

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE ELECTROCATALIZADORES TIPO PtPd/MWCNT COMO ELECTRODOS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL OXÍGENO (ORR) TOLERANTES AL ETILENGLICOL.

D. Morales-Acosta¹, L.G. Arriaga¹, L. Alvarez-Contreras², S. Fraire Luna³,
F. J. Rodríguez Varela³

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México
E-mail address: dmorales@cideteq.mx

Phone: (52)-442-211-6069

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

³Cinvestav Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Monterrey Km. 13.5, Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

¹Tel (442)2116000, Fax (442)2116001, dmorales@cideteq.mx

RESUMEN

Electrocatalizadores Pt-Pd/MWCNTs (relación atómica Pt:Pd 43:57) y Pt/MWCNTs fueron sintetizados y evaluados como cátodos para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) con aplicación de celdas de consumo directo de etilenglicol (Direct Ethylene Glycol Fuel Cells, o DEGFC). Como referencia, un material comercial tipo Pt/C fue también evaluado. Se encontró que Pt-Pd/MWCNTs tiene una alta capacidad de tolerancia al etilenglicol (EG) y una selectividad mayor hacia la ORR comparado con el cátodo basado en Pt-solo. Como resultado, el cambio en potencial de inicio de la ORR, E_{onset} , en Pt-Pd/MWCNTs fue considerablemente menor que el cambio en Pt/MWCNTs o Pt/C. La talla de partícula promedio (de XRD) fue 3.5 nm y 4 nm para Pt/MWCNTs y Pt-Pd/MWCNTs, respectivamente. Un moderado grado de aleación fue determinado para el material. Una aplicación ventajosa para electrocatalizadores tipo Pt-Pd debe ser en DEGFCs.



1.- Introduction

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) han atraído la atención para la generación de energía en dispositivos portátiles principalmente. Hasta ahora metanol ha sido considerado como el mejor combustible en este tipo sistemas. Sin embargo el metanol es toxico, altamente inflamable y presenta la tendencia de a permear a través de la membrana desde el anodo hacia el cátodo disminuyendo así la eficiencia de la celda combustible. Un combustible apropiado seria aquel que pueda ser completamente oxidado hasta CO_2 , con pocos o ningún subproducto, y que pueda ser usado a $T < 100^\circ\text{C}$ y presión atmosférica), costo accesible y comercialmente disponible. El Etilenglicol (EG) posee características favorables con estos requerimientos; poseen un mayor punto de ebullición (198°C), y su manejo es mas seguro comparado con el metanol¹. Pt sin soporte ha sido uno de los catalizadores propuestos para llevar a cabo la RRO en celdas de combustible de etilenglicol directo (DEGFC, por sus siglas en inglés) sin embargo su rendimiento se ve seriamente afectado, disminuyendo así la eficiencia de la celda. Aleaciones de Pt han mostrado excelentes propiedades electrocatalíticas para la RRO y elevada tolerancia al EG^{2,3}. Catalizadores bimetalicos soportados tales como Pt-Co^{2,3}, Pt-Cr^{3,4} y Pt-Fe⁵ han mostrado una mejora en la absorción y reducción de O_2 en presencia de moléculas orgánicas, manteniendo una cinética rápida. $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{C}$ ha mostrado una mejor actividad para la RRO en presencia de metanol comparado con Pt/C ⁶. El desarrollo de electrocatalizadores con alta selectividad selectivos para la RRO y con elevada tolerancia al EG es considerada como una área de investigación. En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de Pt-Pd/MWCNTs para la RRO en presencia de diferentes concentraciones de etilenglicol. Las curvas de polarización para la RRO obtenidas en ausencia y presencia de EG son mostradas y los resultados fueron comparados con los obtenidos Pt/C y Pt/MWCNT

2.- Experimental

2.1 Síntesis de electrocatalizadores y caracterización fisicoquímica.

Pt-Pd/MWCNTs y Pt/MWCNTs con una relación nominal de 40:60 y 100:0 respectivamente fueron sintetizados por el método de impregnación. Los nanotubos de carbón (MWCNT, por sus siglas en inglés) empleados como material de soporte fueron sintetizados por el método de spray-pirolisis, las condiciones de síntesis ya han sido reportadas anteriormente⁵. El procedimiento de síntesis de los catalizadores se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando NaBH_4 como agente reductor⁷. Una cantidad molar de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Stream Chemicals 99%) fue disuelta en agua deionizada, el mismo procedimiento fue seguido para el precursor de Pt ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Stream Chemicals 99%). Ambas soluciones fueron adicionadas al los nanotubos

previamente dispersados en agua deionizada, manteniendo agitación ultrasónica durante dos horas. Posteriormente el NaBH_4 98.5% en solución fue adicionado lentamente (gota a gota), manteniendo las mismas condiciones de agitación por 1 hora. La solución resultante fue filtrada y lavada varias veces con agua deionizada y posteriormente secada en un horno a 60 °C. El mismo procedimiento de síntesis fue seguido para Pt/MWCNTs.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante difracción de rayos X (DRX), usando una difractómetro Phillips X-Pert operando a 43 kV y radiación $\text{CuK}\alpha$. El tamaño de cristal fue calculado a partir del pico (220). La morfología de los materiales y la cuantificación de los metales (Pt y Pd) se llevó a cabo en un microscopio de barrido electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM modelo 5800-LV acoplado a un analizador Rayos-X con dispersión de energía (EDX); la distribución y tamaño de las partículas en los nanotubos de carbón fue obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET) modelo CM200 operado a 200 kV (MET).

2.2 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores

La evaluación electroquímica de los electrocatalizadores se llevó a cabo mediante voltamperometría lineal (VL) en un bipotenciostato (AFCBP1, Pine Inst.) empleando una celda electroquímica de tres electrodos; carbón vítreo como electrodo de trabajo (área geométrica = 0.196 cm^2), como electrodo de referencia Ag/AgCl y como contraelectrodo malla de platino. Los materiales electrocatalíticos fueron evaluados mediante VL para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en H_2SO_4 0.5M- O_2 saturado en presencia de diferentes concentraciones de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$): 0.125, 0.25, 0.5 y 1 a 5 mV/s. Todas las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C. El procedimiento empleado para la preparación de los electrodos de trabajo ya ha sido descrito anteriormente⁸. $\text{Pt}_{40}\text{Pd}_{60}$ /MWCNTs fue ultrasonicamente mezclado hasta obtener una tinta con una densidad 5 mg catal/mL, posteriormente una alícuota de 10 μL fue depositada sobre el electrodo de carbón vítreo.

3.- Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las imágenes de MEB y MET de $\text{Pt}_{40}\text{Pd}_{60}$ /MWCNTs, es posible apreciar algunos puntos brillantes (a), que de acuerdo al análisis de EDX comprueba la presencia de Pt y Pd con una composición química promedio de Pt:Pd 43:57. El porcentaje correspondiente a la carga de catalizador fue estimado en 14%. De la imagen 1 (b) obtenida por MET se puede observar la distribución homogénea de las partículas de Pt-Pd a lo largo del NTC con un tamaño de partícula promedio de 5.5 nm obtenido a partir del histograma de distribución de tamaño (no mostrado).

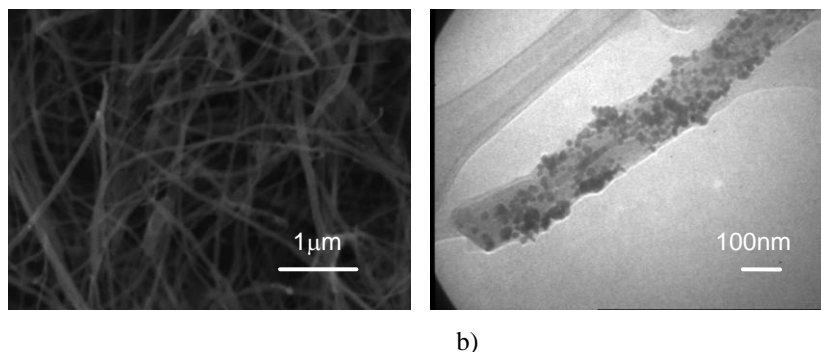


Figura 2. Imágenes de $Pt_{40}Pd_{60}/MWCNTs$ a) MEB y b) MET⁷.

Los patrones de difracción de Rayos X obtenidos a partir de los materiales sintetizados Pt/MWCNTs y Pt-Pd/MWCNTs son mostrados en la figura 2.

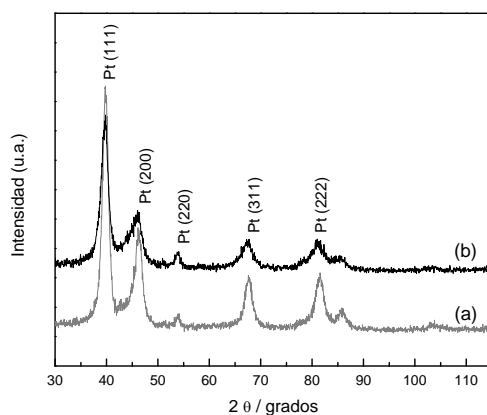


Figura 2. Patrones de difracción de Rayos X de $Pt/MWCNTs$ y $Pt-Pd/MWCNTs$.

Los difractogramas muestran una estructura cristalina FCC característica para Pt, en ambos patrones se observan picos correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de platino metálico. En el caso de Pt-Pd se observa un ligero desplazamiento a mayores ángulos de Bragg, debido a la incorporación de Pt en la red cristalográfica de Pt indicando un moderado grado de aleación entre ambos metales, esto es corroborado por los valores del parámetro de red obtenidos (0.392 y 0.395 nm para Pt/MWCNT y Pt-

Pd/MWCNT, respectivamente. A partir de la ecuación de Scherrer y fue posible determinar el tamaño promedio de cristal del pico (220), 3.5 y 4 nm para Pt/MWCNT y Pt-Pd/MWCNT, respectivamente. La figura 3 (a) muestra la respuesta electroquímica obtenida por voltamperometría lineal para Pt/MWCNTs en presencia de diferentes concentraciones de etilenglicol (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) y ausencia de este a 1600 rpm. En ausencia de EG el comportamiento es muy similar que para Pt/C comercial (figura 3b), además de esto se observa un desplazamiento hacia valores de potencial mas negativos, aproximadamente 110 mV. En presencia de etilenglicol (a 1600 rpm), las densidades de corrimiento obtenidas para Pt-Pd-MWCNTs son menores comparadas con Pt/C comercial. En presencia de la concentración mas elevada de etilenglicol 0.125 M es desplazamiento del potencial para Pt-Pd/MWCNTs es de aproximadamente 470 mV, comparado con Pt/C (617 mV).

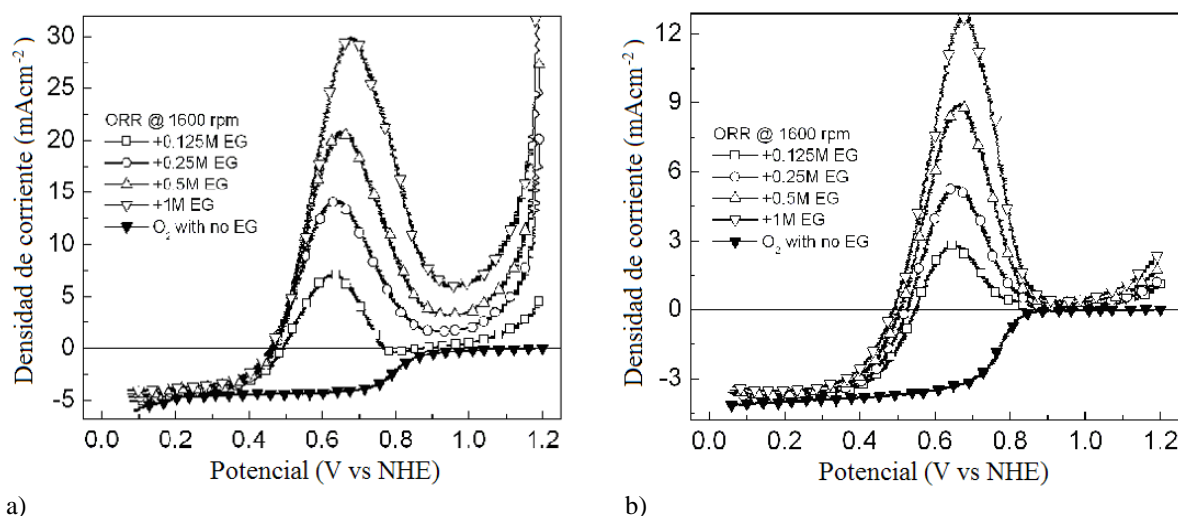


Figura 3. Voltamperometría lineal para Pt/C (a) y Pt/MWCNTs (b) en la RRO a diferentes concentraciones de EG (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) y en ausencia de este a 1600 rpm⁷

En la figura 4 se muestran las voltamperometrias lineales obtenidas para Pt-Pd/MWCTs evaluado bajo las mismas condiciones que Pt/MWCNTs. En ausencia de EG el comportamiento para la RRO es muy similar, cuando la concentración (EG) es incrementada a 0.125 M no se observan corrientes asociadas a la oxidación de EG como las obtenidas para Pt/C. A esta misma de concentración (0.125 M) la RRO es observada aproximadamente a 219 mV, es decir 54 mV menos que lo observado para Pt/C (273 mV). Los valores de densidad corriente obtenidos para este electrocatalizador son similares a los obtenidos para Pt/MWCNTs. Las

densidades de corriente obtenidas para este catalizador son menores comparadas con Pt/C (fig. 3b), sin embargo el rendimiento de este en presencia de EG es mucho mayor.

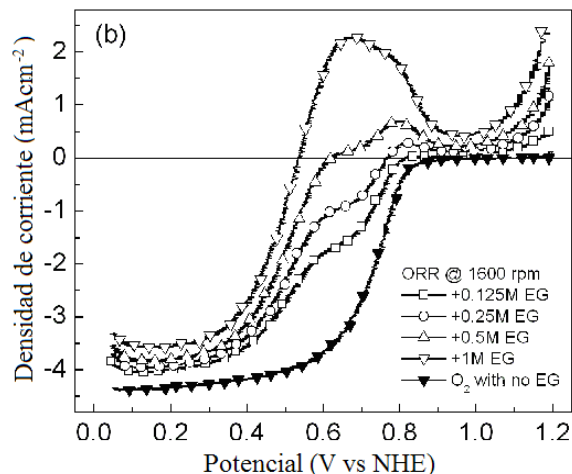
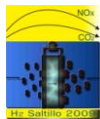


Figura 4. Voltamperometria lineal para PtPd/MWCNTs en la RRO a diferentes concentraciones de EG (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) y en ausencia de este a 1600 rpm⁷.

La tolerancia observada para Pt-Pd en presencia de altas concentraciones de EG puede ser relaciones al grado de aleación entre Pt y Pd, y por tanto una menor adsorción sobre los sitios de Pt solo. Esto puede ser soportado desde el punto de vista que Pd es inactivo para la oxidación de EG, de acuerdo a reportes previos⁹. Por otro lado la estabilidad de los MWCNTs fue evidenciada por los bajos valores de corriente de oxidación obtenidos para Pt/MWCNTs y Pt-Pd/MWCNTs a valores de potencial mayores de 1.1 V comparados con los obtenidos para Pt/C, asociados a la oxidación del soporte empleado.

4.- Conclusiones

La actividad catalítica de Pt₄₀Pd₆₀/ MWCNTs fue evaluada a diferentes concentraciones de EG, demostrando una alta selectividad y tolerancia al etilenglicol. En presencia de 0.25 M de EG no se observan valores de corriente asociados a la oxidación de EG comparado con Pt solo. Aun cundo a mayores concentraciones existen una contribución asociada a la oxidación de EG, estos valores fueron menores comparados con Pt/MWCNTs y Pt/C. La estabilidad de los MWCNTs empleados como soporte fue evidenciado por los bajos valores de corriente obtenidos a valores de potencial por encima de 1.1V, indicando su baja velocidad de oxidación comparado con los observados para Pt/C. Las propiedades observadas en Pt₄₀Pd₆₀/ MWCNTs en la



RRO así como la estabilidad del soporte hacen de este un candidato para ser usado como cátodo en celdas de combustible de etilenglicol directo.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto GRANT61067.

6.- Referencias

1. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, A. Melman, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (4) (2001) 38-41.
2. E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani, *J. Power Sources* 106 (2002) 245.
3. T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 164 (2007) 111.
4. F. J. Rodríguez Varela, O. Savadogo, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 4 (2009) 17.
5. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1938.
6. V. Baglio A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. A. Godinez, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B829.
7. J. Yang, J. Y. Lee, Q. Zhang, W. Zhou, Z. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B776.
8. D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna, J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1414-1417.
9. F.J. Rodríguez Varela, O. Savadogo, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B618.
10. F.J. Rodríguez Varela, S. Fraire Luna, R. Dabek Klapco, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 12 (2009) 003.