

EFFECTO DE LA RUTA DE PREPARACION DE NANOPARTICULAS BASADAS EN PLATINO VERSUS LA ELECTRO-REDUCCION DE NITRATOS Y LA ADSORCION DE PROTONES

L.A. Estudillo-Wong¹, E. Torres-Santillán², E. M. Arce-Estrada², J.R. Vargas-García², N. Alonso-Vante³, A. Manzo-Robledo^{1*}

¹Laboratorio de Electroquímica y Corrosión, ²Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) IPN, México
D.F., México.

³Laboratoire d'Electrocatalyse, UMR-CNRS 6503, Université de Poitiers, F-86022 Poitiers, France.

*Tel 57296000 ext. 55146, amanzor@ipn.mx

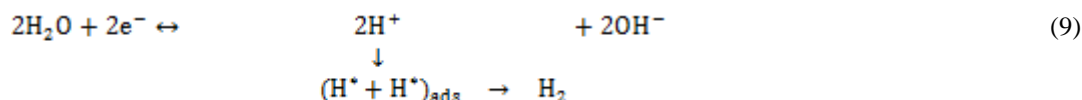
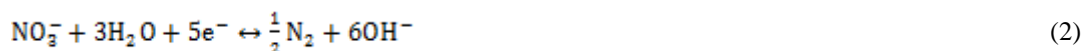
RESUMEN

La electro-reducción de iones nitrato (NER) sobre nano-partículas de platino-(estaño) sintetizadas vía MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) y vía carbonilo (*carbonyl complex route*, CCR) soportadas sobre nano-tubos de carbón (NTC) y carbón Vulcan (C), fue llevada a cabo en medio alcalino. Estos catalizadores fueron depositados sobre carbón vítreo de 4.0mm de diámetro. La técnica de voltametría cíclica fue utilizada para evaluar dicha reacción de reducción. Diferentes magnitudes de corriente versus la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la NER fueron encontradas. Sin embargo, los procesos de adsorción de protones e iones nitrato en la superficie de los catalizadores evaluados se presentan en un intervalo de potencial de -0.7 a -1.0V/SCE, indicando que el mecanismo de reacción es similar. Estudios en función de la concentración de nitratos indican que la magnitud de corriente de reducción disminuye y, además, presentan magnitudes diferentes en función del catalizador/sustrato en turno. Estas variaciones son explicadas en términos de desordenes locales debidos a la naturaleza del sustrato y al tamaño de las nano-partículas dado por el método de preparación. Indirectamente, los parámetros cinéticos calculados permitieron elucidar dichas suposiciones.

Palabras clave: Reacción de Evolución de Hidrógeno, Reducción de Nitratos, Nano-partículas, MOCVD-CCR, Electro-catálisis.

1. Introducción.

En los últimos años la electro-reducción de iones nitrato ha tomado interés debido al impacto ambiental en mantos acuíferos^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11}. Esta reacción a transferencia de carga multi-electrónica es afectada por la adsorción-desorción de protones (reacción de evolución de hidrogeno, HER)¹². Por lo tanto, la selectividad de la reducción es influencia por el pH. Por ejemplo, en medio alcalino las reacciones (1-8) son posibles¹³. Mientras que la reacción (9) corresponde a la HER.



Algunos estudios reportan amoníaco como producto principal (reacción 3)^{14, 15}. En este sentido, la reducción electroquímica de NO_3^- es también importante para la síntesis de moléculas de interés comercial. De acuerdo a las reacciones (1-8) el control de la cinética (por ejemplo, semiconductores dopados para incrementar la sobretensión⁵) de la difusión-adsorción de protones es importante¹⁶. Por otro lado, el soporte de los catalizadores juega un papel crucial en los procesos redox. Por tal motivo, grafito, carbón vulcan y nanotubos de carbón han sido utilizados para diferentes propósitos^{17, 18, 19}. Mientras que para la reacción de iones nitrato carbón vulcan XC72, Al_2O_3 y TiO_2 ^{3, 20, 21, 22} han sido empleados. En el presente trabajo, la reducción electroquímica de iones nitrato (NER) fue estudiada sobre nano-partículas a base de platino (Pt y Pt-Sn) sintetizadas por dos rutas de preparación: *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD, para Pt) y *carbonyl complex route* (CCR, para Pt-Sn). Estas nano-partículas fueron soportadas, con diferentes cargas nominales de metales, en nanotubos de carbono (Pt/NTC) y carbón vulcan (Pt-Sn/C).

2. Parte Experimental.

2.1 Síntesis y preparación de los electrodos

Las nano-partículas (bi)-metálicas (Pt-Sn) vía CCR y platino (Pt) vía MOCVD fueron sintetizadas como se describe en estudios previos^{19, 23, 24}. Cierta cantidad de soporte fue agregada con el fin de obtener diferentes cargas nominales de catalizador. Tres cargas de platino sobre nanotubos de carbono fueron evaluadas: Pt_x/NTC ($x=1, 5$ y 15%). Mientras que las nano-partículas bimetalicos sobre carbón vulcan fueron: $(Pt-Sn)_x/C$ con $x = 10$ y 20% . 10mg de catalizador, 0.5mL de Nafión (5%wt, Aldrich) fueron mezcladas en 2.5mL de agua destilada. La mezcla obtenida fue sometida a ultrasonido durante 20 min. 4 μ L de esta *tinta* fue depositada en un sustrato de carbón vítreo previamente pulido (diámetro 4.0mm) y secada en una atmosfera de argón durante 30min.

2.2 Medidas Electroquímicas

Una celda convencional a tres electrodos fue utilizada para las medidas electroquímicas. Un electrodo de carbón y uno de calomel (SCE) sirvieron como electrodo auxiliar y electrodo de referencia, respectivamente. El potencial fue controlado con ayuda de un Potenciostato/Galvanostato (Autolab 30-2). El electrodo de trabajo fue activado (a una velocidad de barrido de 50mV/s) en una solución 0.5M H_2SO_4 previo a la reducción de nitratos (a diferentes concentraciones de NO_3^-) en medio alcalino (0.5M de NaOH) y a una velocidad de barrido de 5mV/s. Para todos los casos de estudio, gas argón fue utilizado para eliminar el oxígeno disuelto. Todos los reactivos fueron de grado analítico sin purificación previa.

3. Resultados y discusiones.

3.1 Reducción de iones nitratos sobre electrodos Pt_x/NTC

Los perfiles *i-E* en función de la concentración de iones nitrato (1, 0.1, 0.01, 0.001M), para diferentes cargas de platino sobre NTC, se presentan en la Figura 1. Estos experimentos fueron realizados a concentración constante de electrolito soporte (0.5M NaOH). El potencial inicial fue fijado en 0.2V/SCE a una velocidad de barrido de 5mV/s. Procesos redox atribuidos a la reducción de iones nitrato se observan en el intervalo de potencial comprendido entre -0.7 a -0.95V/SCE. Sin embargo, la magnitud de corriente en dicho intervalo disminuye de manera importante en función de la concentración de NO_3^- . Además, los procesos redox varían en función de la carga de platino en el soporte (1%Pt, Figura 1A; 5%Pt, Figura 1B; y 15%Pt, Figura 1C). Estos perfiles redox muestran además, que la reacción de evolución de hidrogeno se presenta a valores mas negativos que -0.95V/SCE^{12, 20}, indicio de la selectividad de estos catalizadores hacia la degradación de nitratos a concentraciones por arriba de 0.1M.

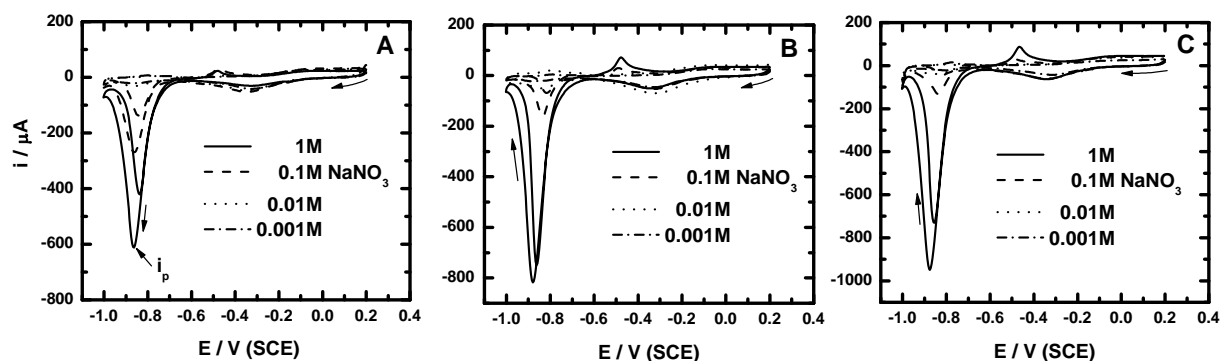


Figura 1. Característica i - E para los electrodos Pt_x/NTC en presencia de iones NO_3^- . $x = 1\%$ (A), $x = 5\%$ (B) y $x = 15\%$ (C). Velocidad de barrido 5mV/s .

La Figura 2 muestra los perfiles $\log i_p$ versus $\log [NO_3^-]$. Como discutido anteriormente, existe una variación importante de la corriente en función de la concentración. Sin embargo, para la carga del catalizador, la variación no es muy significativa. Este resultado puede ser atribuido a la presencia de los nanotubos de carbon. Debido a la geometría de este soporte, los procesos redox pueden ser favorecidos, aun a bajas concentraciones nominales del metal activo.

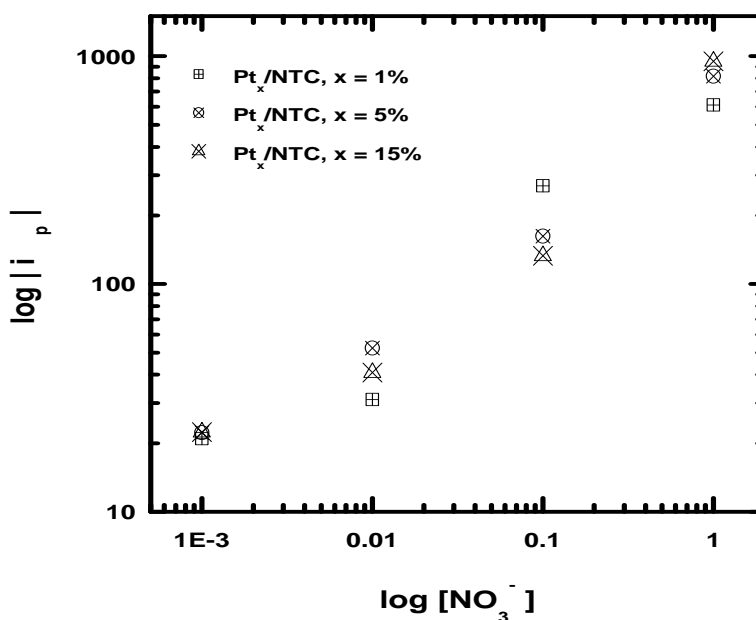


Figura 2. $\log |i_p|$ vs. $\log [\text{NO}_3^-]$ para los electrodos de Pt soportados en NTC.

La Tabla I resume en términos de orden de reacción y constante de velocidad para los perfiles mostrados en la Figura 2. De acuerdo a estos resultados, es posible que los protones dominen los sitios activos de los NTC y el catalizador en la zona de adsorción de hidrógeno (H_s)¹². Mientras que los iones nitrato son adsorbidos en la superficie, inhibiendo la HER²⁰ en el intervalo de potencial mencionado anteriormente. Este fenómeno podría explicar el aumento logarítmico de la intensidad corriente. Por lo tanto, el orden de reacción aumenta en ca. 80% con respecto al Pt_{10}/C preparado vía CCR (ver Tabla I y Ref. 20).

Tabla I. Orden de reacción (β) y constante de velocidad (k_f) para los electro-catalizadores soportados en NTC.

Catalizador	Orden de reacción (β)	Constante de velocidad (k_f) $\mu\text{A} [\text{mol L}^{-1}]^{-\beta}$
Pt_x/NTC , $x = 1\%$	0.5351	640.4241
Pt_x/NTC , $x = 5\%$	0.5185	668.1478
Pt_x/NTC , $x = 15\%$	0.5397	668.2654

Por otro lado, la constante k_f presenta un valor muy similar en magnitud. Este valor verifica que los catalizadores de Pt_x/NTC presentan prácticamente el mismo desempeño en la reacción de iones nitrato; relacionado al tamaño de partícula, dispersión del catalizador sobre el soporte y/o el área electro-activa.

3.2 Reducción de iones nitrato sobre electrodos $\text{Pt-Sn}/\text{C}$.

La reducción de iones nitrato fue llevada a cabo sobre nano-partículas bi-metálicas a base de platino ($\text{Pt-Sn}_x/\text{C}$, $x = 10, 20\%$), soportadas en carbón vulcan. Los electrocatalizadores fueron depositados en carbón vítreo. Las condiciones experimentales son las mismas a las descritas en la sección anterior. La Figura 3 presenta la característica i - E para los electrodos $(\text{Pt-Sn})_{10}/\text{C}$ (Figura 3-A) y $\text{Pt-Sn}_{20}/\text{C}$ (Figura 3-B). Como se discutió en párrafos anteriores, los electrodos a base de platino presentan el perfil redox característico de la reducción de iones nitrato. La intensidad de corriente aumenta en función de la concentración de estas especies. Nótese que estas características son similares a aquellas en NTC (ver Figura 1). El catalizador $\text{Pt-Sn}_{20}/\text{C}$ muestra un mejor desempeño, pero menor (en un orden de magnitud) que con respecto a NTC. Además, las variaciones de este desempeño son más marcadas en comparación con los catalizadores soportados en NTC.

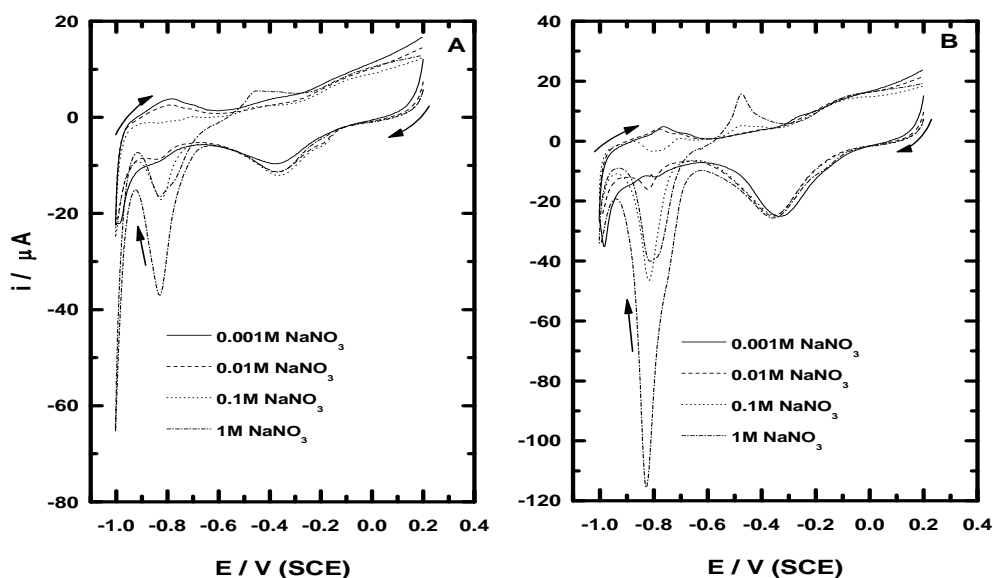


Figura 3. Característica i - E para los electro-catalizadores bi-metálicos ($\text{Pt-Sn}/\text{C}$), 10% (A); 20% (B). Velocidad de barrido 5mV/s.

Estas diferencias pueden estar ligadas al tamaño de partícula y dispersión del catalizador sobre el sustrato (NTC o Vulcan). Por otro lado, la Figura 4 muestra la variación de i_p en función de la concentración de iones nitrato, contraparte de la Figura 2. De acuerdo a estos perfiles, existe una diferencia mas importante entre ambos catalizadores bi-metálicos (de ca. 60% con respecto a la constante de reacción, Tabla II). Por lo tanto, el soporte juega un papel significativo en la NER-HER.

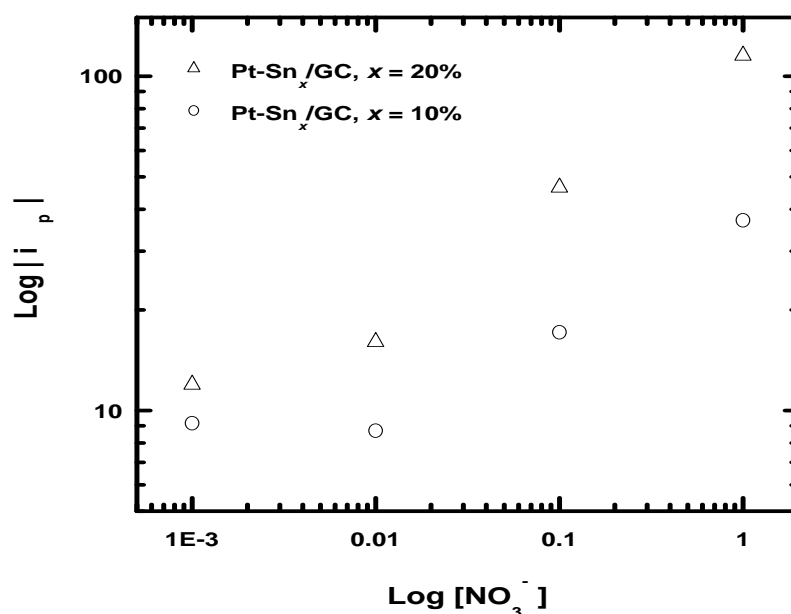
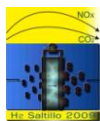


Figura 4. $\text{Log } |i_p|$ vs. $\text{Log } [\text{NO}_3^-]$ para los electrodos a base de Pt soportadas en carbón vulcan.

La Tabla II resume los resultados de la Figura 4. Nótese las diferencias entre los parámetros cinéticos calculados en la Tabla I. Entonces, a pesar de la presencia de estaño y de una carga nominal de platino más alta, los catalizadores soportados en NTC presentan efectos catalíticos mas elevados.

Tabla II. Orden de reacción (β) y constante de velocidad (k_f) para los electrocatalizadores soportados en carbón vulcan.

Catalizador	Orden de reacción (β)	Constante de velocidad (k_f) $\mu\text{A } [\text{mol L}^{-1}]^{-\beta}$
Pt-Sn _x /C, $x = 20\%$	0.342	103.6848
Pt-Sn _x /C, $x = 10\%$	0.212	31.1325



Es importante remarcar que, aunque los catalizadores evaluados en este estudio (hablando en términos del sustrato) no presentan cargas nominales similares, los efectos electro-catalíticos han sido elucidados. Por ejemplo, entre el catalizador con una carga nominal de platino de 15% (soportado en NTC) y $(\text{Pt-Sn})_{20\%}/\text{C}$, la diferencia catalítica es importante (ver Tabla I y II). Esto demuestra la influencia del soporte en el proceso de difusión-adsorción-desorción en la interfase electrodo-electrolito. Sin embargo, estudios más a profundidad son requeridos con el fin de verificar estas diferencias.

4.- Conclusiones.

La electro-reducción de iones nitrato fue llevada a cabo sobre nano-partículas a base de Pt-Sn soportadas sobre NTC-(carbón vulcan). Estos materiales fueron preparados vía MOCVD-(CCR). Los resultados encontrados demostraron que el soporte juega un papel crucial en el proceso de reducción. Mientras que la nano-partículas soportadas en NTC presentan diferencias de corriente muy cercanas en función de la carga de platino, las nano-partículas Pt-Sn soportadas en vulcan tienen una diferencia del 60%. Por lo tanto, la dispersión del metal activo en el soporte promueve fenómenos de adsorción más eficientes en NTC. Sin embargo, estos procesos también están vinculados al tamaño de partícula, ruta de preparación y carga nominal del metal activo en la matriz.

5.- Agradecimientos.

Los autores agradecen a CONACyT, PIFI-COFIA-IPN (proyecto 20090921) por el apoyo financiero.

6.- Referencias.

- ¹ S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel, *Reactive & Functional Polymers*, 66 (2006) 1206.
- ² G.E. Dima, G.L. Beltramo, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4318.
- ³ A.C.A de Vooys, M. T. M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 923.
- ⁴ P. M. Tucker, J. Waite, B. E. Hayden, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 781.
- ⁵ A. Manzo-Robledo, C. Levy Clement, N. Alonso-Vante, *Langmuir*, 23 (2007) 11413.
- ⁶ L. Durivault, O. Brylev, D. Reyter, *J. of Alloys and Compounds*, 432 (2007) 323.
- ⁷ A.C.A de Vooys, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Mol. Catal. A.*, 154 (2000) 203.
- ⁸ M. C. P. M da Cunha, J. P. I. De Souza, F. C. Nart, *Langmuir*, 16 (2000) 777.
- ⁹ O. Brylev, M. Sarrazin, D. Bélanger, L. Roué, *Appl. Catal. B*, 64 (2006) 243.
- ¹⁰ D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.*, 596 (2006) 13.



- ¹¹ A. L. Santos, L. J. Deiner, H. Varela, *Catal. Communications*, 9 (2008) 269.
- ¹² S. Taguchi, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 3626.
- ¹³ L.A. Estudillo-Wong, *Efecto Electro-catalítico de Nanopartículas de Platino versus la reacción de Iones Nitrato y Nitrito*. Tesis de Licenciatura. ESIQIE-IPN, (2008).
- ¹⁴ O. Brylev, M. Sarrazin, D. Bélanger, L. Roué, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6237.
- ¹⁵ Y. Wang, Y. Kmiya, T. Okuhara, *Water Reserch.*, 41 (2007) 269.
- ¹⁶ L. A. Estudillo Wong, et. al , Structural and Morphological Effects on Electrochemical Reduction of Water-nitrate at Pt Nanoparticles Supported on Glassy Carbon Electrode. In preparation.
- ¹⁷ I. Morcos, E. Yeager. *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 953.
- ¹⁸ G. Urmann, K. Tammeveski, *J Electroanal. Chem.*, 597 (2006) 119.
- ¹⁹ N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, 3 (2006) 182.
- ²⁰ L.A. Estudillo-Wong, N. Alonso-Vante, A. Manzo-Robledo, *ECS Transactions*, 15 (2008) 385.
- ²¹ S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Langmuir*, 24 (2008) 869.
- ²² J. Sá, J. A. Anderson, *Applied Catalysis B*, 77 (2008) 409.
- ²³ A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, 2 (2002) 2.
- ²⁴ R. Martinez-Guerrero, M.Z. Figueroa-Torres, I.M. Montañó-Zuñiga, E.M. Arce-Estrada, J.R. Vargas-García, *J. Metastable Nanocryst Mater*, 24 (2005) 623.