

Electro oxidación de metanol sobre catalizadores Au@Pt_x/C y Pt/C mediante potenciales de inversión

Roque de la O Noemi¹, Corona Avendaño Silvia¹, Refugio García María Elizabeth¹, Vázquez Huerta Gerardo^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, C.P. 02200, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, C.P. 07738, CDMX, México.

*Autor para correspondencia: gvh@azc.uam.mx

Recibido:

29/febrero/2020

Aceptado:

17/octubre/2020

Palabras clave:

Platino,
oxidación de metanol,
potencial de inversión

Keywords:

Platinum,
methanol oxidation,
investment potential

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas (NPs) del tipo núcleo envolvente soportadas en carbón Vulcan (Au@Pt_x/C) con distintas relaciones de Pt en el envolvente (x=0.2, 0.5 y 1 relación atómica con respecto Au) para evaluar su actividad en la reacción de oxidación de metanol (MOR), teniendo como sistema de referencia NPs de Pt/C. Se encontró que el catalizador Au@Pt₁/C favorece la MOR, lo anterior se asocia a la presencia del núcleo de oro en la estructura lo cual debilita el enlace Pt-CO_{ads} evitando la desactivación del catalizador. Adicionalmente, se estudió la influencia del potencial de inversión de -0.2 a 1.4 V vs SCE, con el propósito de evaluar el cociente de la densidad de corriente de los picos asociados a la MOR durante el barrido de ida y el de regreso (j_f/j_b), ya que en la literatura el cociente se asocia con la tolerancia del catalizador al CO, sin embargo se observó que el cociente j_f/j_b depende del límite de potencial anódico.

ABSTRACT

In this work, core-shell type nanoparticles (NP) supported on carbon Vulcan (Au@Pt_x/C) were synthesized with different Au to Pt ratios (x=0.2, 0.5 and 1 atomic ratio with respect to Au) for the methanol oxidation reaction (MOR) evaluation, having as reference system Pt/C NPs. It was found that Au@Pt₁/C catalyst favors the MOR, this was associated to the presence of gold-core in the structure, which weakens Pt-CO_{ads} bond, preventing catalyst from deactivation. In addition, the influence of inversion potential from -0.2 to 1.4 V vs SCE was studied, with the purpose of assessing the ratio of current density of the forward and backward peaks associated to the MOR (j_f/j_b), in the literature it is associated to the catalyst's CO-tolerance, however it was observed that the ratio j_f/j_b depends on the limit of the anodic potential.

Introducción

El acelerado consumo de los combustibles fósiles, así como su impacto ambiental ha llevado a buscar nuevas formas de generación de energía, tal es el caso de las celdas de combustible que presentan eficiencias de hasta el 60% y además son amigables con el medio ambiente [González y Robledo, 2010].

En particular, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son una buena alternativa; sin embargo, presentan algunos inconvenientes que limitan su aplicación; la reacción de oxidación de metanol (MOR) en el ánodo tiene una cinética lenta. Con el fin de mejorar la velocidad de la MOR se han investigado diversos tipos de catalizadores, muchos de ellos base Pt, además de diversas aleaciones bimetalicas base Pt y Pd, catalizadores nanoestructurados del tipo núcleo-envolvente (combinaciones de: platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), oro (Au) y níquel (Ni) por mencionar algunos) [Okada, 2009; Tiwari 2013].

El Pt ha destacado como el catalizador más utilizado, no obstante, tiene un costo elevado además de ser susceptible al envenenamiento por CO intermediario que se genera durante la MOR [Beden et al., 1992], el envenenamiento y la regeneración de los sitios activos son el principal problema en el ánodo de las DMFC.

Se ha encontrado que la combinación oro (Au)- Pt favorece la oxidación del CO_{ads} lo cual puede deberse al efecto sinérgico entre el núcleo de oro y la envolvente de Pt [Feng et al., 2012], además sustituir con oro el núcleo de las nanopartículas (NPs) permite disminuir su costo. Así en este trabajo se sintetizaron nanopartículas de Au/Pt del tipo núcleo envolvente (Au@Pt_x) variando la cantidad de Pt en la envolvente (donde $x=0.2, 0.5$ y 1 relación atómica con respecto al Au) las Nps de Au@Pt_x se soportaron en carbón Vulcan XC-72R, y fueron caracterizadas a través de voltamperometría cíclica (VC). Adicionalmente, se estudió la influencia del potencial de inversión de -0.2 a 1.4 V vs SCE, con el propósito de evaluar el cociente de la densidad de corriente de los picos asociados a la MOR durante el barrido de ida y el de regreso (j_i/j_b), ya que en la literatura el cociente se asocia con la tolerancia del catalizador al CO_{ads} . [Huang et al., 2012].

Metodología

Síntesis de NPs Au@Pt_x

Para las síntesis de las NPs Au@Pt_x en diferentes relaciones atómicas se prepararon 100 ml de una solución 0.01 M de ácido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y 10 ml de una solución 25 mM de tetracloroplatinato de sodio ($\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), como soluciones precursoras. El

procedimiento para la relación 1:1 se describe a continuación: en un matraz Erlenmeyer se colocaron 2.5 ml de la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se agregó agua desionizada hasta un volumen final de 200 ml, el matraz se colocó en una parrilla con agitación magnética vigorosa y se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición (aproximadamente 93°C en la CDMX), una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron 1.5 ml de una solución 0.1 M citrato trisódico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) como agente reductor. Se dejó en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambio de un color amarillo claro a rojo rubí, indicando la formación de las NPs de Au.

Para continuar el matraz se retiró de la parrilla colocándolo en un baño de agua para reducir su temperatura a 40°C . Alcanzada dicha temperatura, se agregó 1 ml de la solución de $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el fin de recubrir las nanopartículas de oro, formándose el catalizador nanoestructurado Au@Pt (mostrando un ligero cambio de color a carmín). Las cantidades añadidas para la preparación de cada catalizador se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores Sintetizados

"x" ml de solución "Pt" para la envolvente	Relación atómica	Catalizador
1	1Au/1Pt	$\text{Au@Pt}_1/\text{C}$
0.5	1Au/0.5Pt	$\text{Au@Pt}_{0.5}/\text{C}$
0.2	1Au/0.2Pt	$\text{Au@Pt}_{0.2}/\text{C}$

Síntesis de NPs Pt.

Para la síntesis de las NPs de Pt se agregó 1 ml de la solución de $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se diluyó en 200 ml de H_2O desionizada, la solución se colocó en una parrilla con agitación magnética vigorosa y se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición, una vez alcanzada, se agregaron 1.5 ml de una solución 0.1 M citrato trisódico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) como agente reductor. Se dejó en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambio de un color amarillo claro a canela, indicando la formación de las NPs de Pt.

Una vez obtenidas las NPs en suspensión coloidal se tomaron 10 ml en un vial y se refrigeraron para llevar a cabo la caracterización por espectrofotometría UV-Vis y STEM. Se agregaron 40 mg de carbón Vulcan XC-72R (CV) a la suspensión coloidal, manteniéndola en agitación por 48 h. Finalmente fueron filtradas y se dejaron secar obteniendo así el polvo catalítico.

Caracterización electroquímica

Se llevó a cabo en una celda electroquímica típica de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo es un electrodo de carbón vítreo modificado con 10 μ l de una tinta catalítica (3mg del catalizador+ 250 μ l de agua+ 25 μ l de Nafion®), como electrodo de referencia un electrodo de Calomel y como contraelectrodo una barra de grafito. Se utilizaron técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y el potencial de inversión. La técnica de adsorción–redisolución anódica de CO se utilizó para determinar el área electroactiva real de los catalizadores (los resultados no se muestran en este trabajo, solo se utiliza el área real obtenida).

Resultados y discusión

Resultados de STEM y UV-Vis

La figura 1 a-e muestra las micrografías correspondientes a las NPs a) Au, b) Pt, c) Au@Pt₁, d) Au@Pt_{0.5} y e) Au@Pt_{0.2} en todos los casos se obtienen tamaños de partículas uniforme, además de ser partículas cuasi-esféricas. La figura 1a muestra las NPs Au, las cuales tienen un diámetro promedio de 13 nm; para las NPs de Pt (Figura 1b) es 20 nm; mientras para las NPs de c)Au@Pt₁, d)Au@Pt_{0.5} y e)Au@Pt_{0.2} ronda entre los 15 y 20 nm.

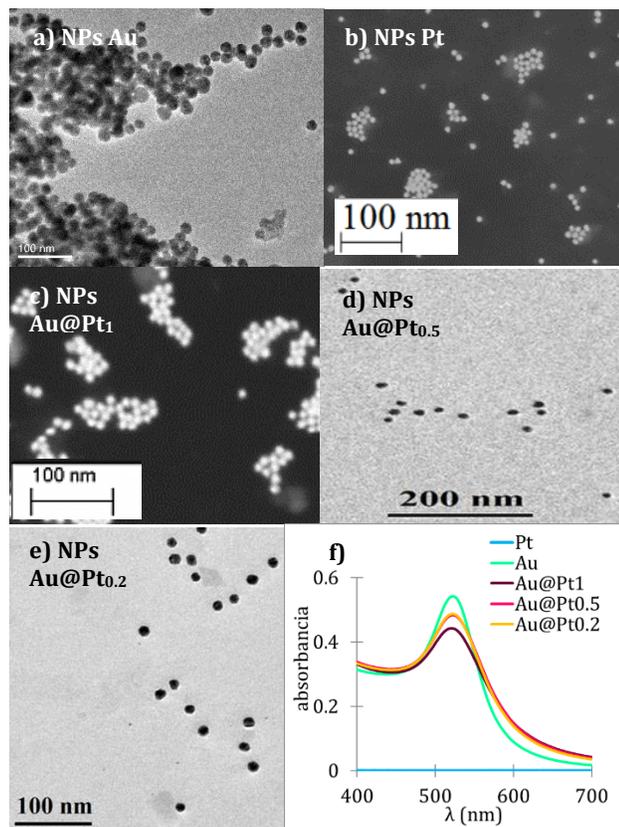


Figura 1. Imágenes de STEM de las NPs de a) Au, b) Pt, c) Au@Pt₁, d)Au@Pt_{0.5} y e)Au@Pt_{0.2}; f) espectros de absorción de las NPs.

La figura 1f) muestra el espectro de absorción para las NPs de Au coloidal, el cual presenta una banda de absorción del plasmón de oro en la región del visible, en aproximadamente 520 nm. Por su parte, los espectros correspondientes a las NPs Au@Pt₁, Au@Pt_{0.5} y Au@Pt_{0.2} muestran una disminución de la absorción conforme se incrementa la cantidad de Pt durante la síntesis, intuyendo que el Pt se encuentra recubriendo la superficie de Au impidiendo así el paso de la luz por lo cual la absorción en estas partículas disminuye ya que es claro que el Pt no absorbe en la región del visible como se ve en la figura 1f línea azul.

Resultados de la parte electroquímica

Voltamperometría Cíclica

De manera previa el electrodo de trabajo se sometió a un proceso de limpieza electroquímica, mediante VC a través de 100 ciclos en una solución 0.5 M H₂SO₄, a una velocidad de barrido de 0.20 V/s, en una ventana de potencial de -0.20 V a 1.0 V vs SCE, hasta lograr un voltamperograma sin cambios en la respuesta de corriente, los voltamperogramas correspondientes a las NPs de Au/C, Pt/C, Au@Pt₁/C, Au@Pt_{0.2}/C y Au@Pt_{0.5}/C se muestran en la figura 2.

La respuesta en corriente de estos catalizadores representa los procesos de una superficie de Pt en un electrolito ácido (0.5 M H₂SO₄) los cuales son dependientes del potencial: i) adsorción de protones sobre los átomos de Pt en el intervalo de potencial de 0 a -0.2 V vs SCE, ii) desorción de protones entre -0.2 y 0 V, iii) oxidación de la superficie de Pt a potenciales mayores de 0.6 V y iv) el pico de reducción del óxido de platino entre 0.4 y 0.8 V vs SCE [Seland et al., 2006].

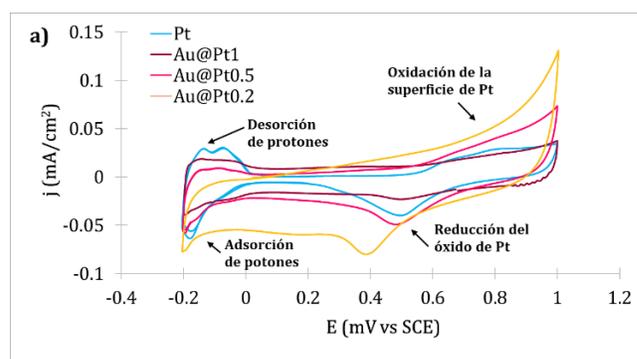


Figura 2. Curvas I vs E de los catalizadores de (—) Pt/C, (—) Au@Pt₁/C (—) Au@Pt_{0.5}/C, y (—) Au@Pt_{0.2}/C, velocidad de barrido de 0.05V/s, en: a)0.5 M H₂SO₄ y b)0.5M CH₃OH+ 0.5M H₂SO₄.

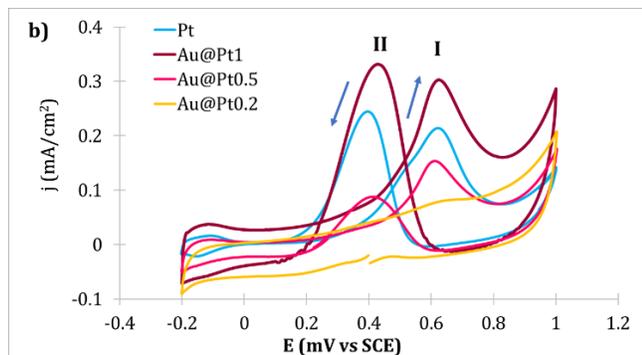


Figura 2b. Curvas I vs E de los catalizadores de (—) Pt/C, (—) Au@Pt₁/C (—) Au@Pt_{0.5}/C, y (—) Au@Pt_{0.2}/C, velocidad de barrido de 0.05V/s, en: a) 0.5 M H₂SO₄ y b) 0.5M CH₃OH+ 0.5M H₂SO₄.

La oxidación de metanol (MOR) se estudió a través de VC en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V vs SCE, en una disolución 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, en la Figura 2b se presenta el comportamiento de los catalizadores de Pt/C, Au@Pt₁/C, Au@Pt_{0.5}/C y Au@Pt_{0.2}/C para cada uno de ellos podemos apreciar que se forman dos picos uno durante el barrido en dirección positiva y otro cuando se invierte la dirección del barrido de potencial; el primer pico aparece entre 0.3 y 0.9 V vs SCE (Figura 2b), al máximo de la densidad de corriente se le denomina pico I; una vez alcanzado el potencial de 1.0 V la dirección del barrido de potencial se invierte y durante el barrido se formó un segundo pico de oxidación (Figura 2b pico II), aproximadamente entre 0.6 y 0.2 V, en la literatura se ha informado que este pico se debe a la oxidación de más moléculas de metanol, las cuales reaccionan en la superficie regenerada de Pt metálico [Seland et al., 2006; Chung et al., 2016]. La reacción de oxidación de metanol se ve favorecida de la siguiente manera NPs Au@Pt₁/C > Pt/C > Au@Pt_{0.5}/C > Au@Pt_{0.2}/C, en base a las densidades de corriente del pico I y el pico II (Figura 2b), esto se asocia con la influencia que tiene el Au como núcleo de estos catalizadores, ya que se sabe que el Au no presenta propiedades catalíticas para la MOR, en el caso del catalizador Au@Pt_{0.2}/C la cantidad de Pt que se encuentra recubriendo al núcleo al ser mínima es influenciado por el Au lo que provocó que presente una baja actividad, por otro lado el catalizador de Au@Pt₁/C presenta la mejor relación atómica entre el Au y el Pt ya que sus valores de densidad de corriente son superiores a los de Pt/C.

Potenciales de inversión

Con el propósito de estudiar el comportamiento de la reacción de oxidación de metanol se utilizó el potencial de inversión en la región de potencial de -0.2 a 1.4 para el catalizador de Au@Pt₁/C el cual presentó la mejor respuesta para la MOR por VC comparando su respuesta

con la del catalizador de Pt/C observando el comportamiento del pico I y II. En la figura 3 se presenta la familia de voltamperogramas para las NPs Pt/C en línea continua y Au@Pt₁/C en línea punteada para el electrolito soporte. Se observó que ambos catalizadores presenta las cuatro zonas características de una superficie de Pt y conforme se incrementa el potencial en cada ciclo la corriente asociada a la oxidación de la superficie de Pt aumenta a su vez el pico de reducción del óxido de Pt se ve desplazado hacia potenciales más negativos esto debido a que al aumentar la ventana de potencial permitimos que el Pt superficial se oxide más lo que provoca que el pico de reducción necesite de un potencial más negativo. Se observó que para el catalizador de Au@Pt₁/C la densidad de corriente asociada con la oxidación de la superficie de Pt es mayor en este catalizador esto podría deberse a la presencia del núcleo de Au lo cual modifica el comportamiento electrocatalítico del Pt superficial.

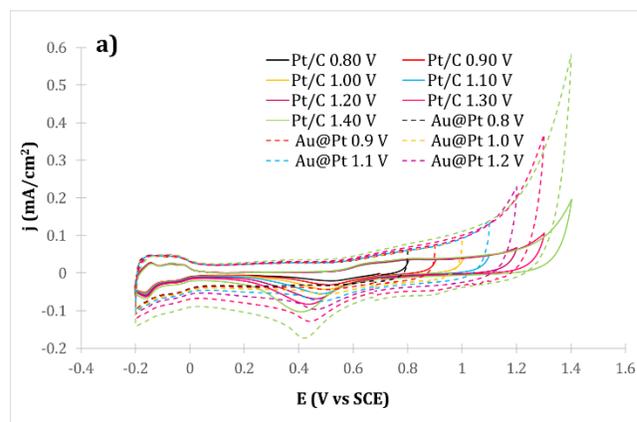


Figura 3. Familia de voltamperogramas de las NPs de Pt/C (línea continua) y Au@Pt₁/C (línea punteada) en una región de potencial de -0.2 hasta 1.4 vs SCE a una velocidad de barrido de 0.05V/s en 0.5 M H₂SO₄.

En la figura 4 se presentan la familia de voltamperogramas para las NPs de Pt/C y Au@Pt₁/C en una solución 0.5M CH₃OH+0.5M H₂SO₄, podemos observar que para ambos catalizador la densidad de corriente máxima del pico I no varía significativamente con el aumento de la ventana de potencial, sin embargo la densidad de corriente máxima del pico II si depende del límite de la ventana de potencial, además también se observa que el pico II en ambos casos se desplaza hacia potenciales más negativos conforme se aumenta la ventana de potencial.

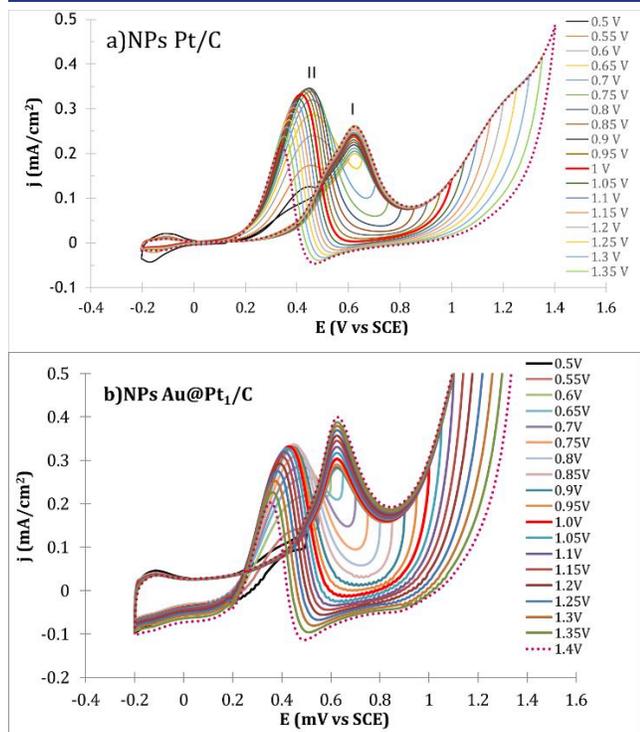


Figura 4. Familia de voltamperogramas de las NPs de a)Pt/C y b)Au@Pt₁/C en una región de potencial de -0.2 hasta 1.4 vs SCE a una velocidad de barrido de 0.05V/s en 0.5 M CH₃OH+ 0.5 M H₂SO₄.

En la figura 5 se presenta el comportamiento de la densidad de corriente de pico I y el pico II, se observó que la densidad de corriente del pico I en ambos catalizadores tiende a crecer al abrirse la ventana de potencial y depende del catalizador en este caso el catalizador Au@Pt₁/C presenta densidades de corriente de pico I mayores en cada ventana de potencial, esto podría asociarse a que en este catalizador se generan una mayor cantidad de especies oxigenadas (ya que la superficie se oxida con mayor facilidad Figura 3) cuando se alcanza un potencial capaz de oxidar al Pt, estas especies pueden combinarse con el CO_{ads} y liberar sitios Pt en donde pueda llevarse a cabo la oxidación de nuevas moléculas de metanol; por otro lado la densidad de corriente máxima del pico II es dependiente de la ventana de potencial mas no del catalizador ya que ambas curvas tienen el mismo comportamiento en la región de potencial, alcanzando un máximo entre 0.8 y 0.85 V (Figura 5); después de este potencial la densidad de corriente del pico II comienza a disminuir conforme se aumenta la ventana de potencial, lo cual se cree está asociado a que cuando se abre la ventana de potencial hacia potenciales positivos al invertir la dirección del barrido es necesario un potencial más negativo para regenerar la superficie del Pt, sin embargo si la reducción de Pt se lleva a cabo a un potencial más negativo este potencial no permite tan fácilmente la oxidación del

metanol, ya que la oxidación de metanol para formar CO_{ads} es función del potencial.

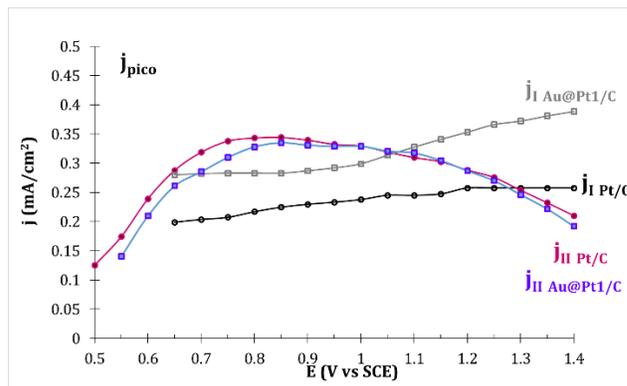


Figura 5. Comportamiento de la densidad de corriente del pico I y II para las NPs de Pt/C y Au@Pt₁/C en la región de potencial de 0.5 a 1.4 V en una solución 0.5 M CH₃OH+ 0.5 M H₂SO₄.

En la literatura se menciona un criterio para evaluar la tolerancia de los catalizadores al envenenamiento por CO_{ads}, este criterio consiste en el cociente entre la densidad de corriente del pico II (j_{II}) y la densidad de corriente del pico I (j_I) [Huang et al., 2009]. De acuerdo con la literatura valores bajos de la relación j_{II}/j_I indica una acumulación de especies carbonosas en la superficie de Pt, esta relación surge de la suposición de que el pico II (j_{II}) se forma a partir de la oxidación de las especies intermediarias que se quedaron adsorbidas durante el barrido de ida, con lo cual se dice que si la densidad de corriente de $j_{II} < j_I$, el metanol así como intermediarios que se generan durante el barrido de ida se oxidan completamente a CO₂, de lo contrario si $j_{II} > j_I$ se dice que hubo acumulación de especies adsorbidas durante el barrido de ida siendo catalogado como un mal catalizador. Sin embargo, a través del estudio realizado a partir del potencial de inversión se muestra que la respuesta de j_{II} depende del límite de la ventana de potencial y no puede ser utilizado como criterio para decir que un catalizador es tolerante al envenenamiento por CO.

Conclusiones

La caracterización física de las NPs de Pt y Au@Pt muestras que las NPs presenta una forma cuasi-esférica de tamaño uniforme, a través de UV-Vis en las estructuras del tipo un núcleo envolvente el Au disminuye su absorbancia conforme se incrementa la cantidad de Pt, con esto se intuye que el Pt se encuentra en la superficie donde es necesario.

Se encontró que el catalizador Au@Pt₁/C presenta la mejor respuesta para la reacción de oxidación de metanol, esto asociado al efecto sinérgico entre el núcleo de oro y la envolvente de Pt, en una relación adecuada.

A través del potencial de inversión se encontró que el criterio para evaluar la tolerancia al envenenamiento por CO_{ads} a través del cociente de la densidad de corriente del pico I y II es erróneo, y este cociente es función del límite de potencial anódico utilizado.

Agradecimientos

Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), que es donde se llevaron a cabo los experimentos mostrados en este trabajo.

A la UAM-Azc y al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por permitirme realizar mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

Referencias

Beden B., Léger J.M., Lamy C. (1992). Electrochemical Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes. Ed. Springer US, p. 97-264.

Chung D.Y., Lee K.-J., Sung Y.E. Methanol Electro-Oxidation on the Pt surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 9028-9035.

Feng R., Li M., Lui J. (2012). Synthesis of core-shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 406, 6-12.

González R. G., Robledo A. (2010). Descripción General de Celdas de Combustible. Ed. Rodríguez F.J.; Solorza O.; Hernández E., p.17-46.

Huang T., Jiang R., Zhang D., Zhuang J., Cai W., Yu A. (2009). AC impedance investigation of plating potentials on the catalytic activities of Pt nanocatalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 14, 101.

Okada T. (2009). Molecular Catalysts for Energy Conversion. Ed. Springer Berlin Heidelberg, p.103-137.

Seland F., Tunold R., Harrington D. A. (2006). Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 51, 3827-3840.

Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. (2013). Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cell. *Nano Energy*, 2, 553-578.