

## ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL SOBRE ELECTRODOS POLIMÉRICOS COMPUESTOS DE PtRu

Marcela A. Bavio, Teresita Kessler

Facultad de Ingeniería. UNCPBA. Grupo INTELYMEC.  
Avda. del Valle 5737 (7400) Olavarría, Buenos Aires. Argentina.  
*mbavio@fio.unicen.edu.ar; tkessler@fio.unicen.edu.ar*

### Introducción

La celda de metanol directo es un sistema electroquímico de generación de energía eléctrica que usa la electrooxidación de metanol como la reacción anódica [1]. Este combustible es de bajo costo, alta densidad de energía, fácil transporte y almacenaje, por lo que se investigan nuevos materiales de electrodo que catalicen su oxidación total. Las aleaciones de Pt-Ru presentan la mejor actividad catalítica [2-4]. A efectos de optimizar el uso de los catalizadores metálicos, actualmente se investigan las propiedades fisicoquímicas de nano-agregados metálicos distribuidos sobre sustratos conductores, entre ellos los polímeros conductores [5,6,7].

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico de la actividad catalítica para la oxidación de metanol en medio ácido de electrodos compuestos, formados por una película de PANI electrosintetizada con agregado de NTC de pared múltiple. El catalizador metálico, PtRu, fue dispersado por depósito a circuito abierto a través de diferentes rutinas. Se analizó el efecto de las rutinas ensayadas sobre las características morfológicas de los depósitos de PtRu y su incidencia en la actividad catalítica para la oxidación de metanol.

### Experimental

Las películas de PANI-NTC fueron electrosintetizadas por voltamperometría cíclica a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  entre 0 y 0.9 V, sobre alambres de Niquel. Se empleó una celda electroquímica convencional, con una chapa de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Los NTC preparados en nuestro laboratorio fueron purificados y funcionalizados antes de su utilización [8]. La solución para la síntesis contenía NTC con una concentración de  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  en una solución de anilina en  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Las matrices de PANI-NTC se decoraron con los catalizadores Pt y Ru, a circuito abierto utilizando soluciones  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{PtCl}_6$  y  $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ M RuCl}_3$  en  $0.1 \text{ M HClO}_4$  por tres rutinas diferentes:  
*Método 1:* inmersión en la solución conjunta de iones Pt (IV) y Ru (III) durante tiempo total  $t=15$  minutos.

*Método 2:* inmersión en solución de Pt (IV) durante  $t/2$  y posteriormente en Ru (III) el mismo tiempo  $t/2$ .

*Método 3:* inmersión en Ru (III) durante  $t/2$  y luego en Pt (IV) el mismo tiempo  $t/2$ .

Los electrodos fueron caracterizados mediante técnicas electroquímicas. El área real del electrodo fue evaluada por la adsorción de CO a potencial controlado. Para la determinación de la actividad catalítica de los electrodos, se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica en solución de  $0.5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

La caracterización física de las superficies y la constatación de la dispersión del material catalítico se realizó con microscopía SEM y la composición por EDS.

## Resultados y Discusión

El proceso de depósito de las partículas metálicas se realizó a circuito abierto; se midió la variación del potencial de los electrodos Ni/PANI-NTC/PtRu con el tiempo de inmersión en la solución de las sales metálicas. El comportamiento es similar para las tres rutinas ensayadas observándose una rápida caída de potencial desde 0.75 V hasta ca. 0.20 V en los 4 primeros minutos; luego el potencial permanece constante.

Las partículas catalíticas obtenidas por el método 1 presentan una muy buena dispersión y el menor tamaño, comparando los depósitos realizados por los otros métodos. En cuanto a los porcentajes en peso correspondientes al material catalítico, se presentan grandes diferencias según el método de depósito utilizado (Tabla 1). Utilizando la solución conjunta de iones (método 1), se tiene una relación Pt/Ru de 3, mientras que con los con los métodos 2 y 3, se deposita preponderantemente Pt, siendo el contenido de Ru marcadamente menor.

El comportamiento catalítico de los tres tipos de electrodos compuestos se muestra en la Figura 1, en  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.5 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. En los voltamperogramas de oxidación, se observa un primer pico anódico en ca. 0.45 V correspondiente a la transformación de leucoemeraldina a emeraldina característico del polímero PANI y un segundo pico anódico correspondiente a la oxidación de metanol que tiene su potencial de comienzo en ca. 0.49 V. Comparando las densidades de corriente a 0.9 V, se observa que los electrodos preparados por la rutina 1 presentan los mayores valores. Para el electrodo compuesto obtenido por la rutina 1, se midió la variación de la corriente con el tiempo, en  $E=0.65$  V (Figura 2). Se observa una abrupta caída inicial de la intensidad de corriente seguida por una región de intensidad quasi-constante. Esta densidad de corriente de oxidación es estable y notablemente superior a la correspondiente a un electrodo polimérico compuesto de Pt.

## Conclusiones

Los catalizadores poliméricos compuestos de Pt y Ru fueron preparados por inmersión en las soluciones iónicas a circuito abierto por tres rutinas diferentes. Su actividad electrocatalítica para la reacción de electrooxidación de metanol está determinada predominantemente por el tamaño y la distribución de las partículas metálicas depositadas.

Tabla 1. Composición EDS

<i>Depósito Espontáneo</i>	<i>%Pt</i>	<i>%Ru</i>
<i>Método 1</i>	45	15
<i>Método 2</i>	98	2
<i>Método 3</i>	99	1

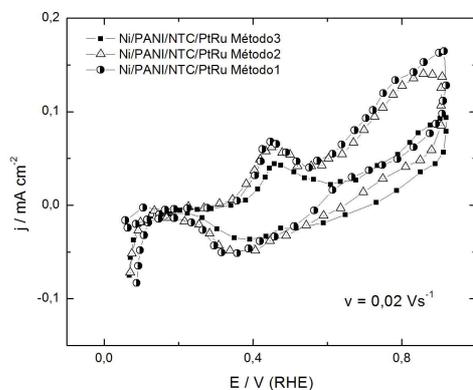


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos.

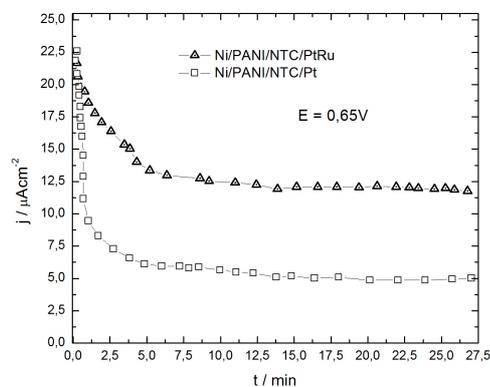


Figura 2. Experiencias cronoamperométricas.

### Agradecimientos

Las autoras agradecen a la SECAT-UNCPBA y CICIPBA. MAB agradece Beca CONICET. TK es Investigadora CIC.

### Referencias

1. Bockris, J.O'M y Srinivasan, S. "Fuel Cells: Their Electrochemistry". McGraw-Hill Book Company (1969).
2. Anderson, A.B., Grantscharova, E. y Seong, S. *J. Electrochem. Soc.* 143, 2075 (1996).
3. Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A. y Behm, R.J. *Electrochem. Commun.* 1,1 (1999).
4. Kessler, T. y Castro Luna, A.M. *J. Appl. Electrochem.* 32, 825 (2002).
5. Castro Luna, A.M. *J. Appl. Electrochem.* 30,1137 (2000).
6. Dinh, H.N. y Birss, V.I. *J. Electrochem. Soc.* 147, 3775 (2000).
7. Wu, G., Li, L., Li, J-H y Xu, B-Q *J. Power Sources* 155, 118 (2006).
8. Bavio, M.A. "Estudio de materiales de electrodo para la detección de contaminantes ambientales", *Tesis Doctoral*, UNLP, 2011.