

Estudio de la reacción de oxidación de metanol a través de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre NPs de Au@Pt_x/C con distintos planos preferenciales

Roque de la O Noemi¹, Vázquez Huerta Gerardo^{1*}, Corona Avendaño Silvia¹,
Palomar Pardavé Manuel Eduardo¹

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

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

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

Recibido:

29/febrero/2020

Aceptado:

18/octubre/2020

Palabras clave:

Platino,
oxidación de metanol,
espectroscopia de
impedancia electroquímica

Keywords:

Platinum,
methanol oxidation,
electrochemical impedance
spectroscopy

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas (NPs) del tipo núcleo envoltante soportadas en carbón Vulcan (Au@Pt/C, relación 1:1). Se utilizó iones de plata (Ag⁺) como agente modificador de forma, obteniéndose los catalizadores Au@Pt_x/C (donde x es la relación atómica de Ag⁺ respecto a Pt, x=0,0.1 y 0.2). Los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de metanol (MOR) teniendo como sistema de referencia NPs de Pt/C esféricas. A través de STEM se observó que las NPs Pt y Au@Pt₀ presentan una forma cuasi esférica, mientras que, las NPs Au@Pt_{0.1} y Au@Pt_{0.2} presentan formas poliédricas con la presencia de planos preferenciales (110). Se observó mediante voltamperometría cíclica que la MOR se favorece en el siguiente orden Au@Pt_{0.1}/C > Au@Pt_{0.2}/C > Au@Pt₀/C > Pt/C, a través de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se encontró que la forma de los espectros es función del potencial, así como del catalizador empleado, lo cual permite diferenciar distintos procesos que se llevan a cabo durante la MOR.

ABSTRACT

In this work, core-shell type nanoparticles (NP) supported on carbon Vulcan (Au@Pt/C, 1: 1 ratio) were synthesized. Silver ions (Ag⁺) are used as a shape-modifying agent, obtaining Au@Pt_x/C catalysts (where x is the atomic ratio of Ag⁺ respect to Pt, x = 0, 0.1 and 0.2). The catalysts were evaluated for the methanol oxidation reaction (MOR) using spherical Pt/C NPs as reference system. By using STEM, it was found that Pt and Au@Pt₀ possess a quasi-spherical shape, while Au@Pt_{0.1} and Au@Pt_{0.2} NPs have polyhedral shape with the presence of preferential planes (110). By cyclic voltammetry, it was found that MOR is favored in the following order Au@Pt_{0.1}/C > Au@Pt_{0.2}/C > Au@Pt₀/C > Pt/C, through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) it was found that shape of the spectra is a function of the potential, as well as the used catalyst, which allows differentiating different processes that are carried out during MOR.

Introducción

El platino (Pt) es el catalizador de excelencia en la reacción de oxidación de metanol (MOR) sin embargo presenta dos problemas principales que limitan su uso, su alto costo además de su poca tolerancia al envenenamiento de monóxido de carbono (CO) un intermediario que se genera durante la MOR (Bock et al., 2012; Solorza, 2007), con el propósito de disminuir el envenenamiento y el costo del catalizador se ha propuesto trabajar en tamaño nanométrico y combinar el platino con otros materiales entre ellos rutenio (Ru), oro (Au), níquel (Ni) ya sea como aleaciones, estructuras del tipo núcleo envolvente entre otras [Long et al., 2013]; también se ha sustituido por completo al Pt, el material empleado suele ser Paladio (Pd) mono metálico o en combinación con otros metales (Calderón et al., 2016). En este trabajo se emplean nanopartículas (NPs) del tipo núcleo envolvente, las cuales nos permiten sustituir el núcleo de estas por un material más económico (en este caso oro Au) y depositar el Pt en la envolvente en donde es necesario permitiendo disminuir la cantidad de Pt empleado, así el núcleo de Au podría modificar las propiedades electrónicas del Pt y favorecer la oxidación del CO_{Ads} , se ha encontrado que la combinación Au-Pt presenta estabilidad y favorece la MOR (Feng et al., 2012). En la literatura también se ha encontrado que la MOR es preferencial de acuerdo al plano en el cual se lleva a cabo (Xial et al., 1996), así en este trabajo se sintetizaron NPs de oro-platino núcleo envolvente soportadas en carbón vulcan XC-72R (Au@Pt/C), utilizando iones de plata (Ag^+) como agente modificador de forma, para evaluar su respuesta en la MOR a través de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Metodología

Síntesis de Nps de Au@Pt_x

Las NPs de Au@Pt se sintetizaron a través del método coloidal utilizando iones de plata (Ag^+) como agente modificador de forma de la envolvente de Pt a través de la variación en su concentración. Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución A: 0.1M de Citrato Trisódico

Solución B: 0.01M de Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Solución C: 0.025M de Tetracloroplatinato de sodio ($\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Solución D: 0.01M de Ácido Ascórbico

Solución E: 5.8mM de AgNO_3

En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se colocaron 200 mL de agua desionizada y se agregaron 2.5ml de la solución "B", se calentó en un baño de glicerina y se mantuvo en agitación hasta alcanzar una $T=90^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura se agregaron 2.0mL de la solución "A". El cambio de coloración va de incoloro a rojo rubí después de 30 min, indicando la formación de NPs de Au (Turkevich, 1985). Se dejó enfriar y posteriormente se agregaron 200 μL de la solución "C" para formar la envolvente, y 2mL de la solución "D", después de esto se añaden "x" μL de solución "E" (de acuerdo con la tabla I) y 800 μL de la solución "C" para conservar la relación atómica 1:1 entre el núcleo de Au y el envolvente de "Pt".

Tabla 1. Catalizadores sintetizados

"x" μL de solución "E"	Relación atómica	Catalizador
---	Pt	Pt/C
---	1Au/1Pt	Au@Pt ₀ /C
425	1Au/1Pt/0.1Ag	Au@Pt ₂ /C
850	1Au/1Pt/0.2Ag	Au@Pt ₃ /C

Con fines comparativos se sintetizaron NPs monometálicas de Pt y Au a través del método coloidal, las cuales presentan generalmente una forma esférica. Las NPs Pt, Au@Pt₀, Au@Pt_{0.1} y Au@Pt_{0.2}, se soportaron en 40 mg de Carbón Vulcan XC-72R, manteniéndolas en agitación durante 48 horas y posteriormente fueron filtradas.

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 μL de una tinta catalítica (3mg del catalizador+ 250 μL de agua+ 25 μL de Nafion®), como electrodo de referencia un electrodo de Calomel y como contraelectrodo una barra de grafito. Es importante mencionar que solo se presentan los resultados obtenidos a través de la caracterización electroquímica, empleando voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). 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

Con el propósito de observar la morfología tamaño y distribución de partícula en la figura 1 se presentan las

micrografías correspondientes a las NPs a) Pt, b) Au@Pt₀, c) Au@Pt_{0.1} y d) Au@Pt_{0.2} en todos los casos se obtienen tamaños de partículas uniforme, las partículas de Pt al igual que las NPs de Au@Pt₀ presentan una morfología cuasi-esférica con un tamaño menor a 20nm, por otro lado las NPs Au@Pt_{0.1} y Au@Pt_{0.2} presentan diferentes formas poliédricas las cuales se asocian con la presencia de planos preferenciales estas partículas presentan un tamaño de entre 20 y 30 nm.

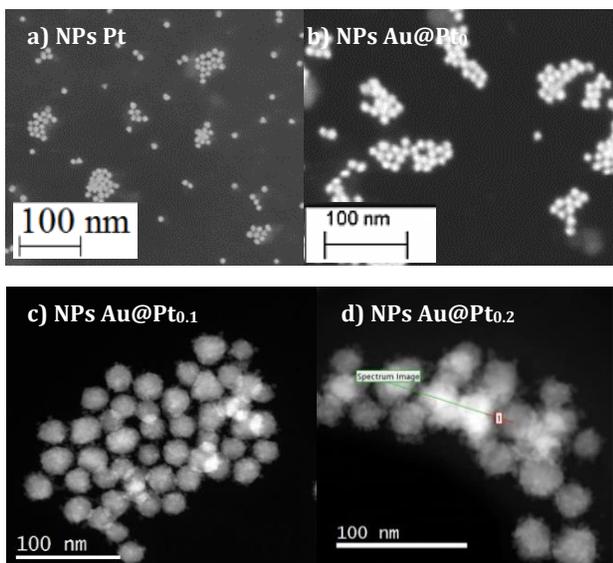


Figura 1. Imágenes de STEM de las NPs de a) Pt, b) Au@Pt₀, c) Au@Pt_{0.1} y d) Au@Pt_{0.2}.

En la figura 2 se presentan micrografías de alta resolución, del lado izquierdo se muestran las partículas de oro que funcionan como núcleos la cual presenta una forma cuasi-esférica, mientras del lado derecho se presentan las nanopartículas de Au@Pt_{0.1} en presencia del agente modificador de forma (Ag⁺), se observa que estas presentan una morfología decaedral, en la figura 1c al menos un 70% de la población de partículas presentan esta forma. Esta modificación en la forma se verá reflejada en la respuesta de los catalizadores para la MOR.

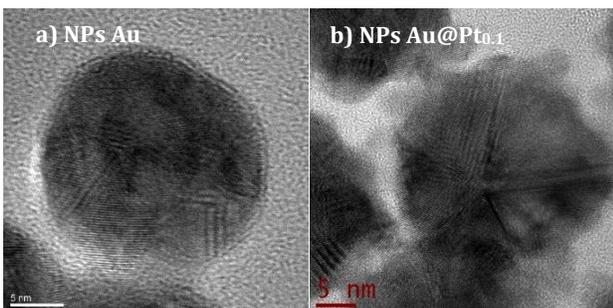


Figura 2. Imágenes de alta resolución de NPs de a) Au y b) Au@Pt_{0.1}.

Resultados de la parte electroquímica

Voltamperometría cíclica (VC)

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 voltamperograma correspondientes a las NPs de Au/C, Pt/C, Au@Pt₀/C, Au@Pt_{0.1}/C y Au@Pt_{0.2}/C se muestran en la figura 3a.

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). El catalizador de Au/C (figura 3a línea continua gris) no presenta la misma respuesta, con esto se puede intuir que en las estructuras del tipo núcleo envolvente el Pt se encuentra recubriendo los núcleos de oro y por esto presentan las mismas señas que las partículas monometálicas de Pt (línea punteada negra). Cabe mencionar que los catalizadores de Au@Pt_{0.1}/C, Au@Pt_{0.2}/C, no muestran la presencia de plata (Ag) en su superficie, ya que es oxidada en los primeros ciclos de limpieza y únicamente actúa como agente modificador de forma como se observó en las micrografías de la figura 1.

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 3b se presenta el comportamiento de los catalizadores de Pt/C, Au@Pt₀/C, Au@Pt_{0.1}/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 3b) 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 3b 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@Pt_{0.1}/C > Au@Pt_{0.2}/C > Au@Pt₀/C ≈ Pt/C, en base a las densidades de corriente del pico I y el pico II (Figura 3b);

lo cual se relacionó con la forma de las nanopartículas obteniéndose que para el Pt/C y Au@Pt/C presentan una forma esférica (todos los planos posibles), mientras el Au@Pt_{0.2}/C se tiene una forma mayoritariamente cubica cuya superficie contiene planos (100) y el Au@Pt_{0.1}/C con una morfología decaedral contiene mayoritariamente planos (110).

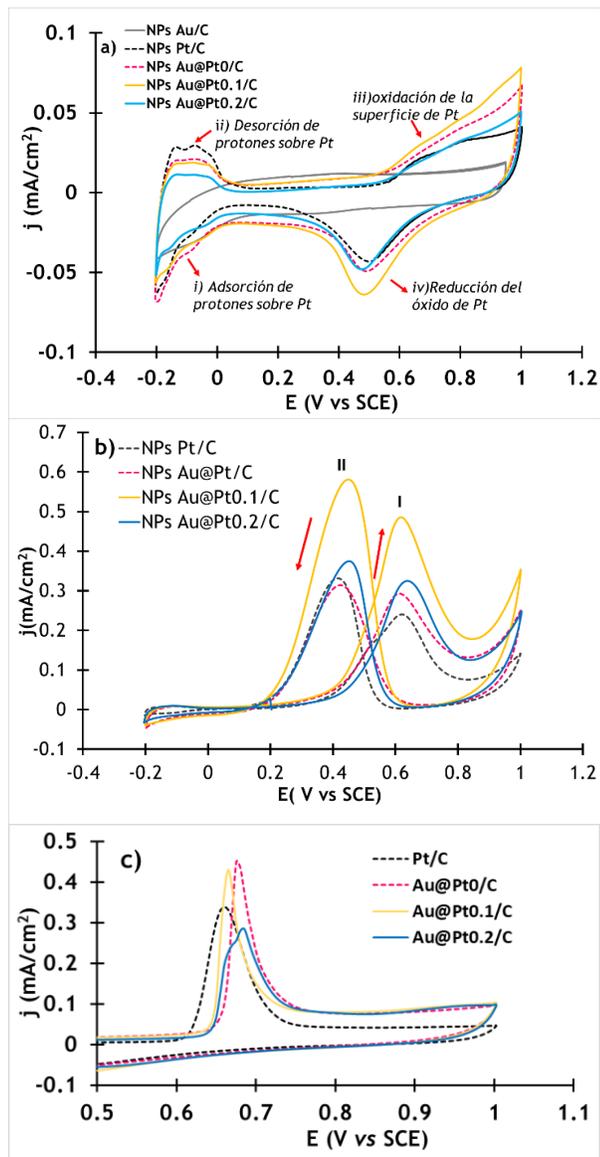


Figura 3. Curvas I vs E de los catalizadores de (—) Au/C (---) Pt/C, (---) Au@Pt₀/C (---) Au@Pt_{0.1}/C, y (—) Au@Pt_{0.2}/C, velocidad de barrido de 0.05V/s, en: a) 0.5 M H₂SO₄, b) 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ y c) 0.5 M H₂SO₄ + CO saturado.

Por otro lado, con fines comparativos en la figura 3c se muestra la respuesta correspondiente a la oxidación de CO_{ads}, en una solución en 0.5M H₂SO₄ + CO saturado, en donde el pico correspondiente a la oxidación de CO aparece en el intervalo de potencial de ~ 0.6V hasta 0.75V vs SCE. El catalizador de Pt requiere de un

menor potencial para oxidar el CO_{ads} en la superficie en comparación con las estructuras núcleo envolvente en donde el catalizador Au@Pt₀/C es el que necesita de un mayor potencial para oxidar el CO_{ads} lo cual puede atribuirse a la morfología de la partícula y los planos preferenciales presentes como en el caso de la MOR.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Con el fin de observar el comportamiento de los catalizadores del tipo núcleo envolvente en los distintos procesos que ocurren durante la MOR se utilizó la técnica de EIS, en distintas regiones de potencial, ya que permite identificar distintas contribuciones asociadas al mecanismo de oxidación de metanol. Los espectros de impedancia para el catalizador Pt/C se muestran en la figura 4, de acuerdo con su comportamiento se dividieron en tres regiones según el potencial aplicado, la Región I (de 0 a 0.4 V vs SCE, figura 4a), Región II (de 0.5 V a 0.7V vs SCE, figura 4b) y la Región III (de 0.8V y 1V vs SCE, figura 4c).

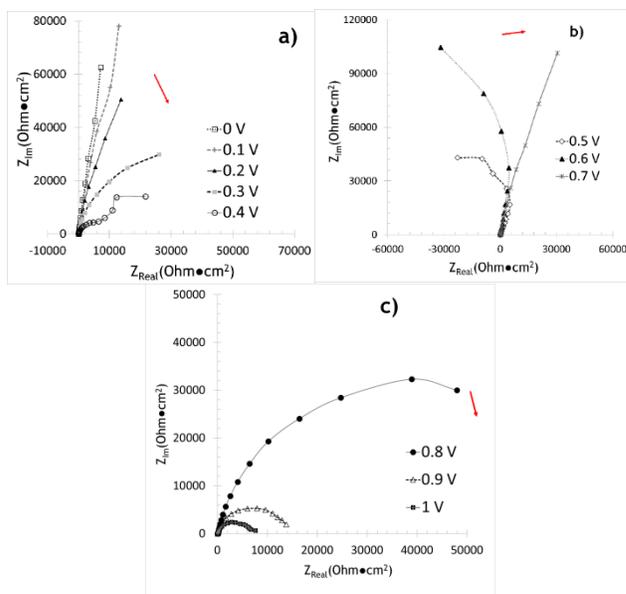


Figura 4. Curvas de Impedancia a diferentes potenciales en una solución 0.5 M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄, usando NPs de Pt/C como catalizador. a) de 0 a 0.4V, b) de 0.5 a 0.7V y c) de 0.8 a 1V vs SCE.

En la figura 4a las curvas presentan semicírculos incompletos cuyo diámetro disminuye conforme aumenta el potencial, en la figura 4b) se observa que para un potencial de 0.5 y 0.6V las curvas presentan valores de impedancia real negativos, y posteriormente en 0.7 V las curvas regresan al primer cuadrante; finalmente en la figura 4c los semicírculos regresan al primer cuadrante y presentan una disminución conforme se incrementa el valor del potencial. Se obtuvieron también los espectros de impedancia en los mismos valores de potencial para

los catalizadores Au@Pt₀/C, Au@Pt_{0.1}/C y Au@Pt_{0.2}/C, con fines comparativos únicamente se muestran ciertos potenciales (0V, 0.4V, 0.6V y 0.9V). La figura 5 muestra la respuesta de los catalizadores Pt/C, Au@Pt₀/C, Au@Pt_{0.1}/C y Au@Pt_{0.2}/C, para la reacción de oxidación de metanol (MOR) para los potenciales mencionados.

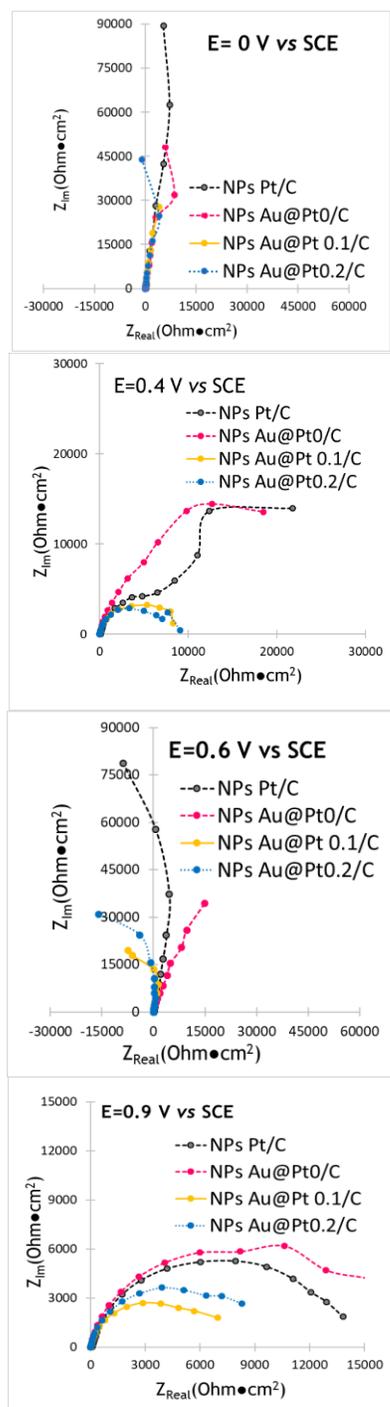


Figura 5. Curvas de impedancia de las NPs (---)Pt/C, (---) Au@Pt₀/C, (—)Au@Pt_{0.1}/C, y (---) Au@Pt_{0.2}/C, para la reacción de oxidación de metanol en una solución 0.5 M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄, en: a) 0 V, b) 0.4V, c)0.6V y d)0.9V vs SCE.

En la figura 5 a un potencial de E=0 V vs SCE, las curvas tienden a una línea vertical lo cual indica un comportamiento mayormente capacitivo; de acuerdo con el voltamperograma de la MOR (Figura 3b) en esta zona no ocurre reacción electroquímica, ya que el valor de la densidad de corriente se mantiene constante, el comportamiento capacitivo de los espectros puede deberse a la adsorción de las moléculas de metanol sobre la superficie de Pt en los catalizadores. Cuando se incrementa el potencial hasta 0.4V, el proceso de oxidación de metanol comienza a llevarse a cabo como se observa en la Figura 3b, en donde la densidad de corriente inicia su aumento hasta el máximo del pico I. En la figura 5, a un potencial de 0.4 V vs SCE, el diámetro de los semicírculos depende del catalizador empleado, para los catalizadores Au@Pt_{0.1}/C y Au@Pt_{0.2}/C se obtienen los semicírculos de menor diámetro lo cual indica una menor resistencia a los procesos que se están llevando a cabo.

A un potencial de 0.6 V las curvas EIS presentan valores de Z_{Real} negativos (Figura 5), para Au@Pt_{0.1}/C, Au@Pt_{0.2}/C y Pt/C, en este potencial estos materiales casi logran el máximo de densidad de corriente (pico I, de la Figura 3b). De acuerdo con la literatura, el metanol se oxida en esta región de potencial formando CO_{ads} como principal especie intermediaria, el CO_{ads} sobre la superficie del Pt puede oxidarse cuando se combina con especies oxigenas como los OH_{ads} formados por la oxidación del agua (Marković et al., 2002), los procesos anteriores ocurren simultáneamente en esta región de potencial, y son los responsables del pico I en la figura 3b.

En el caso de Au@Pt₀/C no presenta valores de Z_{real} negativos, por lo que puede deberse a que en este catalizador es más difícil la oxidación de CO_{ads}, lo cual concuerda con el voltamperograma 3c, donde el pico de oxidación de CO_{ads} aparece en un potencial mayor.

En un potencial de 0.9 V el Pt superficial de los catalizadores se encuentra oxidado, lo cual se ve reflejado en el aumento de corriente del voltamperograma de la figura 3a.

En la figura 5 a un potencial de 0.9V, se presentan semicírculos distorsionados asociados a diferentes reacciones que ocurren de manera simultánea (la oxidación del metanol en los sitios libres dejados por la reacción de CO_{ads} y OH_{ads}, especies intermediarias que terminan de oxidarse y se van a la solución y a la oxidación del propio medio (Huang et al., 2009; I-Ming et al., 2002;).

En el potencial de 0.9 V (Figura 5) los catalizadores Au@Pt_{0.1}/C y Au@Pt_{0.2}/C presentan semicírculos de menor diámetro indicando que las reacciones electroquímicas ocurren con mayor facilidad.

Conclusiones

La actividad de las NPs Au@Pt_x/C (x=0, 0.1 y 0.2) se ve favorecida para la MOR con respecto a las NPs de Pt/C, atribuido a la presencia del núcleo de Au, lo que modifica las propiedades superficiales del Pt que se encuentra en la envoltura. La mejor respuesta para las NPs la tiene el catalizador Au@Pt_{0.1}/C, atribuido a la morfología decaedra de las NPs la cual se asocia con la presencia de planos (110).

Del estudio de los espectros de impedancia se encontró que la forma de las curvas de impedancia es función tanto del potencial aplicado como del catalizador, lo cual puede utilizarse como una herramienta para la diferenciación de los procesos electroquímicos de los catalizadores.

Del estudio se encontró que en potenciales bajos (0V) las curvas de impedancia adquiridas son similares entre sí independientemente del catalizador indicando en todos los casos un comportamiento capacitivo por la adsorción de las moléculas de metanol en la superficie de Pt, sin embargo a través de la impedancia fue posible diferenciar el comportamiento entre los catalizadores, en donde se encontró que en potenciales intermedio y altos el mejor desempeño lo tiene el Au@Pt_{0.1}/C, este resultado obtenido por EIS concuerda bien con los resultados obtenidos por voltamperometría.

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

Bock C., MaacDougall B., Sum C.-L., (2012). Catalysis for Alternative Energy Generation. 1^a Ed. Springer New York, p.369-412.

Calderon J.C., Moliner R., Lazaro M.J. Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review (2016). *Catalyst*, 6, 130-150.

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

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, 101-108.

I-Ming H., Xin W., Yong-Jun L. (2002). Electrochemical Impedance Studies of Methanol Electro-oxidation on Pt/C Thin Film Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A615-A621.

Long N.V., Yang Y., Minh Thi C., Minh N. V., Cao Y., Nogami M. (2013). The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. *Nano Energy*, 2, 636-676.

Marković N.M., Ross Jr. P.N. (2002). Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, 45, 117-229.

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

Solorza O. (2007). Hidrogeno y Celdas de Combustible. Departamento de Química CINVESTAV, IPN. Recuperado en marzo del 2014, de <http://www.relaq.mx/RLQ/h2.html>.

Turkevich J. (1985). Colloidal Gold. Part I. Historical and Preparative Aspects, Morphology and Structure. *Gold Bulletin*, 18, 86-91.

Xia X.H., Iwasita T., Ge F., Vielstich W. (1996). Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal palladium. *Electrochimica Acta*, 5, 711-718.