



SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL ELECTROCATALIZADOR Pt/Al₂O₃/C PARA SU FUTURA APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE BIO-ETANOL DIRECTO

SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE Pt/Al₂O₃/C ELECTROCATALYST FOR THE FUTURE APPLICATION IN DIRECT BIOETHANOL FUEL CELL

N. Téllez-Méndez*, S.A. Gamboa-Sánchez², L.A. Paniagua Solar¹, J.F. Guerrero-Castellanos¹

¹Facultad de Ciencias de la Electrónica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 4 Sur 104, 72000. Puebla, México.

²Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. Privada Xochicalco S/N, Centro, 62580, Temixco Morelos, México.

Received October 4, 2017; Accepted December 26, 2018

Resumen

En este trabajo de investigación se estudió la oxidación de colas de bio-etanol como uso potencial en la producción de energía eléctrica en una celda de combustible de alcohol directo. Se sintetizó el material catalítico Pt/Al₂O₃/C, fue analizado por FT-IR y microscopía electrónica de barrido. Los resultados de voltamperometría cíclica nos indican que el catalizador puede llevar a cabo la reacción de oxidación de residuos de bio-etanol. La electrooxidación de alcohol se realizó hasta los 500 ciclos, mostrándose estable el catalizador al envenenamiento por CO durante todo el proceso. Se observó que la alumina como co-soporte incrementa la estabilidad y retarda el envenenamiento por la adsorción de CO en la superficie de Pt.

Palabras clave: energías renovables, biomasa, energía alterna, electrocatalisis, bio-etanol.

Abstract

Pt/Al₂O₃/C was synthesized and characterized structurally and morphologically by FTIR and scanning electron microscopy. The catalytic activity was investigated by cyclic voltammetry and the results showed an adequate activity for oxidation of bioethanol residues on Pt/Al₂O₃/C. The reaction was performed up to 500 cycles showing stability to poisoning by CO. The Al₂O₃ as co-support improves the catalytic stability and diminishes poisoning effects on the surface of Pt.

Keywords: renewable energy, biomass, alternative energy, electrocatalysis, bio-ethanol.

1 Introducción

La energía hoy día es el motor del mundo actual, y los combustibles fósiles son la principal fuente de producción, sin embargo, cada vez es mayor la demanda de estos recursos y más difícil su obtención. Por esta problemática es necesario implementar nuevas fuentes de energía para satisfacer la demanda que cada día es mayor.

Una solución a estos problemas es el uso de celdas de combustible, una gran tecnología prometedora para aplicaciones móviles, debido a que pueden producir energía eléctrica de forma limpia y sustentable por medio de una reacción química.

Sin embargo, una de sus principales desventajas es el alto costo por la utilización de altas cantidades de

Pt en los catalizadores que llevan a cabo la reacción de oxidación y reducción del alcohol, además de que estos catalizadores se desactivan rápidamente por la adsorción de CO en la superficie de Pt, por lo que se han desarrollado áreas de investigación enfocada a resolver estos desafíos, a) utilizando materiales como co-soportes y b) adicionando otros metales para eficientar la actividad de Pt.

En el presente trabajo se estudió el efecto de la Al₂O₃ como co-soporte para la electrooxidación de bio-etanol para su futura aplicación en una celda de combustible.

* Autor para la correspondencia. E-mail: nayatellez@hotmail.com

Tel. 2295500, ext. 7400

doi: 10.24275/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n2/Tellez

issn-e: 2395-8472

2 Antecedentes

El principio de funcionamiento de las celdas de combustible está asociado a la existencia de procesos de oxidación/reducción (*redox*) entre un combustible rico en hidrógeno, reaccionando electroquímicamente en el ánodo (reacción de oxidación) y el oxígeno reaccionando en el cátodo (reacción de reducción), para producir con ello electricidad, calor y agua, y en casos particulares como lo son las celdas de combustible de alcoholes, la formación adicional de dióxido de carbono como subproducto de la reacción de oxidación.

Entre las celdas de combustible más novedosas que se están estudiando para aplicaciones móviles, se encuentran las celdas de combustible de alcoholes, las cuales pueden operar a temperatura ambiente (llamadas normalmente celdas de combustible de baja temperatura de operación), con una rápida capacidad de respuesta. Las celdas de combustible de alcoholes a diferencia de las que utilizan hidrógeno como combustible, no requieren sistemas sofisticados de seguridad por el manejo de su propio combustible.

Las celdas de combustible de alcohol directo, son una gran tecnología para aplicaciones móviles, debido a que pueden producir energía eléctrica de forma limpia y sustentable por medio de una reacción química. Sin embargo, una de sus principales desventajas es el alto costo por la utilización de altas cantidades de Pt en los catalizadores que llevan a cabo la reacción de oxidación y reducción del alcohol, además de que estos catalizadores se desactivan rápidamente por la adsorción de CO en la superficie de Pt, por lo que se ha desarrollado un área de investigación enfocada a encontrar catalizadores anódicos capaces de realizar la reacción sin ser desactivados, prolongando la vida útil de los mismos. (Arico y col., 2001; Corradini y col., 2014; Ibrahim y col., 2014; Bonesi y col., 2013; Yi y col., 2013; Calderon y col., 2012; Xu y col., 2012; Kumar y col., 2014).

El uso de la biomasa como fuente de energía es otra opción para satisfacer la demanda energética que actualmente enfrentamos, además de disminuir el dióxido de carbono emitido a la atmósfera (Domínguez-Maldonado y col., 2014). La biomasa es todo compuesto orgánico capaz de producir combustible, como es el caso del biodiesel, biogas, bioetanol entre otros.

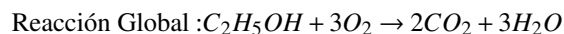
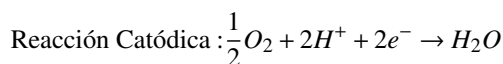
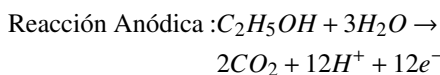
El bioetanol es un producto de la fermentación de

los azúcares procedentes de diferentes plantas como puede ser la remolacha, el maíz, la caña de azúcar, entre otros (Reyes-Valadez y col., 2016). Durante la destilación del fermentado se obtienen tres partes: las cabezas (destilado menor a 74.5°C), el cuerpo (destilado a 74.5°C) y las colas (destilado mayor a 75.4°C), la parte que tiene un valor comercial es el cuerpo, por el contrario, las cabezas y colas no tienen valor comercial y se consideran residuos.

E. Baktash y col. (2015) mencionan que la alumina es un excelente material de soporte por su alta selectividad para la conversión de CO₂; realizan la reformación de metano con Alumina- y NiO, y observan un incremento de la actividad y estabilidad con la adición de este material. C. Shi y col. (2015) comenta que la Al₂O₃, es uno de los soportes más utilizados, debido a su área superficial elevada, buenas propiedades mecánicas y bajo costo, además, de que su estructura superficial ofrece una buena dispersión metálica. Ji y col. (2015) comentan que la alúmina es usada en una gran cantidad de procesos químicos como absorbentes, catalizadores o soportes debido a su gran estabilidad térmica. Essayem y col. (2015) estudian catalizadores a base de SiO₂ y Al₂O₃, para la electro-oxidación de metanol, encontrando que hay mayor eficiencia cuando se utiliza SiO₂.

Como se mencionó la Al₂O₃ tiene una alta selectividad para la conversión de CO₂, posee un área superficial elevada, tiene buenas propiedades mecánicas, es de bajo costo, su estructura superficial ofrece una buena dispersión metálica y tiene una gran estabilidad térmica; por estas excelentes propiedades se ha decidido utilizar a la alumina como co- soporte para la electro-oxidación de colas de bioetanol, debido a que no hay un amplio estudio de este soporte para reacciones electroquímicas en celdas de combustible de alcohol directo. En este artículo se realizó una prueba de vida útil del catalizador hasta 500 ciclos, utilizando colas de bioetanol como combustible.

En una celda de combustible de etanol están involucradas las siguientes reacciones químicas:



Siendo la reacción anódica la estudiada en este artículo, en una oxidación completa se producen 12 e⁻, sin embargo, cuando hay oxidación parcial se produce acetaldehído (CH₃CHO) y ácido acético

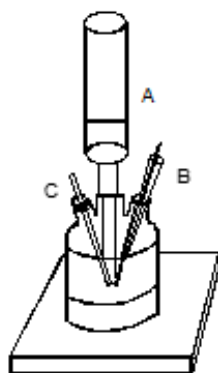


Fig. 1. Diseño esquemático del equipo experimental a media celda: A) Electrodo de trabajo, B) Contraelectrodo (barra de grafito), C) Electrodo de referencia (Ag/AgCl).

(CH₃COOH), éstos disminuyen el rendimiento de la reacción principal (Razmi y *col.*, 2013).

3 Experimentación

3.1 Síntesis de Pt/Al₂O₃/C

El electrocatalizador Pt/Al₂O₃/C fue sintetizado utilizando los siguientes compuestos: (PtCl₆H₂·6H₂O) (J:T: Baker); NaBH₄ (99%, Aldrich) como agente reductor; Al₂O₃ 0.3 micrometros (J. T. Baker); carbón Vulcan XC72R; agua desionizada. Primero se peso 0.2

g de Al₂O₃ en 15 ml de agua desionizada con agitación constante durante 10 min, después se agregó 1.1 ml de PtCl₆H₂·6H₂O (0.096M), a continuación se agregó 0.1g de carbón vulcan en 15 ml de agua desionizada, se dejó con agitación 10 min más y finalmente se agregó 0.16 g de NaBH₄, se dejó reaccionar 20 min con agitación constante. Finalizado el tiempo se calentó a 60°C hasta la evaporación total del líquido. Posteriormente se lavó por centrifugado por triplicado con agua, etanol, etanol-acetona. Se calcinó a 400°C/6 horas en aire.

3.2 Preparación tinta catalítica

La tinta catalítica se preparó, colocando 2mg de Pt/Al₂O₃/C, posteriormente se adicionó 10 μL de isopropanol y 5 μL de Nafion, se colocó a ultrasonido por 20 min y se tomaron 2.2μL de muestra para colocar en el electrodo de trabajo.

3.3 Pruebas electroquímicas

Para determinar la actividad del electrocatalizador Pt/Al₂O₃/C se realizó una voltamperometría cíclica a 25°C, en un potenciostato AUTOLAB, en media celda con tres (electrodos Figura 1), el electrolito fue H₂SO₄ (0.5M), utilizando como electrodo de referencia a Ag/AgCl y barra de grafito como contraelectrodo (Figura 1). Con burbujeo de N₂ UAP para eliminar O₂ presente en el electrolito. La voltamperometría cíclica se realizó a los potenciales de 0.4V a 1.3V (ENH) y a una velocidad de barrido de 25 mV·s⁻¹.

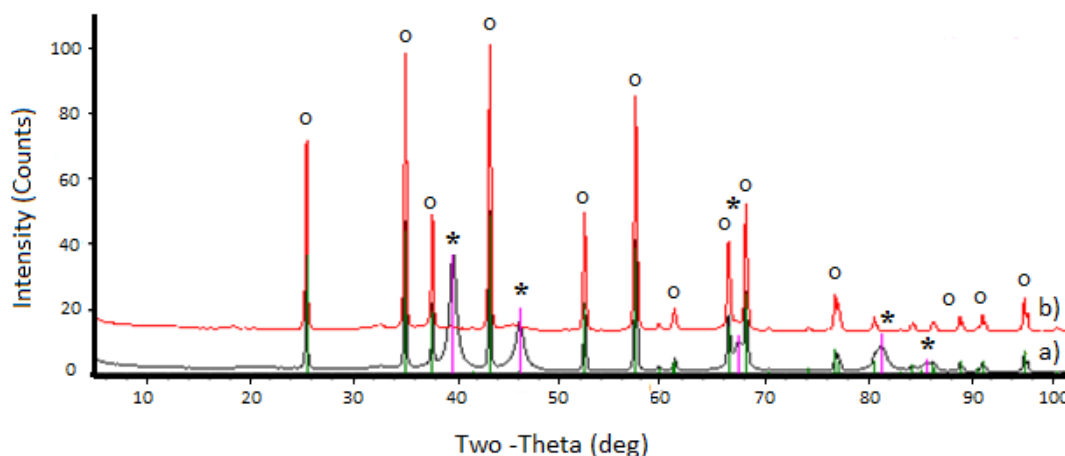


Fig. 2. Análisis de difracción de rayos X (DRX) de: a) Pt/Al₂O₃/C (donde ° y * indican los picos de difracción de Al₂O₃ y Pt, respectivamente) y b) Al₂O₃

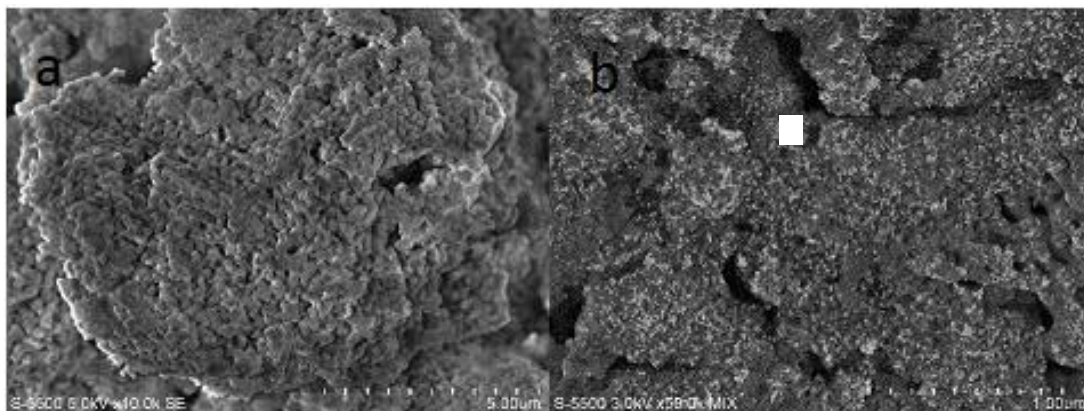


Fig. 3. Imágenes de microscopia electrónica de barrido correspondientes a: a) Pt/ Al₂O₃/C a 5.00µm y b) Pt/ Al₂O₃/C a 1.00 µm.

4 Resultados y discusión

4.1 Difracción de rayos X

En la Figura 2, se muestra el espectro DRX de Al₂O₃, como blanco y del electrocatalizador Pt/Al₂O₃/C, donde se observa los picos de difracción correspondientes a la fase *corundum* de la Al₂O₃ (°), asociada a una celda unitaria trigonal, además se puede observar la presencia de Pt (*). La figura también muestra que no hubo pérdida de cristalinidad con el tratamiento químico.

4.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental

En la Figura 3 se muestran las micrografías del material electrocatalítico Pt/Al₂O₃/C, donde se puede observar una buena dispersión de Pt sobre la superficie del soporte Al₂O₃/C, esto se observa con la diferencia de tonos, suponemos que los tonos más claros corresponden a Pt. Además se realizó el análisis elemental del catalizador Pt/Al₂O₃/C obteniéndose la siguiente composición: 32.8% atómico de C, 23.84% atómico de Al, 35.76% atómico de O y 7.6% atómico de Pt. La cantidad de Pt hace viable el uso de Pt/Al₂O₃/C en celdas de combustible.

4.2.1 Electrooxidación de bio-etanol

En la Figura 4, se observa la oxidación de bio-etanol residual catalizada por el Pt/C, los voltamperogramas A, B y C corresponde a los ciclos de electro oxidación de 37, 200 y 500 respectivamente; el voltamperograma

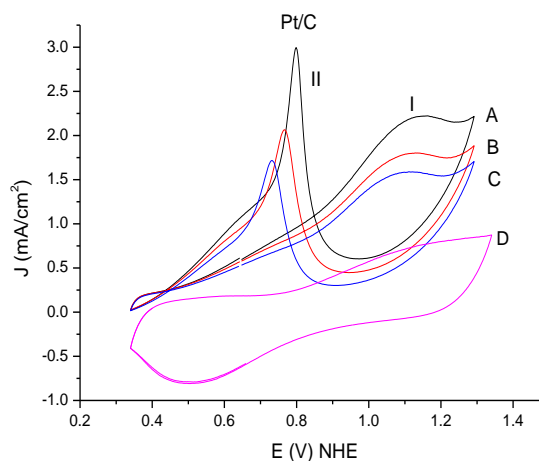


Fig. 4. Voltamperometría cíclica de la oxidación de bio-etanol (1M) en el sistema Pt/C.

D corresponde a la respuesta del catalizador sin bio-etanol. Los potenciales de arranque (E_a) son 0.48, 0.47 y 0.47V para A, B y C respectivamente. Para el caso de los materiales basados en Pt, se ha encontrado que los potenciales de inicio de reacción están en el rango de 0.4 a 0.6 V/NHE, y se desea que este potencial sea tan pequeño como sea posible, para garantizar las condiciones de operación en una celda de combustible. Los resultados de electrooxidación muestran solo un pico (I) en el barrido de potenciales en sentido anódico, con un máximo en los potenciales 1.6, 1.3 y 1.13 V para A, B y C respectivamente; el cual es correspondiente a la formación de CO₂, lo que indica que se está llevando un mecanismo de oxidación con la formación de 12 e⁻ y 12 H⁺, y el pico (II) en el barrido de potenciales en sentido catódico, con máximo en los potenciales 0.8, 0.76 y 0.72 para

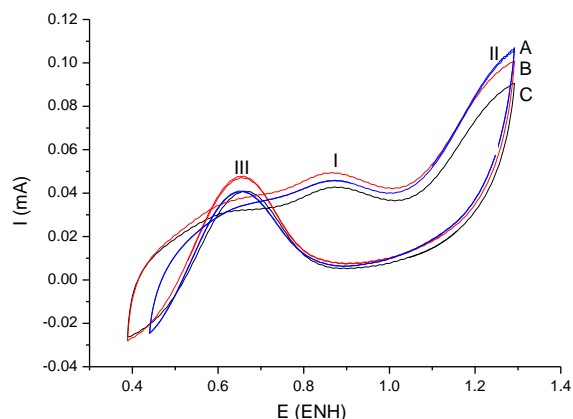


Fig. 5. Voltamperometría cíclica de la oxidación de bio-etanol (1M) en el sistema Pt/ Al₂O₃/C.

A, B y C respectivamente, corresponde a las especies adsorbidas sobre la superficie de Pt, este pico es más intenso que el pico (I) de formación de CO₂ esto indica que la superficie del Pt/C, está siendo envenenada por subproductos formados durante la reacción de oxidación de alcoholes, estos subproductos están siendo quimiadsorbidos sobre la superficie de Pt, provocando una disminución del área electro activa disponible para la electro oxidación del bio-alcohol (Essayem y col., 2015).

Como se puede observar en la Figura 5, se tiene los resultados de la electro-oxidación de bio-etanol residual, catalizada por el Pt/Al₂O₃/C, los voltamperogramas A, B y C corresponde a los ciclos de electro-oxidación número 45, 250 y 500 respectivamente.

En el voltamperograma se observa un pico (I) correspondiente a la oxidación de bio-etanol o a la formación de CO₂ y el pico (II) corresponde a la formación del acetaldehído (CH₃COH) como subproducto de la oxidación de bio-etanol (Razmi y col., 2013; Wang y col., 2004).

El pico (III) corresponde a la re-oxidación de etanol y de especies formadas en la oxidación parcial del alcohol y que son adsorbidas sobre la superficie de Pt.

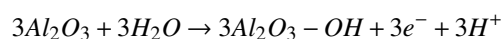
Los potenciales de arranque (E_a) son 0.44, 0.42 y 0.41V para A, B y C respectivamente. En el voltamperograma se observa un pico (I) en el barrido de potenciales en sentido anódico, con un máximo en los potenciales 0.87, 0.87 y 0.89V para A, B y C respectivamente; el cual es correspondiente a la formación de CO₂; el pico (II) en el barrido de potenciales en sentido catódico, con máximo en los potenciales 1.24, 1.23 y 1.21 para A, B y C

respectivamente correspondiente a la formación de acetaldehído como subproducto de la reacción y el pico (III) con potenciales máximos de 0.65, 0.65 y 0.64 para A, B y C respectivamente, correspondientes a la adsorción de especies sobre la superficie de Pt; éstos resultados muestran que el catalizador Pt/Al₂O₃/C es estable, debido a que es conocido y se ha comprobado (Figura 4) que cuando se tiene solo al Pt/C su superficie se desactiva rápidamente debido a la afinidad de Pt por el CO. La adición de Al₂O₃ como co-soporte ayuda a la prolongación de la vida útil de Pt.

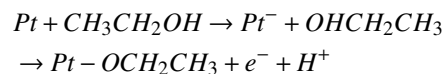
Los parámetros cinéticos de la oxidación de bio-etanol son los siguientes: Área electroactiva (A) de 1.3 cm²/g; corriente de intercambio (i₀) de 4.64 × 10⁻³ A/cm², Pendiente de Tafel (b) de 0.497 V/dec y Coeficiente de transferencia de carga (α) de 0.97. Estos parámetros se encuentran dentro de los parámetros descritos para materiales a base de platino; el coeficiente de transferencia de carga sugiere la complejidad del mecanismo de reacción de oxidación de bio-etanol indicando que es un proceso multietapas, la densidad de corriente de intercambio sugieren una cinética lenta.

4.2.2 Mecanismo de reacción

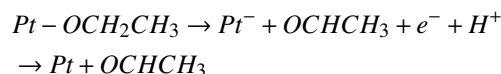
- Adsorción de H₂O por la Alúmina



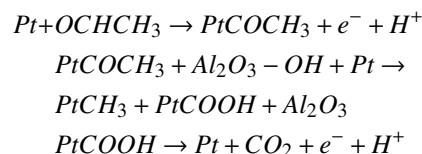
- Adsorción de etanol sobre la superficie de Pt.



- Formación de acetaldehído.



- Formación de CO₂ a partir del acetaldehído



- Formación de CO₂ a partir de la especie PtCH₃ y regeneración de Pt.

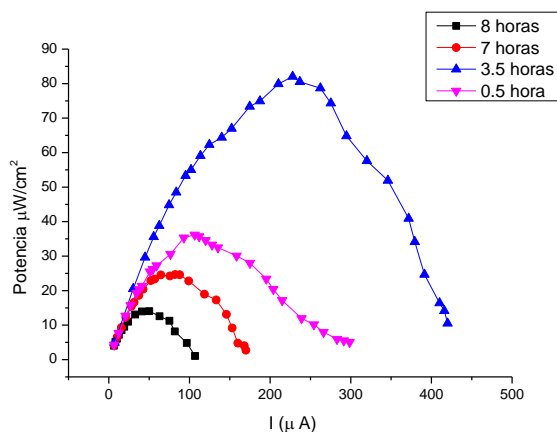
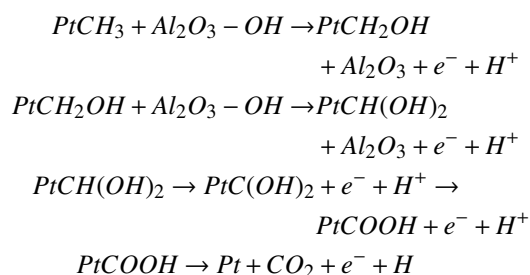


Fig. 6. Respuesta corriente vs potencia de la celda experimental con un área geométrica activa de 1cm^2 a temperatura ambiente alimentada con etanol 1 M, con catalizador anódico: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ y cátodico: Pt/C comercial.



4.3 Prueba en celda

El ensamble consta de una membrana de nafi3n, capa catalítica (ánodo: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ y cátodo: Pt/C comercial), y difusores de tela de carbono. Este se realizó, con la membrana de Nafion previamente activada, se colocó el catalizador por el método de sparging con un aerógrafo sobre la tela de carbón, posteriormente se realizó el ensamble por termofusión a una temperatura de 13°C a 1000 por 3 min.

Se llevó a cabo la prueba en celda del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ en la celda de combustible de etanol directo experimental, evaluando su respuesta densidad de corriente vs voltaje (j - V), mediante esta medición es posible conocer la densidad de corriente que la celda puede entregar. El área geométrica en contacto con el combustible y el oxidante son de 1cm^2 . La operación de la celda de combustible se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente.

La prueba en celda se realizó utilizando una celda formada por dos electrodos metálicos y una carcasa rígida aislante eléctricamente, la cual fue alimentada con colas de bio-etanol como combustible y aire como oxidante.

En la Figura 6. Se muestra la respuesta de la corriente vs potencia, donde se observa la evolución del funcionamiento de la celda a las 0.5, 3.5, 7 y 8 horas de trabajo, los valores de máxima potencia son: 31, 82, 25, y $15\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Conclusiones

- La alúmina como co-soporte incrementa la estabilidad y retarda el envenenamiento por la adsorción de CO en la superficie de Pt.
- Mejorando la capacidad catalítica de Pt/C .
- El electrocatalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ es estable hasta 500 ciclos de electrooxidación de bio-etanol colas.
- El uso de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ en celdas de combustible de bio-etanol directo es viable.

Agradecimientos

Los autores agradece al programa NPTC con folio: PTC-487 y al proyecto DGAPA-PAPIIT, IN112217 por el apoyo parcial ofrecido para la adquisición de materiales y reactivos para el desarrollo del presente artículo de investigación.

Referencias

- Arico, A. S. Srinivasan, S. Antonucci, V. (2001). Composite nafion/zirconio phosphate membranes for direct methanol fuel cell operating at high temperature. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, A31-A34.
- Baktash, E., Littlewood, P., Schomacker, R., Thomas, A., Stair, P. C. (2015). Alumina coated nickel nanoparticles as a highly active catalyst for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 179,122-127.
- Bonesi, A. Asteazarán, M. Moreno, M.S., Zampieri, G., Bengio, S., Triaca, W., Castro-Luna, A.M.

- (2013). Preparation and evaluation of carbon-supported catalysts for ethanol oxidation. *Journal of Solid-State Electrochemistry* 17, 1823-1829.
- Calderon, J. C., Mahata, N., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Fernandes, V. R., Rangel, C. M., Calvillo, L., Lázaro, M. J., Pastor, E. (2012). Pt-Ru catalyst supported on carbon xerogels for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 7200-7211.
- Corradini, P.G., Antolini, E. Perez, J. (2014). Activity, short-thermotability (poisoningtolerance) and durability of carbon supported Pt-Pr catalysts for ethanol oxidation. *Journal of Power Source* 25, 402-410.
- Domínguez-Maldonado, J.A., García-Rodríguez, O., Aguilar-Vega, M., Smit, M., Alzate-Gaviria, L. (2014). Reduction of cation exchange capacity in a microbial fuel cell and its relation to the power density. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 527-538.
- Ibrahim, M.A. (2014). Electrochemical oxidation of methanol at Pt modified electrode in carbonate solution. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 11, 1-3.
- Ji, Y., Bai, S., Crocker, M. (2015). Al₂O₃-based passive NO_x adsorbers for low temperature applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171, 283-292.
- Kumar, A., Ramani, V. K. (2014). Strong metal-support interaction enhance the activity and durability of platinum supported on tantalum-modified titanium dioxide electrocatalysts. *ACS Catalysis* 4, 1516-1525.
- Razmi, H., Habibi, E. (2013). Kinetics of direct ethanol fuel cell base on Pt-PoPD nano particle anode catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 5442-5448.
- Reyes-Valadez, J. N., Quintana-Hernández, P.A., Coronado-Velasco, C., Castro-Montoya, A.J. (2016). Simulation of the bioethanol production process from a mixture of glucose/xylose including temperature, pH and sugar concentration effects. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 1-9.
- Shi, C., Zhang, P. (2015). Role of MgO over γ -Al₂O₃-supported Pd catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171, 43-52.
- Vu, T. H. T., Tran, T. T. T., Le, H. N. T., Tran, L. T., Nguyen, P. H. T., Essayem, N. (2015). Pt-AlOOH-SiO₂/graphene hybrid nanomaterial with very high electrocatalytic performance for methanol oxidation. *Journal of Power Sources* 276, 340-346.
- Wang, M. Y., Chen, J. H., Fan, Z., Tang, H., Deng, G. H., He, D. L., Kuang, Y. F. (2004). Microporous microcapsules with noble metal oxide Shell and their applications in electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry* 14, 3548-3552.
- Xu, W., Si, R., Senanayake, S.D., Llorca, J., Idriss, H., Stacchiola, D., Hanson, J. C., Rodriguez, J. A. (2012). *In situ* studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt-Ru alloy catalyst for the water-gas shift reactions: Active phases and reactions intermediates. *Catalyst*, 117-126.
- Yi, L., Liu, L., Wang, X., Liu, X., Yi, W., Wang, X. (2013). Carbon supported Pt-Sn nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance. *Journal of Powersources* 224, 6-12.