

# EVALUACIÓN RÁPIDA DE DE CATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE POR UN MÉTODO ÓPTICO

M.M.E. Duarte<sup>(1,2)\*</sup>, V. Comignani, J.M. Sieben<sup>(1,3)</sup>

(1) Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

(2) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

(3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

\* e-mail: marta.duarte@uns.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de pilas de combustible de alcohol, una de las barreras que dificulta el descubrimiento de catalizadores más activos y tolerantes al envenenamiento es la variedad de parámetros que deben probarse para evaluar el rango de composición y estructuras a tener en cuenta para el desarrollo de sistemas más activos. Los requerimientos multifuncionales de los catalizadores para la oxidación directa de compuestos hidrocarbonados, incluyen la habilidad de activar enlaces C-H, C-O y aún C-C, sugiriendo que la performance óptima requerirá catalizadores binarios, ternarios o aún cuaternarios [1,2]. En el presente trabajo se describe el uso de un método óptico para evaluar la actividad de diversos electrocatalizadores para la oxidación de metanol (MeOH), etanol (EtOH) y etilenglicol (EG).

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron catalizadores bi y trimetálicos obtenidos por dos métodos diferentes: A) por transferencia de gradientes de composición de varios componentes (compuestos de Pt, Pd, Ru y/o Ir) en un gel de agarosa y reducción electroquímica sobre un sustrato [3]. B) por reducción de iones metálicos a partir de soluciones de sus precursores ( $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ), y posterior deposición de Pt y Ru por desplazamiento usando soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$ ; se utilizó Vulcan XC-72R como soporte. La mezcla resultante fue filtrada, suspendida en isopropanol con emulsión de Nafion® (5 % p/p), y aplicada sobre un sustrato conductor. La composición de determinó por EDX.

Para el monitoreo de las diferencias locales de la actividad de los catalizadores se utilizó quinina, que exhibe intensa fluorescencia de color azul a valores de pH menores que 5. El electrodo de trabajo se colocó en la base de una celda de tres electrodos de PTFE y se iluminó desde arriba con una fuente de luz UV. Se usaron soluciones de 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM quinina + 1 M alcohol (MeOH, EtOH o EG) de pH 7. A partir de 0 V, se aplicaron escalones de potencial entre el potencial de reposo y potenciales variables durante 50 o 100 s, y la superficie del electrodo se monitoreó con una cámara digital, adquiriéndose una imagen al terminar el escalón. Las imágenes obtenidas fueron procesadas utilizando el programa ImageJ.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra la imagen digital y la imagen procesada correspondiente a la fluorescencia generada en los catalizadores tipo B para la oxidación de EtOH. La composición de estos catalizadores aparece en la tabla 1. Se observa que la concentración de platino es muy baja, en tanto que el Ru es el metal predominante. Comparando los potenciales a partir de los cuales se detecta fluorescencia, los sistemas que contienen Sn presentan mayor actividad para la electro-oxidación de MeOH, en tanto que los basados en cobalto aparecen como más eficientes para la

oxidación de EtOH y EG. El sistema Cu(1) aparece muy activo para los tres alcoholes, aunque en mayor medida para el EtOH.

Para obtener resultados reproducibles en los ensayos de fluorescencia con los catalizadores de tipo B, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador, el sustrato conductor sobre el que se aplicó el mismo y la duración del escalón de potencial al cabo del cual se obtenía la imagen. Se encontró que la reproducibilidad es afectada por la duración del escalón; si las corrientes son bajas aumenta la intensidad de la fluorescencia al extender el ensayo, pero a potenciales más altos y tiempos más largos se observan movimientos de la solución que dan lugar a un corrimiento de la fluorescencia. El uso de sustratos tridimensionales (como telas de grafito o papel de carbón) da lugar a una señal de intensidad reducida, probablemente por pérdida de la suspensión de carbón entre las fibras de grafito.

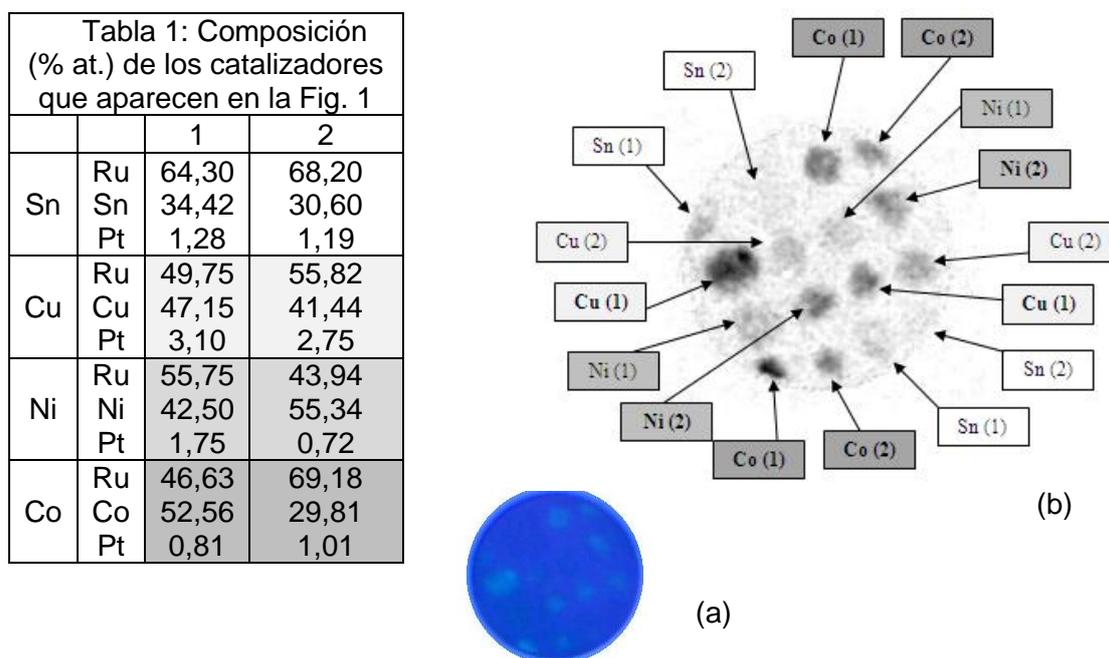


Fig. 1: Imagen (a) fluorescente y (b) procesada de los catalizadores preparados por el método B para la oxidación de etanol a 0,5 V (vs Ag/AgCl)..

Por el empleo del método A se obtuvieron principalmente mezclas Pt-Pd y Pt-Ru. Las mezclas Pt-Pd con proporciones cercanas al 50 % at. son muy eficientes para la oxidación de etanol, algo menos para el etilenglicol y poco activas para metanol; mientras que las mezclas bimetalicas Pt-Ru (Ru entre 13 y 22 % at) presentan actividad catalítica en la oxidación de los tres alcoholes, aún a bajos potenciales.

En conclusión, el método óptico de análisis de actividad de electrocatalizadores es una forma rápida y eficiente de comparar la actividad de distintos catalizadores con la ventaja de que se requieren muy pequeñas cantidades de metales (del orden de microgramos) para obtener una señal. De los catalizadores estudiados, los más atractivos son los de tipo B, constituidos por núcleos de cobalto o cobre, que dan buena actividad con concentraciones de platino muy bajas.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero para la realización de este trabajo

## REFERENCIAS

- [1] E.Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* 280 (1998) 1735-1737
- [2] B.Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, and E. S. Smotkin, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9997-10003
- [3] S. Jayaraman y A. C. Hillier, *J. Comb. Chem.* 6 (2004) 27-31