

EFECTO DEL DOPADO CON P EN NANOPARTÍCULAS PtNi SOPORTADAS SOBRE CARBON VULCAN PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

Castagna Rodrigo ^{1,2}, Alvarez Andrea ¹ y Sieben Juan Manuel ^{1,2}

¹Departamento de Ingeniería Química – INIEC, UNS, Bahía Blanca, B8000CPB, Argentina. ²CONICET.

INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible son ampliamente reconocidas como una alternativa muy atractiva para la obtención eficiente de energía eléctrica a partir de una reacción química. En especial, las celdas de combustible de baja temperatura alimentadas con alcoholes presentan una gran potencialidad para la alimentación de dispositivos de baja potencia y como fuentes secundarias de alimentación de energía eléctrica. En particular el uso de etanol como combustible es interesante porque proporciona una densidad de energía volumétrica cercana a la de la nafta, no es tóxico y principalmente puede obtenerse de la fermentación de biomasa. En este trabajo se desarrolla y analiza la preparación y caracterización de sistemas PtNi/C y PtNiP/C con diferentes composiciones atómicas y bajo contenido de Pt para la electro-oxidación de etanol (EtOH) y etilenglicol (EG) en medio alcalino. Los electrocatalizadores fueron sintetizados por reducción química de las sales precursoras de Pt, Ni y P con NaBH₄ a 25 °C en medio alcalino y luego caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. La actividad electrocatalítica de los diferentes materiales sintetizados fue evaluada empleando diferentes técnicas electroquímicas convencionales.

EXPERIMENTAL

Síntesis de los catalizadores soportados:

- Reducción química de las sales precursoras de los metales, NiCl₂·6H₂O, NaPO₂H₂·2H₂O y H₂PtCl₆, en medio acuoso con NaBH₄ a temperatura ambiente y a pH = 7.
- Soporte: vulcan XC-72R (activado por oxidación química en condiciones suaves).

Técnicas de caracterización de los materiales: HR-TEM, TEM, EDX, XRD e ICP-AES.

Área superficial electroactiva: determinada por redisolución de una monocapa de CO adsorbida a E = 0,059 V vs. SCE en una solución 0,1 M H₂SO₄.

Ensayos electroquímicos:

- Realizados en celdas de vidrio de tres compartimentos manteniendo una atmósfera inerte de N₂.
- Potenciostato-galvanostato: Princeton Applied Research VersaSTAT 3.
- Contraelectrodo: alambre de Pt.
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl_{sat}.

Determinación de la actividad catalítica por técnicas electroquímicas convencionales: voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Soluciones empleadas: i) 1 M EG + 0,1 M NaOH y ii) 1 M EtOH + 0,1 M NaOH.

RESULTADOS

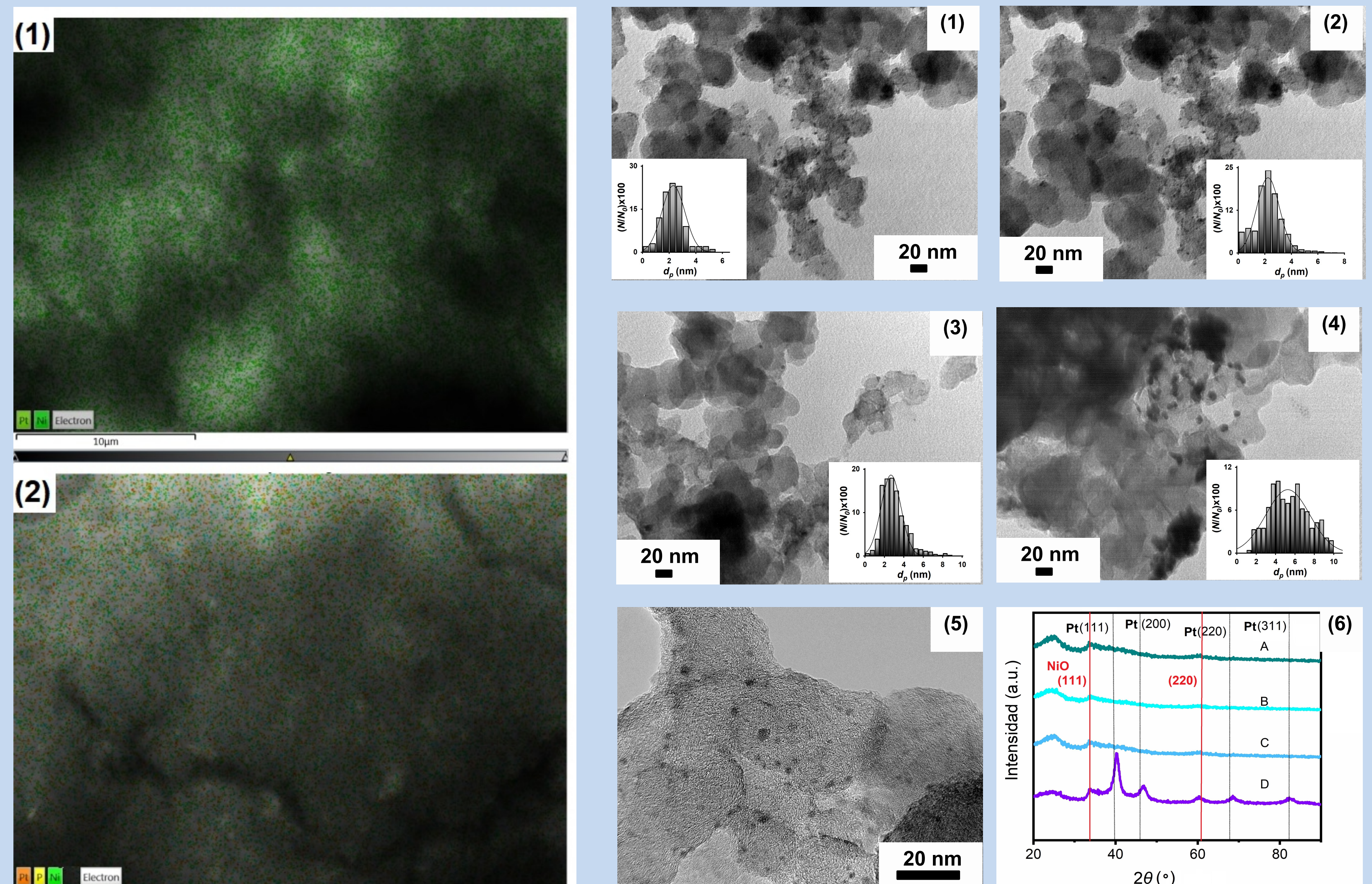
Parámetros característicos de los sistemas metálicos sintetizados

Catalizadores	Pt (% at.)	Ni (% at.)	P (% at.)	d _p (nm)	S _w (m ² g ⁻¹ Pt)
A	10,8	83,3	6,0	2,3	147,9
B	12,7	81,1	6,2	2,2	126,4
C	18,4	74,2	7,4	2,7	105,1
D	17,0	83,0	---	5,3	26,6

d_p: Tamaño promedio de partícula (HR-TEM).
S_w: Área superficial electroactiva por gramo de Pt.

Actividad catalítica de los sistemas sintetizados

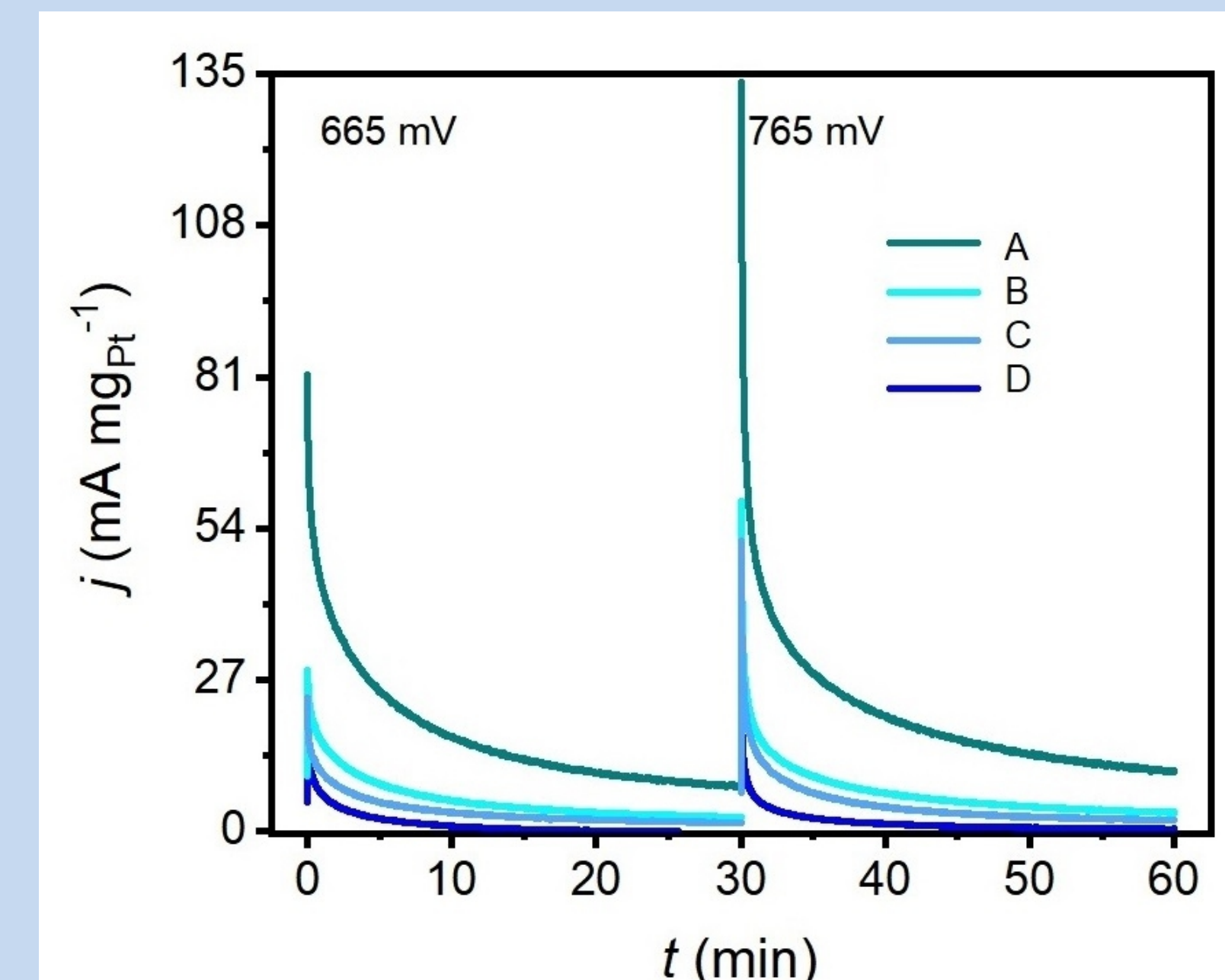
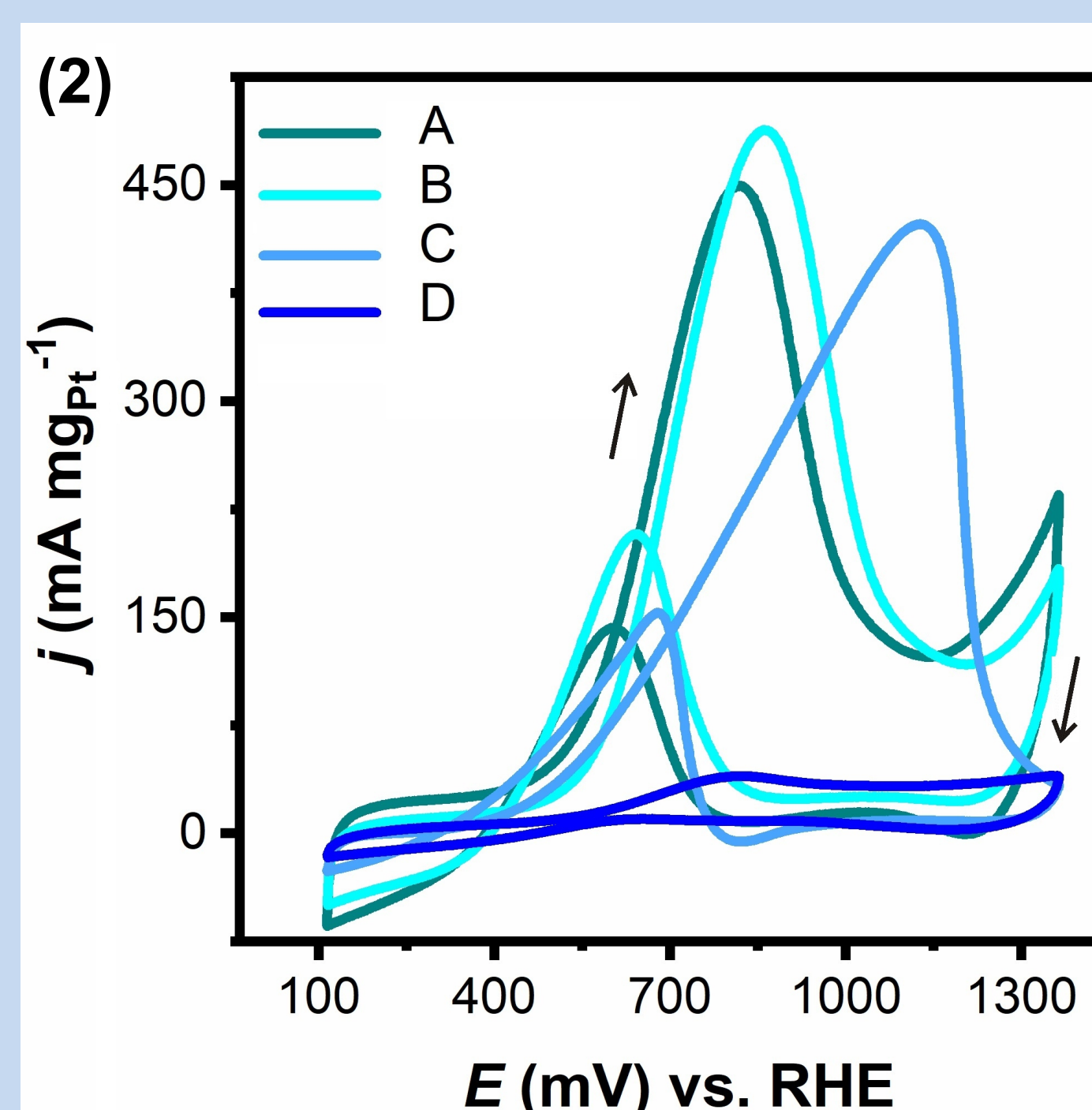
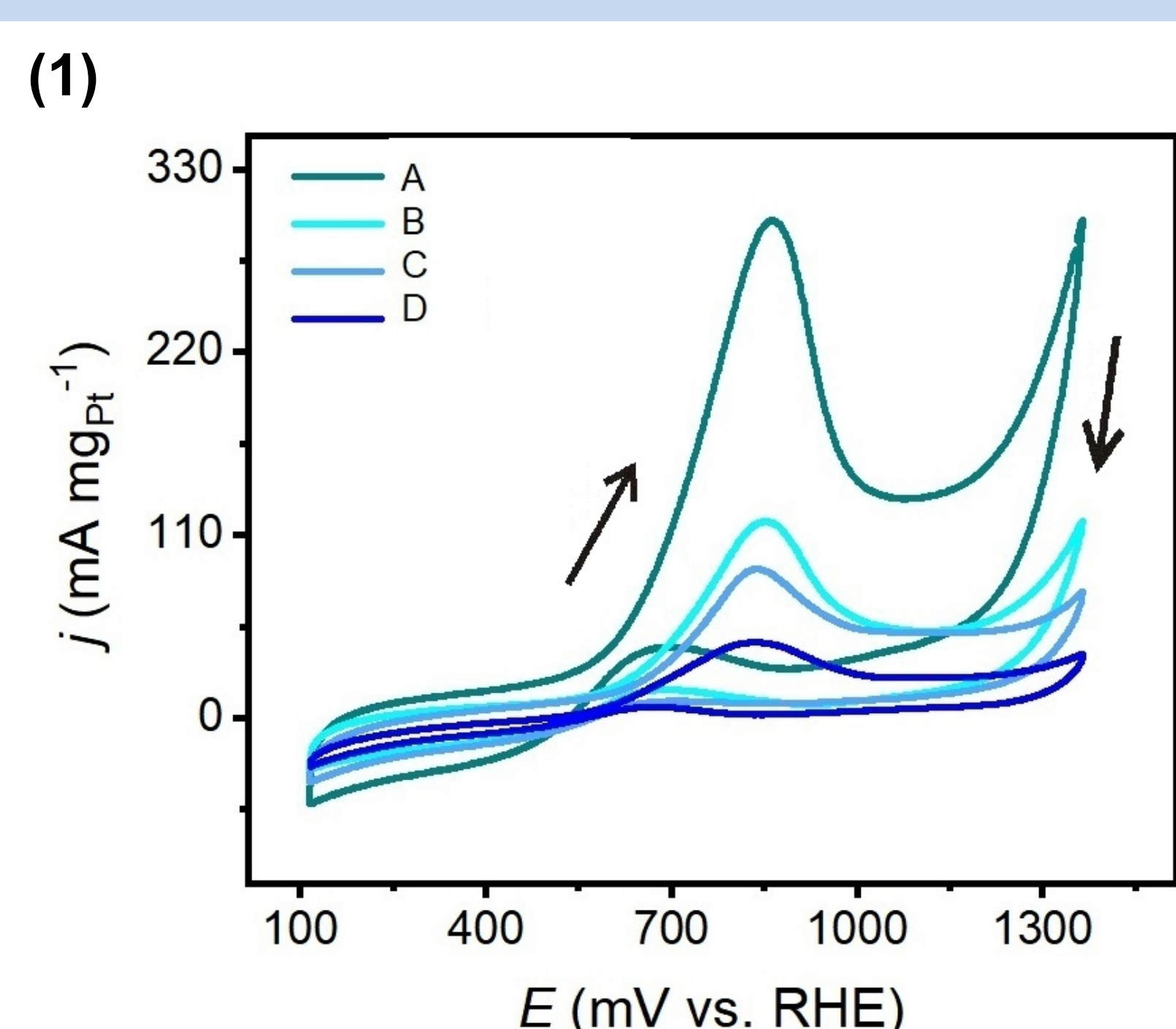
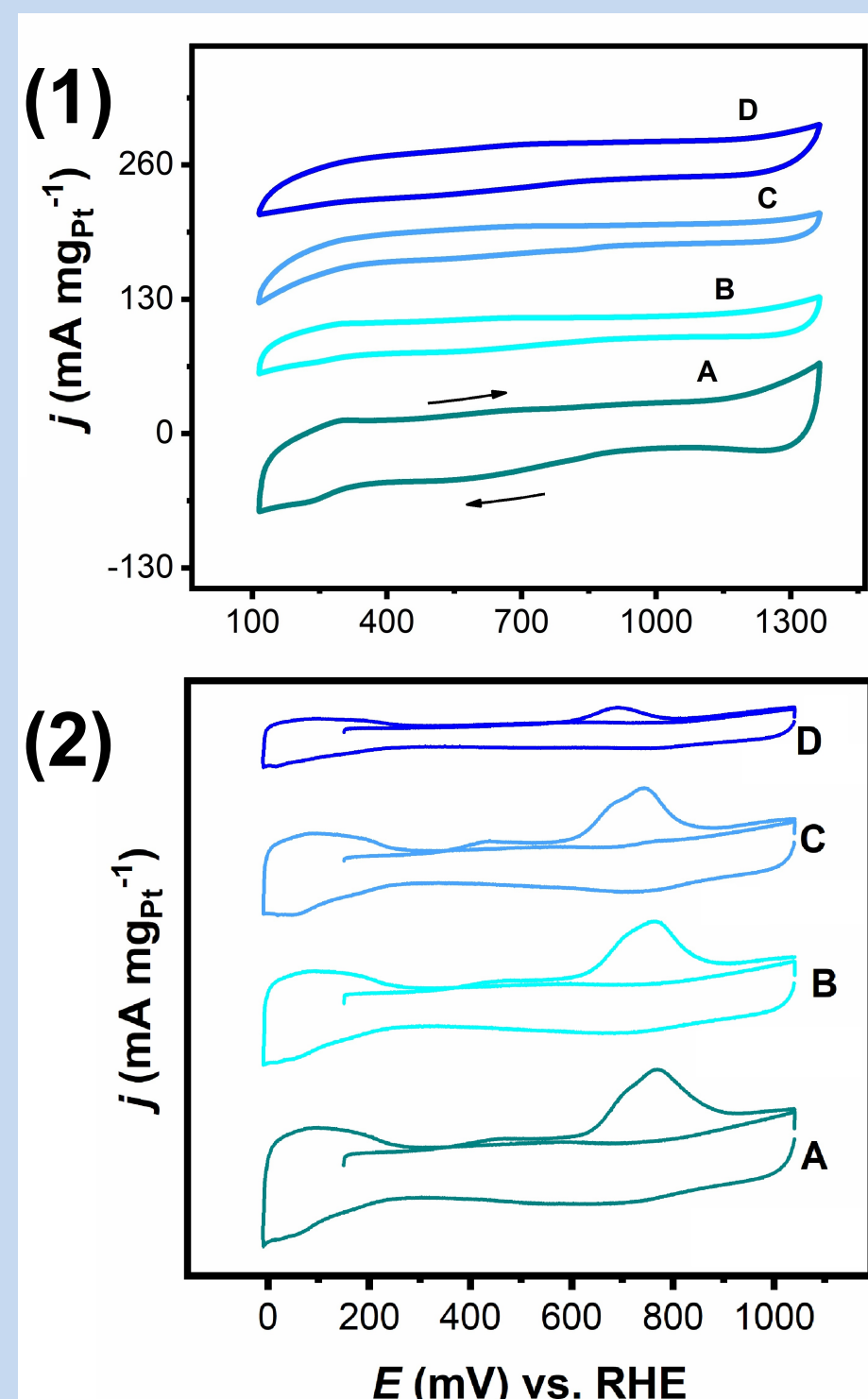
Catalizadores	E _p (EG) (mV vs. RHE)	j _p (EG) (mA mg _{Pt} ⁻¹)	E _p (EtOH) (mV vs. RHE)	j _p (EtOH) (mA mg _{Pt} ⁻¹)
A	860	299	814	449
B	850	118	862	488
C	836	89	1116	422
D	837	45	824	40



Mapas de composición química para los elementos Pt, Ni y P obtenidos por EDX: catalizador A (1), catalizador D (2).

Imágenes TEM representativas de los catalizadores A (1), B (2), C (3) y D (4). Imagen HR-TEM del catalizador A (5). Difractogramas de rayos X de los diferentes materiales sintetizados (6).

Actividad electrocatalítica en la oxidación de EG y EtOH en medio alcalino



Respuesta voltamperométrica estabilizada de los catalizadores en 0,1 M NaOH a v = 50 mV s⁻¹ (1). Stripping de CO en 0,1 M H₂SO₄ a v = 10 mV s⁻¹ (2).

Respuesta voltamperométrica estabilizada de todos los catalizadores en: (1) solución 1 M EG/0,1 M NaOH y (2) solución 1 M EtOH/0,1 M NaOH. v = 50 mV s⁻¹. Ensayos realizados a temperatura ambiente.

Respuesta cronoamperométrica de todos los catalizadores a 665 y 765 mV vs. RHE. Solución: 1 M EG/0,1 M NaOH. Ensayos realizados a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

- ✓ En el presente trabajo se obtuvieron exitosamente catalizadores PtNi y PtNiP con diferente contenido de fósforo soportadas sobre negro de carbón activado por oxidación química.
- ✓ El método de síntesis permitió obtener partículas PtNiP con tamaños promedio entre 2,2 y 2,7 nm, mientras que el catalizador obtenido en ausencia del dopante presentó partículas con tamaños promedio de 5,3 nm. El contenido de los metales se determinó por EDX y análisis ICP-AES y se detectaron contenidos de P de entre 6 y 7,4 % at. Por difracción de rayos X se observó que el dopado con fósforo lleva a la generación de catalizadores bimetalicos con estructura más amorfa.
- ✓ Los ensayos electroquímicos mostraron que los catalizadores PtNiP/C presentan potenciales de inicio de reacción más negativos y actividades catalíticas para la oxidación de EtOH y EG entre 2 y 10 veces más elevadas que el catalizador sin dopar.
- ✓ El comportamiento electroquímico mejorado del sistema PtNiP puede atribuirse a efectos electrónicos y estructurales inducidos por la presencia del fósforo intercalado dentro de la estructura de las partículas bimetalicas PtNi y un aumento en el área electroactiva debido a una reducción del tamaño de partícula inducido por la presencia del dopante en la síntesis de las nanopartículas.