

Estudio de comparación en la determinación del área superficial en catalizadores PtCr₃ por los métodos de voltametría cíclica y stripping CO

C. Nuñez P.¹, J. Perez², V. Paganin³

(Recibido 6/06/2015 / Aceptado 9/07/2015)

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de los métodos de voltametría cíclica y stripping CO, aplicados para la determinación del área superficial en catalizadores de PtCr₃ soportados en carbono vulcan de elevada pureza. La voltametría cíclica es una técnica sencilla y rápida en comparación al stripping de CO, siendo así se realizó un estudio de comparación en la determinación de áreas superficiales de catalizadores con la finalidad de aprovechar esta técnica, lo cual brinda un aporte importante para evaluar el comportamiento catalítico superficial de las nanopartículas de PtCr₃. Los resultados mostraron que la voltametría cíclica también puede ser utilizado como técnica para la determinación del área superficial ya que presentó valores muy próximos en comparación con los resultados obtenidos por el método de *stripping* CO que es la técnica más común en la determinación del área superficial en catalizadores.

Palabras clave: Nanopartículas, catalizadores, stripping CO.

Comparison study in determining the surface area catalysts PtCr₃ by cyclic voltammetry methods and stripping CO.

ABSTRACT

This paper presents a comparative study of the methods of cyclic voltammetry and stripping CO, applied for the determination of surface area catalysts supported on carbon PtCr₃ vulcan high purity is performed. Cyclic voltammetry is a simple and rapid technique compared to stripping of CO, thus being a comparison study was performed in determining surface areas of catalysts in order to take advantage of this technique, which provides an important contribution to evaluate the performance catalytic surface PtCr₃ nanoparticles. The results show that the cyclic voltammetry also may be used as a technique for the determination of surface area since it showed very similar values in comparison with the results obtained by the method of stripping, which is a common technique in the determination of surface area catalysts.

Keywords: Nanoparticles, catalysts, stripping CO.

1 claudiasofia17@hotmail.com, Laboratorio de Electroquímica, IQSC-USP.

2 jperez@iqsc.usp.br, Laboratorio de Electroquímica, IQSC-USP.

3 vpaganin@iqsc.usp.br, Laboratorio de Electroquímica, IQSC-USP

I. INTRODUCCIÓN

Con el intento de mejorar las reacciones catalíticas para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) se vienen estudiando diversos catalizadores bimetálicos en base de platina soportados en carbono, tales como PtMn¹, PtNi², PtCr³. En muchos casos los catalizadores bimetálicos se han mostrado más activos para RRO comparados con la platina, en particular los catalizadores de PtCr₃ que presentan una buena actividad catalítica para la RRO cuando son comparados a la platina.

De manera general las explicaciones más comunes para la mejora en la actividad catalítica son: i) distancia interatómica Pt-Pt, ii) disminución de la banda 5d de la platina y iii) la adsorción de grupos OH en la superficie del catalizador. El aumento de la actividad catalítica de platina por adición del cromo es atribuido a los siguientes factores: cambios en la superficie de Pt-Pt y modificación electrónica de la superficie de la platina^[4].

El área electroquímica activa de los catalizadores fueron realizados en celdas unitarias, utilizando como electrodo de trabajo (cátodo) o catalizador de interés, y como electrolito la membrana de nafón de espesura 115.

La técnica del "stripping" de CO es una técnica comúnmente utilizada para la determinación del área activa del catalizador, esta técnica tiene como función principal recubrir toda la superficie activa del catalizador con CO permitiendo determinar indirectamente el área superficial del catalizador PtCr₃.

La técnica de la voltametría cíclica es ampliamente utilizada para caracterizar catalizadores de platina soportados en carbono, para tal se utiliza la región de adsorción de hidrogeno, y se considera que cada átomo de la superficie del metal de adsorber un átomo de hidrogeno y que en la platina el grado de recubrimiento de hidrógeno tiende a 1, corresponde a una carga total de 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^{[2,5]}$

En este trabajo fueron determinadas las áreas superficiales de los catalizadores empleándose dos métodos:

Método de Will and Knorr, descrito por Gilman et al.^[6] el cual utiliza la región de los óxidos de la platina, realizando barraduras en diferentes rangos de potencial y se calcula la carga envuelta en cada proceso, así es construido la curva de la relación entre la carga por unidad de área versus el potencial, considerando 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la platina y el potencial de transferencia para el 2^{do} electrón. Una vez ya ploteada la gráfica se obtiene el intercepto lo cual corresponde de área total recubierta.

Utilizando medidas de stripping de CO, donde se considera que una monocapa de CO se adsorbe en la superficie del catalizador y durante la barradura del potencial todo sea oxidado, utilizándose la relación en el cual la oxidación de CO adsorbido en 1 cm^2 de platina envuelve la transferencia de 420 $\mu\text{C}/\text{cm}^{[2,7]}$

Los catalizadores utilizados para este estudio fueron PtCr₃/C obtenido mediante la síntesis de poliol modificado, por el método de impregnación y fueron comparados con el catalizador comercial PtCr₃ETEK.

El método de poliol primeramente fue descrito por Fievet^[8], consiste en la reducción de iones metálicos (Co⁺² y Ni⁺²) en medio alcohólico. El poliol actúa en medio como solvente, agente reductor y agente protector.

Diferentes materiales pueden ser obtenidos a través del método de poliol, debido al gran número de variables de síntesis que este proceso presenta.

En cuanto al método de impregnación, es el método más común de preparación de catalizadores metálicos soportados, consiste en la impregnación de las sales del metal en el soporte y posteriormente la reducción de los iones metálicos. La reducción puede ser química o electroquímica. Los reductores químicos más comunes son la hidracina, el borohidreto y el hidrógeno.

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los catalizadores sintetizados fueron PtCr_3 por el método de poliol modificado y por el método de impregnación, todos con un 20% de metal soportado en carbono de alta área superficial.

Este método consiste en adicionar en un balón de tres bocas los precursores acetyl acetato de platina y acetyl acetato de cromo, 1,2-hexadecanodiol y 15 mL de dioctiléter, posteriormente el sistema fue colocado en agitación con flujo de argón durante 10 min, y llevado para una temperatura de 110°C , en la cual fueron adicionados los protectores. Seguidamente, la temperatura del sistema fue elevada hasta 298°C durante unos minutos y se esperó que se enfriara a temperatura ambiente obteniendo así las nanopartículas.

En la síntesis de impregnación es utilizada una cantidad de carbono vulcan® como soporte en un becker, en la cual posteriormente se adicionó una solución de sales de platina y sales de cromo. En la secuencia se adicionó etanol y fue homogeneizada con el ultrasonido durante 1 hora. Luego el Becker fue llevado a una temperatura de 50°C y se mantuvo en agitación. Por último, se llevó el catalizador a una estufa para el secado durante 2 horas a 90°C .

Para la determinación de área por el método de stripping los catalizadores fueron sometidos a un pre tratamiento de 300 segundo, de burbujamiento de CO y en secuencia, 1500 segundos con gas argón, manteniendo la celda unitaria en modo potencióstato en 0,10 V vs ERH.

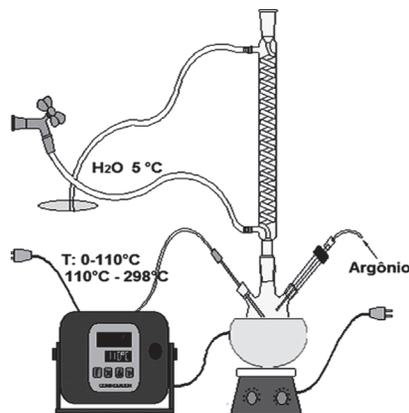


Figura N.º 1 Esquema de la síntesis de poliol

Los experimentos para la voltametría cíclica fueron evaluados en el rango de potencial de 0,05 a 1,2 V, iniciándose la barradura en 0,05 V.

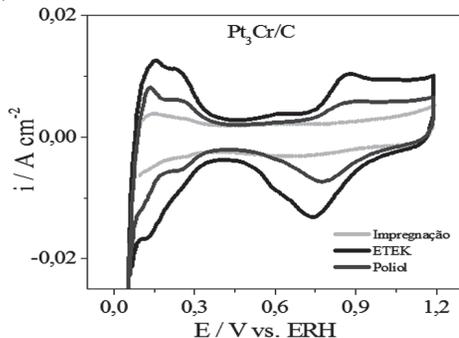


Figura N.º 2 Voltamograma de los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ comercial ETEK, impregnación y poliol; velocidad de barradura 50 mVs⁻¹.

Los picos en la región de adsorción/desorción de hidrógeno está bien definido para rango de potencial de 0,05 y 0,04 V y en el intervalo entre 0,8 y 1,2 la región de óxidos de la platina donde sucede inicialmente la adsorción de OH⁻ formado por la oxidación de agua y posteriormente la formación de una monocapa de óxidos de platina.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la determinación de las áreas utilizando las regiones de óxidos de platina fueron realizadas las voltametrías cíclicas para cada catalizador variándose los rangos de potenciales con una velocidad de barradura

de 20 mV/s, como se puede observar en las Figuras N° 3 (a), (b), (c).

Se puede observar a partir de los voltamogramas que en el potencial de aproximadamente 0,85 V comienza a ocurrir la formación de óxidos de platina. Las cargas fueron calculadas a partir de este valor y las áreas para cada potencial final fueron obtenidas y se graficó la curva de la relación de carga por unidad de área versus potencial, como muestran en la Figuras N° 3 (b), N° 4 (b) y

N° 5 (b) para determinarse el intercepto, el cual indica que la superficie del catalizador fue completamente recubierta con la adsorción del oxígeno, a partir de ese potencial ocurre la transferencia del segundo electrón. Los resultados de la determinación de las áreas superficiales para los diferentes catalizadores son presentados en la tabla N° 1. Los resultados muestran que el catalizador comercial ETEK presenta la mayor área superficial en comparación con los catalizadores sintetizados.

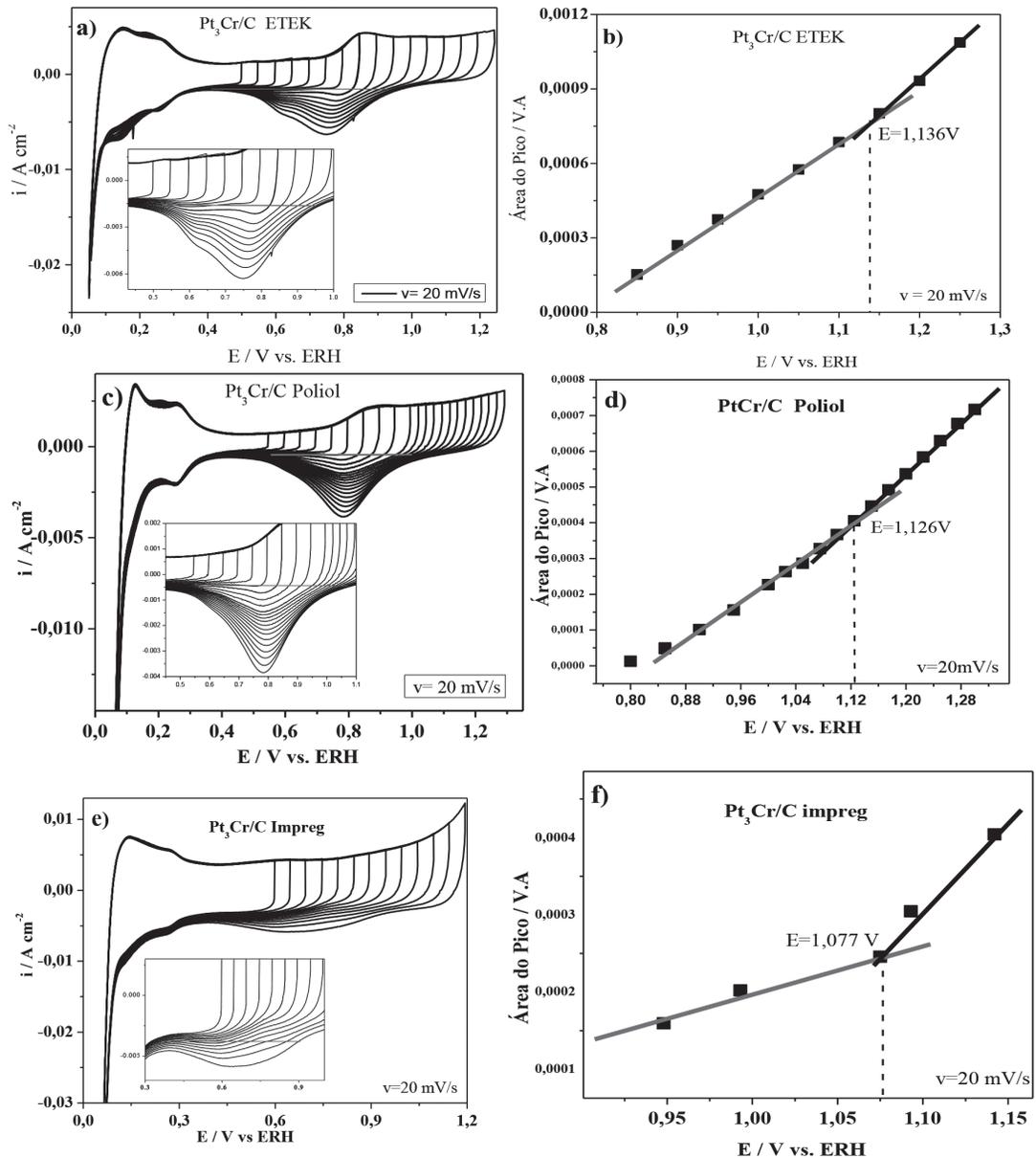


Figura N° 3. Voltamogramas cíclicos del catalizador Pt₃Cr/C para diferentes potencias de inversión de barradura, $v = 20$ mV/s, y curvas da relación de área de pico vs potencial de lavoltametría, respectivamente para los catalizadores: (a) e (b) método poliol. (c) e (d) comercial ETEK; (e) y (f) método de impregnación.

Tabla N°1. Potencial del pico, cargas envuelta en la reducción de óxido de platina y área superficial del catalizador.

Catalizadores	E(V) vs ERH	Q $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Área superf. cm^2
Pt ₃ Cr/C ETEK	1,136	0,03955	824
Pt ₃ Cr/C poliol	1,126	0,000402	441
Pt ₃ Cr/C Impreg- nación	1,077	0,000246	270

El segundo metodo para determinar el área activa del material, fue el stripping de CO. Para mejor comparación entre los materiales, la Figura 4 representa la subtracción del primer ciclo a una línea base.

Las áreas superficiales determinadas para cada catalizador de Pt₃Cr/C pelo método de voltametría cíclica fue comparada con el área obtenida del stripping CO para los catalizadores y están presentadas en la tabla N°2.

Tabla N°2. Potencial del pico, cargas involucradas en la reducción de óxido de platina y área superficial del catalizador.

Catalizadores	Área Stripping CO	Área Voltametría cíclica cm^2
Pt ₃ Cr/C ETEK	1029	824
Pt ₃ Cr/C poliol	483	441
Pt ₃ Cr/C Impreg- nación	270	257

IV. CONCLUSIONES

Como se puede apreciar en la tabla N° 2 las áreas determinadas por ambos métodos (Voltametría y Stripping de CO) fueron similares, siendo así la voltametría cíclica en la región de los óxidos es una técnica válida para determinar el área superficial del electrodo.

V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química de San Carlos de la Universidad de San Paulo y financiado por la Coordinación de Aperfeccionamiento del Personal de nivel Superior (CAPES).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Antolini, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. *Materials Chemistry and Physics*. Feb. 2003; 78(3): 563-573.
- [2] Xiong L, Manthiram A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005;152(4): A697-A703.
- [3] Jeon MK, McGinn PJ. Co-alloying effect of Co and Cr with Pt for oxygen electro-reduction reaction. *Electrochimica Acta*. Mar 2012; 64: 147-153.
- [4] Seo SJ, et al. Properties of Pt/C catalyst modified by chemical vapor deposition of Cr as a cathode of phosphoric acid fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 4, p. 1676-1682, 2006.
- [5] Lowde DR, Williams JO, McNicol BD. The characterisation of catalyst surfaces by cyclic voltammetry. *Applications of Surface Science*. 1978; 1(2): 215-240.
- [6] Gilman SA. Study of the Adsorption of Carbon Monoxide and Oxygen on Platinum. *The Journal of Physical Chemistry*. 1962; 12: 2657-2664.
- [7] Vidaković T, Christov M, Sundmacher K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization.
- [8] Fievet, Lagier, Figlarz. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and submicrometer Sizes by the Poliol Process. *Materials Research Bulletin*. 1989; 14.