizadores muestran un mejor desempeño para la ROE sobre Pt-Fe₃O₄/C comparado con Pt/C y un comportamiento similar en términos de estabilidad. El desplazamiento en el valor del potencial de oxidación del etanol hacia potenciales más anódicos y los valores de densidad de corriente alcanzados demuestran que Pt-Fe₃O₄ posee propiedades electrocatalíticas superiores a las de Pt, por lo que esta co-catalizador podría ser utilizado como ánodo en una celda de combustible de etanol directo.

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.

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

6. Referencias

- [1] J. M. J. L. Blomen and M. N Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York and London, (1993).
- [2] K. B. Prater, J. Power Sources, 51, 139 (1994).
- [3] J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry: Electrodicts in Chemistry, Engineering, Biology and Enviromental Science, 2nd ed. Vol. 2B, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y., (2000).
- [4] M. K. Ravikumar and K. Shukla, J. Electrochem. Soc., 143, 2601 (1996).
- [5] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (2000).