

Oxidación de metanol en electrodos de nanopartículas de aleación Pt-Ru soportadas en carbono

Corti, H.^(I); Abuin, G.^(II)

^(I)Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

^(II)INTI-Procesos Superficiales

Introducción

En el presente trabajo se estudia la reacción de oxidación de metanol en medio ácido, sobre un electrodo formado con un catalizador similar al utilizado como ánodo en las celdas de combustible de tipo "PEM" (celdas de combustible basadas en membranas de intercambio de protones) de metanol directo [1 - 2].

Este tipo de celdas cuentan con las ventajas generales de las celdas de combustible, tales como la generación y almacenaje de energía más limpia a partir de fuentes renovables y la posibilidad de proveerla en cualquier punto geográfico (Ver Figura 1).

CROSS SECTION OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

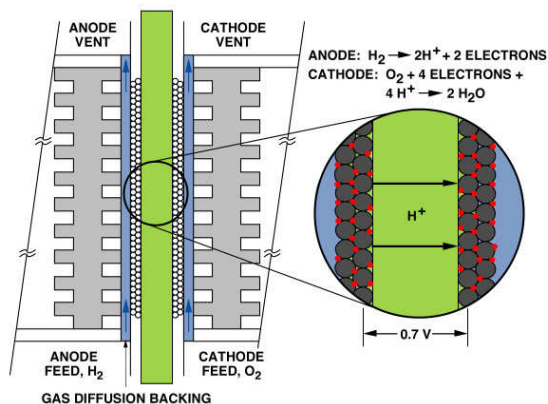


Figura 1: Sección transversal de una celda de combustible de tipo "PEM"

En particular, las celdas de metanol directo aparecen como una alternativa atractiva a las baterías recargables en la microgeneración de energía.

El objetivo específico de este estudio es disponer de una herramienta de detección y medición electroquímica de metanol en un rango de bajas concentraciones, que permita evaluar el desempeño de nuevos materiales de electrodo y también la aptitud de nuevos materiales de membrana, a través de la medición de la magnitud

del pasaje de metanol ("crossover") a través de la misma.

Cabe señalar que el desarrollo de materiales de electrodo y de membranas eficientes y económicos constituyen puntos clave en el desarrollo de las celdas de combustible de metanol directo.

Metodología / Descripción Experimental

Se empleó una celda de vidrio dividida con un fritado poroso para separar los compartimientos del electrodo de trabajo y del contraelectrodo, termostatzada a 85°C.

Como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de plata / cloruro de plata (Ag / AgCl) sumergido en cloruro de potasio (KCl) saturado.

El electrolito fue deaereado con nitrógeno (N₂) gaseoso ingresado a ambos compartimientos de la celda antes y durante las experiencias.

Las soluciones de metanol (CH₃OH) en ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.5 M se prepararon a partir de ácido sulfúrico de alta pureza (J. T. Baker) y metanol de alta pureza (Merck) y agua desmineralizada de conductividad menor a 1 microsiemens cm.

El electrodo de trabajo se preparó utilizando un catalizador comercial E-TEK 38% (48 : 52), compuesto por nanopartículas de aleación platino - rutenio (48% Pt / 52 % Ru) soportadas en carbono Vulcan XC-72. Este catalizador se mezcló con una suspensión acuosa de teflon, que actúa como ligante, y posteriormente se filtró a través de una membrana Millipore de 0.2 micrones. La pasta resultante se secó a 70°C y se prensó para formar una pastilla de 0.3 cm de diámetro.

El contenido de teflon se varió entre 10% en peso y 20% en peso de mezcla final seca. Los mejores resultados (buen poder ligante y máxima conductividad) se obtuvieron con un contenido de teflon de 15% en peso.

La pastilla se colocó en el extremo de un tubo de vidrio de diámetro externo similar. Dentro del tubo de vidrio se colocó un conductor de cobre que se unió al disco con una mezcla de partículas de plata finamente divididas y adhesivo epoxi, cuya proporción se eligió de modo de obtener buena cohesión y mínima resistencia eléctrica.

La resistencia medida entre el conductor de cobre y el disco de catalizador fue de 25 ohms (Ω). La unión entre el tubo de vidrio y la pastilla de catalizador se protegió con un sellador de silicona resistente a alta temperatura.

Los potenciales informados en el presente trabajo están referidos al electrodo de Ag / AgCl.

Luego de un análisis bibliográfico, se decidió estudiar la reacción de oxidación de metanol por medio de la técnica de escalón potenciostático, aplicado desde -150 milivoltios (mV) hasta $+200$ mV, midiéndose la densidad de corriente estabilizada a los 500 seg. Se utilizó un potenciostato PAR modelo 273 A

Antes de cada medida, se realizó un pretratamiento de la superficie del electrodo mediante la aplicación de un potencial de -200 mV hasta obtención de un potencial de reposo estable y reproducible de -160 mV.

Resultados

La *Figura 2* muestra los resultados obtenidos para soluciones de metanol en 0.5 M H_2SO_4 con concentración de CH_3OH entre 0.8 g/l (0.025 M) y 8 g/l (0.25 M), a $85^\circ C$.

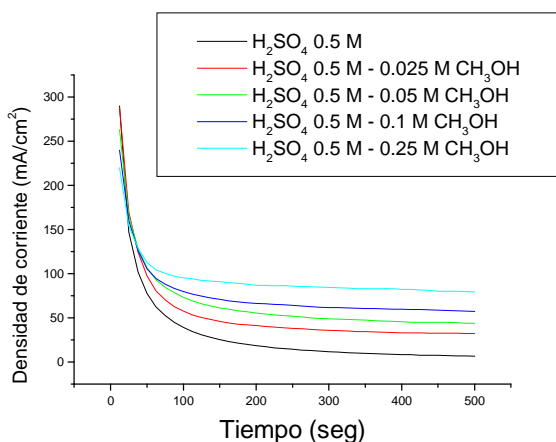


Figura 2: Curvas potenciostáticas de soluciones de metanol en medio ácido sobre un catalizador de aleación Pt / Ru soportada. Salto de potencial: -150 mV a 200 mV vs Ag / AgCl. Temperatura: $85^\circ C$.

Se observa que la técnica empleada presenta buena sensibilidad para la medición de metanol en un rango de concentraciones entre 0.025 M y 0.25 M.

Por otro lado, los resultados obtenidos (densidad de corriente a $t = 500$ seg) son coherentes con datos

publicados para sistemas similares a $60^\circ C$, tal como se observa en la *Figura 3*.

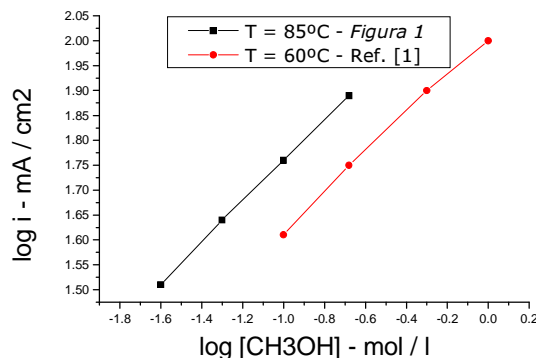


Figura 3: Log de la densidad de corriente (i) a 500 seg, luego de un salto potenciostático catódico de 350 mV, en función del log de la concentración de metanol en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M).

Conclusiones

La técnica electroquímica potenciostática presentó buena sensibilidad para la detección y medición de metanol en medio ácido, en un rango de concentraciones entre 0.025 M y 0.25 M.

Se puso a punto una técnica de construcción de un electrodo de trabajo a partir de un catalizador de nanopartículas soportadas en carbono.

Referencias

- [1] D. Chu et al., "Methanol Electro - oxidation on Unsupported Pt-Ru Alloys at Different Temperatures", Journal of Electrochemical Society, Vol. 143, N° 5, 1685 - 1690, May 1996.
- [2] T. R. Ralph, M. P. Hogarth, "Catalysis for low temperature fuel cells", Platinum Metals Review, 46 (1), 3 - 14, 2002.

Para mayor información contactarse con: gabuin@inti.gov.ar