

## EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN CON PEROXIDO DE HIDROGENO EN SOPORTES CARBONOSOS EMPLEADOS EN DEFC

**Azcoaga Chort, M. Florencia**

*Facultad de Ingeniería Química FIQ-UNL*

*Director/a: Rodriguez, Virginia I.*

*Codirector/a: Veizaga, Natalia S.*

**Área: Ingeniería**

### INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible alimentadas con etanol (DEFCs) que operan a baja temperatura son extremadamente atractivas como fuente de energía para el transporte, teléfonos móviles celulares y aplicaciones portátiles porque el voltaje teórico que alcanzan las mismas es similar al que se obtiene cuando se oxida hidrógeno (Gasteiger y col., 2010). A diferencia del hidrógeno, el etanol es fácil de manipular, transportar y almacenar y no requiere de una etapa previa de reformado. Los catalizadores de Pt puro no son eficientes para la oxidación de etanol porque el Pt es rápidamente envenenado por las especies CO producidas como intermediarios de oxidación. Por esta razón, se ha estudiado la modificación de los electrodos de Pt con otros metales como por ejemplo Ru, Sn, Mo, Sb y Cr (Lim y col., 2008).

Se desea mejorar la dispersión metálica en los catalizadores soportados sobre carbones, para ello es posible emplear soportes con elevada superficie que presenten un alto número de sitios de anclaje. Los tratamientos oxidativos (ácido nítrico, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno) podrían mejorar la performance de estos electrocatalizadores (Carmo y col., 2008; Steimecke y col., 2015). La presencia de grupos superficiales oxigenados influencia el comportamiento superficial de los carbones en una forma considerable (Yang y col., 2012).

### OBJETIVOS

En este trabajo se estudiará el efecto de la funcionalización de nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón Vulcan con peróxido de hidrógeno para emplearse como soportes de catalizadores de Pt y PtSn a fin de ser evaluados en la reacción de electrooxidación de etanol.

### METODOLOGÍA

Como soportes carbonosos se utilizaron nanotubos de carbón de pared múltiple (NT) purificados provistos por Sunnano y carbón Vulcan (VC). Ambos soportes fueron funcionalizados con  $H_2O_2$  al 30 %v/v durante 48 hs a temperatura ambiente sin agitación. Luego se procedió a lavar los soportes funcionalizados hasta pH del agua destilada y finalmente se secaron en estufa. Los precursores metálicos fueron  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  y  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . Como agente reductor se utilizó etilenglicol. Se seleccionaron una relación atómica Pt:Sn igual a 3:1 (4,06 % p/p de Sn), con una carga nominal de Pt de 20 % p/p. Para el método del poliol (EG), tanto los NT como el VC se dispersaron en una solución de agua:etilenglicol (25:75 %v/v) y se ultrasonificaron durante 30 min. Luego, se agregaron las cantidades necesarias de precursores de Pt y Sn. La mezcla se mantuvo en condiciones de reflujo durante 2 h. Finalmente, se filtró, lavó con agua destilada y secó a 70 °C durante 2 h. Los catalizadores preparados se

Título del proyecto: Desarrollo de electrocatalizadores anódicos bi- y trimetálicos para la reacción de oxidación de etanol

Instrumento: PICT JOVEN

Año convocatoria: 2015

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Dra. Natalia Veizaga

identificaron como Pt/NT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PtSn/NT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Pt/VC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y PtSn/VC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con el fin de comparar, se prepararon los mismos catalizadores sobre soportes sin funcionalizar.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas:

-Desorción a temperatura programada (DTP). Los soportes se calentaron en flujo de He (9 mL min<sup>-1</sup>) a una velocidad de 6 °C min<sup>-1</sup> desde 25 a 750 °C.

-Reducción a temperatura programada (RTP). Los catalizadores se redujeron empleando una mezcla reductora (10 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> (5 %v/v)-N<sub>2</sub>) en un reactor de flujo. Las muestras se calentaron a una velocidad de 6 °C min<sup>-1</sup> desde 25 a 800 °C.

-Quimisorción de H<sub>2</sub>. A la muestra se le realizó vacío durante 1 h (10<sup>-4</sup> Torr). Las isothermas de adsorción de H<sub>2</sub> se realizaron entre 25 y 100 Torr. La capacidad de quimisorción de H<sub>2</sub> se calculó mediante la extrapolación de las isothermas a presión cero.

-Mediciones electroquímicas. Se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato (TEQ-02) y una celda con 3 electrodos a 30 °C. En el electrodo de trabajo se depositó una fina capa de una tinta preparada a partir de los catalizadores impregnados en Nafion®. El contraelectrodo empleado fue un hilo de Pt y el electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl.

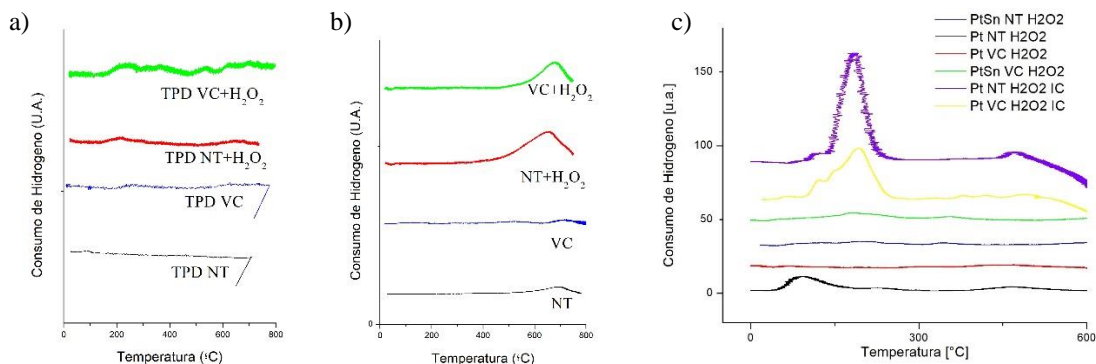
-Voltametría cíclica (VC). La evaluación de la actividad electroquímica hacia la oxidación de etanol se llevó a cabo en una solución 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Se varió el potencial en el rango -200 a 1200 mV (vs Ag/AgCl) a 25 mV s<sup>-1</sup>.

-Stripping de CO. Se burbujeó CO en la solución electrolítica 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durante el proceso de adsorción de CO (60 min) se mantuvo el potencial de la celda constante en un valor de 200 mV (vs Ag/AgCl).

## RESULTADOS/CONCLUSIONES

La Figura 1a presenta los perfiles de DTP de los soportes funcionalizados y sin funcionalizar. En los soportes sin funcionalizar se observa una muy baja (o nula) concentración de grupos superficiales. La funcionalización con peróxido de hidrógeno genera una moderada cantidad de grupos superficiales fuertes a temperaturas menores de 300 °C en los soportes carbonosos.

La Figura 1b muestra los perfiles de TPR de los soportes carbonosos sin funcionalizar y funcionalizados. Los perfiles de los soportes sin funcionalizar no presentan ninguna zona de consumo de hidrógeno, en concordancia con los resultados de DTP (Fig. 1a). La Figura 1c muestra los perfiles de RTP de los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre NT y VC funcionalizados con peróxido de hidrógeno y sin funcionalizar. A modo de comparación, se presentan los perfiles de los catalizadores de Pt/NT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Pt/VC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preparados mediante



**Figura 1:** Perfiles de DTP de los soportes funcionalizados y sin funcionalizar (a), de RTP de los soportes funcionalizados y sin funcionalizar (b), y de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos (c).

impregnación convencional (IC). Se observa que los RTP de los catalizadores preparados mediante EG presentan pequeños picos de reducción en la zona donde el Pt se reduce en los catalizadores preparados mediante IC, es decir entre 200 y 300 °C. Este hecho indicaría que la mayor porción de Pt se encuentra en estado metálico en los catalizadores preparados por el método del poliol.

La capacidad quimisorbiva de los catalizadores mono y bimetalicos se presenta en la Tabla 1. Los catalizadores bimetalicos mostraron valores de quimisorción superiores al de los monometalicos, ya sea sobre soportes funcionalizados como sin funcionalizar.

Catalizador	H [ $\mu\text{mol H}_2$ g cat <sup>-1</sup> ]
Pt/NT	308
Pt/NT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22
PtSn/NT	318
PtSn/NT-H <sub>2</sub> O	470
Pt/VC	268
Pt/VC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	199
PtSn/VC	341
PtSn/VC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	268

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores mediante la técnica de voltametría cíclica para la reacción de electrooxidación de etanol (Figura 2). Comparando las características de los voltagramas cíclicos que se observan en la Figura 2 y se presentan en la Tabla 2, la adición de Sn al Pt conduce a una mejora sustancial en la actividad catalítica para la electrooxidación de etanol. Las mayores intensidades de corriente se observan para los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre carbones funcionalizados, sugiriendo que los grupos superficiales generados pueden mejorar significativamente la velocidad de reacción.

La intensidad de corriente del catalizador de PtSn/NT-H<sub>2</sub>O es la mejor de todos los catalizadores preparados. La corriente del pico anódico para este catalizador ocurre a 967 mV (vs Ag/AgCl) y alcanza un valor de 34 mA durante el barrido positivo.

**Tabla 1:** Valores de quimisorción de hidrógeno (H).

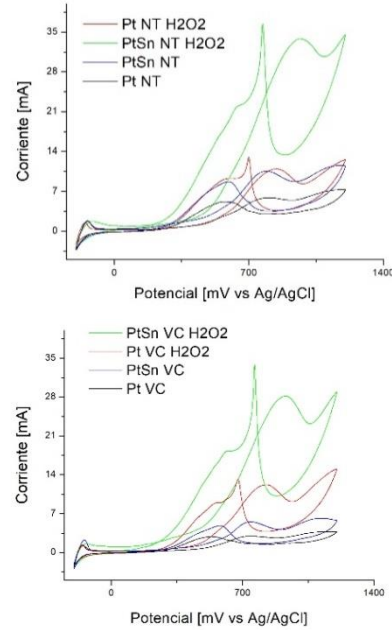
Catalizador	E <sub>a</sub> [mV vs Ag/AgCl]	I <sub>a</sub> [mA]	E <sub>CO,Onset</sub> [mV vs Ag/AgCl]	AE [m <sup>2</sup> g Pt <sup>-1</sup> ]
Pt/NT	808	6	365	29
Pt/NT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	842	11	213	17
PtSn/NT	789	11	119	41
PtSn/NT-H <sub>2</sub> O	967	34	145	55
Pt/VC	758	3	337	12
Pt/VC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	828	12	261	16
PtSn/VC	742	6	158	28
PtSn/VC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	928	28	133	33

**Tabla 2:** Valores de pico de oxidación anódico (E<sub>a</sub>), intensidad de corriente anódica (I<sub>a</sub>), potencial de inicio de oxidación de CO (E<sub>CO,Onset</sub>) y área electroquímica (AE) de los catalizadores.

La Tabla 2 presenta los valores de potencial de inicio de oxidación de CO y de las áreas electroquímicas (AE) calculadas a partir de los voltagramas de stripping de CO.

Para los catalizadores monometálicos preparados sobre soportes funcionalizados, se observa que los potenciales de inicio de oxidación de CO se encuentran a 213 y 261 mV (vs Ag/AgCl) (NT y VC, respectivamente). Por otro lado, los catalizadores bimetalicos están desplazados a menores valores (145 y 133 mV vs Ag/AgCl, para NT y VC funcionalizados respectivamente). Se observa un claro efecto promotor del Sn, que desplaza al pico de oxidación de CO a menores potenciales.

A partir de los resultados de área electroquímica de la Tabla 2, se puede inferir que los catalizadores bimetalicos soportados sobre carbones funcionalizados presentan mayores valores de área electroquímica que los correspondientes monometálicos. A su vez, los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados presentan un incremento en los valores de áreas electroquímicas con respecto a los no funcionalizados.



**Figura 2:** Voltagramas cíclicos de los catalizadores.

## CONCLUSIONES

Se empleó el método del poliol para preparar nanopartículas de PtSn soportadas sobre nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón Vulcan. Se estudió el efecto de la funcionalización de los soportes con peróxido de hidrógeno.

Los resultados de voltametría cíclica revelan que la presencia de grupos funcionales en los soportes mejora la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de etanol comparada con los catalizadores monometálicos correspondientes sin funcionalizar. Los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre VC y NT funcionalizados con peróxido de hidrógeno presentaron mayores áreas electroquímicas que los correspondientes catalizadores preparados sobre soportes sin funcionalizar. Los cambios en la interacción metal–soporte debido a la presencia de grupos funcionales en los carbones conduciría a un mejor comportamiento electroquímico.

La mejor performance para la electrooxidación de etanol se obtuvo con el catalizador de PtSn/NT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lográndose una intensidad de corriente de 34 mA.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Gasteiger H.A., Baker D.R., Carter R.N., Gu W., Liu Y., Wagner F.T., Yu P.T.** 2010. Electrocatalysis and catalyst degradation challenges in proton exchange membrane fuel cells hydrogen energy. In: Stolten D (ed). Wiley: Weinheim. ISBN:9783-527-32711-9.

**Lim, D.-H., Lee, W.-D., Lee, H.-I.,** 2008. Highly dispersed and nano-sized Pt-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Catalysis Surveys from Asia*, 12, 310-325.

**Carmo, M., Linardi, M., Rocha Poco, J.-G.,** 2008. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated carbon black as electrocatalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6289–6297

**Steimecke, M., Rümmler, S., Bron, M.,** 2015. The effect of rapid functionalization on the structural and electrochemical properties of high-purity carbonNT. *Electrochimica Acta*, 163, 1–8.

**Boehm, H.P.,** 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 759–69.