



## ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE CATALIZADORES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

William H. Lizcano-Valbuena  
Universidad del Valle

Gerardo Andrés Torres  
Universidad del Cauca

Fabio Henrique Barros de Lima  
Instituto de Química de São Carlos - USP

Ernesto Rafael González  
Instituto de Química de São Carlos - USP

Recibido: octubre 6, 2009 Aceptado: diciembre 3, 2009

### Resumen

En general los trabajos publicados en el área de celdas de combustible donde se discuten procedimientos de preparación de catalizadores se concentran en reportar tamaños de partícula, parámetros de red, estructura cristalina y actividad catalítica para una determinada reacción. Muy pocos reportes han discutido los aspectos morfológicos de estos materiales. En este trabajo se discuten algunos problemas relacionados con la preparación de catalizadores y la morfología de los mismos, en particular de nanomateriales de Pt, PtRu y PtRh preparados por métodos de reducción química.

**Palabras clave:** nanocatalizadores, celdas de combustible, Pt/C, PtRu/C, PtRh/C

### Abstract

Most work published on catalysts preparation in the area of fuel cells have been focused on the determination of average size, lattice parameter, crystalline structure and catalytic activity. Few discussions deal with the morphology of these heterogeneous materials. In this study we discuss the morphology of carbon supported Pt, PtRu/C and PtRh/C nanoparticles prepared by chemical reduction methods.

**Keywords:** PtRh/C, morphology of catalysts

## 1 Introducción

La creciente demanda de energía ecológicamente amigable hace que el desarrollo de sistemas alternativos como las celdas de combustible sea una necesidad. Estos sistemas cuando operan con metanol o etanol como combustible, utilizan generalmente una membrana conductora de protones como electrolito y tienen sus aplicaciones potenciales como conversores de energía para equipos portátiles. Una de las áreas de investigación en celdas de baja temperatura se ha concentrado en el desarrollo de nanocatalizadores con el fin de obtener materiales más activos a menores potenciales [1] lo que genera menores costos de operación.

Particularmente sobre la preparación de nanocatalizadores se han ensayado métodos diversos [2] que involucran reducción química con agentes orgánicos o inorgánicos, impregnación con los precursores metálicos [3], procedimientos con formación de coloides e incluso formación de las partículas por electrosíntesis.

Cuando se utilizan reductores orgánicos como el ácido fórmico [4], el formaldehído [5] o la hidracina [6] se encuentra que los tamaños medios de partícula son generalmente superiores a 3 nm [6] y pueden llegar incluso a valores de 7 ó 9 nm [5]. La reducción con  $\text{NaBH}_4$  en general conduce a partículas con diámetro medio superior a 4 nm [7] y los resultados sugieren que algunas especies involucradas en el proceso de reducción permanecen sobre la superficie de los materiales convirtiéndose en venenos catalíticos. Los métodos coloidales [8] aun cuando favorecen la formación de catalizadores en concentraciones de materiales bimetálicos deseadas, presentan el inconveniente del alto costo del procedimiento lo que hace que no sean útiles para fines comerciales.

No todos los métodos de preparación de materiales permiten preparar los materiales bi o tri metálicos en las composiciones deseadas [9]. Esto genera la necesidad de desarrollar procedimientos diferentes o modificar los ya existentes. Uno de los inconvenientes es la formación en nanoescala de aglomerados de partículas metálicas, situación reportada por diversos autores [3,10-12]. Estos trabajos muestran que es común la formación de aglomerados de partículas, generando una disminución de área electroactiva de los materiales. Los trabajos generalmente muestran los aglomerados observados en imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) pero muy pocos muestran la existencia de aglomerados metálicos de centenas de nanómetros cuya presencia puede observarse por imágenes de retrodispersión de electrones. Esta puede ser una de las causas que contribuye a que se aproveche tan sólo entre el 10 y el 25 % del metal que hace parte de la capa catalítica. En este sentido este trabajo discute algunos aspectos morfológicos y algunos problemas que se presentan en la preparación de catalizadores soportados para celdas de combustible de baja temperatura cuando el procedimiento de preparación es por reducción química y muestra una solución aplicada con éxito para obtener catalizadores con buena dispersión sobre el soporte cuando el método usado es la reducción química con ácido fórmico.

## 2 Metodología

Materiales soportados de Pt, PtRu y PtRh fueron preparados por reducción química con formiato a 80 °C por adición de la solución conteniendo los precursores metálicos a una dispersión de carbono vulcan XC-72 en ácido fórmico. Las concentraciones de ácido fórmico usadas fueron 0.5 y 1.0 M [6,12].

Las imágenes de retrodispersión de electrones fueron realizadas en microscopios electrónicos de barrido convencionales depositando el polvo catalizado sobre cinta adhesiva de carbono doble fase.

Para el análisis por MET se prepararon dispersiones de polvo catalizado (Pt/C 20 % wt, PtRu/C 20 %wt y PtRh/C 40 %wt) en agua y una gota de la dispersión se aplicó sobre una rejilla de cobre. Las muestras se dejaron secar en una estufa por 2 h a 80 °C. Imágenes en diferentes órdenes de magnificación fueron colectadas en microscopios electrónicos de transmisión.

### 3 Resultados y discusión

En la preparación de catalizadores un parámetro que se busca controlar es el tamaño de partícula, el cual en general oscila entre 2 y 9 nm. En la figura 1 se muestra la curva generada usando el algoritmo de Benfield [13] donde se observa que la relación entre átomos superficiales y átomos totales en la partícula disminuye de 0.9 a 0.2 cuando el tamaño de partícula aumenta de 1 a 6 nm. La disminución es muy rápida en el intervalo de diámetros medios menores a 3 nm, encontrándose que partículas de 3 nm tienen sólo el 40 % de los átomos en la superficie. Existen muchos reportes sobre el efecto del tamaño de partícula pero estos trabajos realmente fueron realizados mostrando valores de diámetro medio de cristal cuando la técnica era difracción de rayos X o distribuciones de tamaño de partícula cuando se realizan las medidas por MET. El tratamiento de datos no siempre es el más indicado y cuando se realiza usando los picos de difracción de rayos X, se pueden generar errores apreciables hasta del 40 ó 50 % en el caso de partículas pequeñas, cuando no se consideran las correcciones al diámetro medio de los cristales por efectos como: i) el ensanchamiento de los picos por efectos instrumentales, ii) ensanchamiento de los picos por efecto de tamaño de partícula pequeña o iii) ensanchamiento de los picos por deformaciones en la red cristalina.

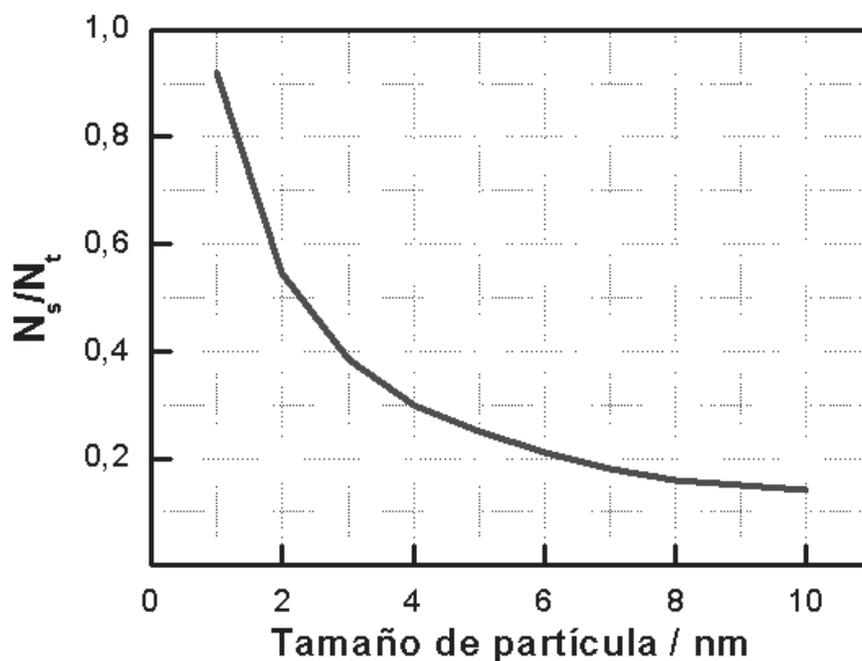
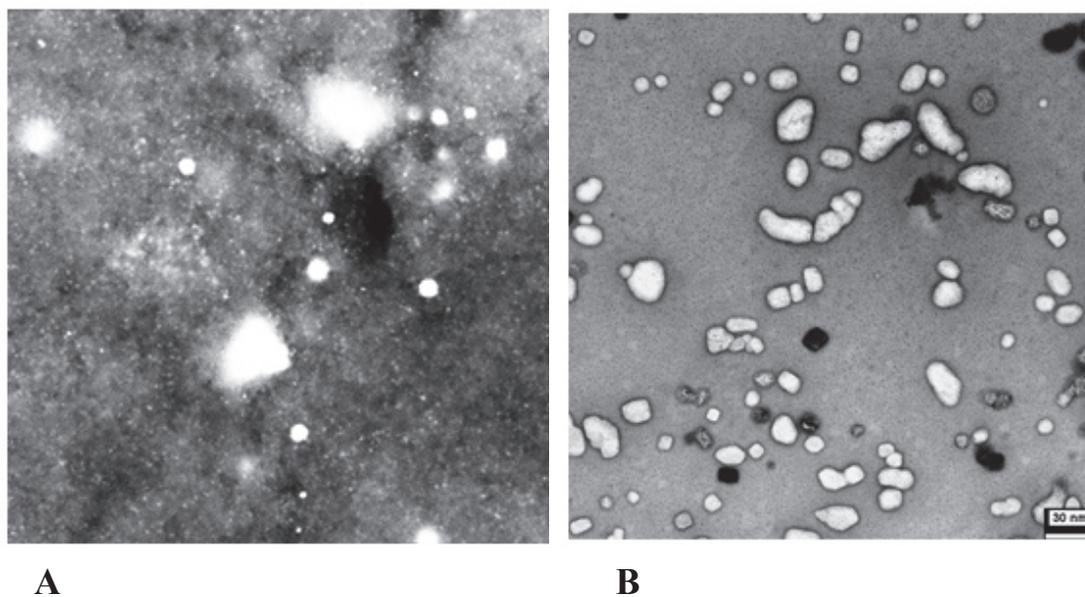


Figura 1. Curva de Dispersión (Número de átomos en la superficie / Átomos totales) vs. tamaño de partícula construida a partir del algoritmo de Benfield [13].

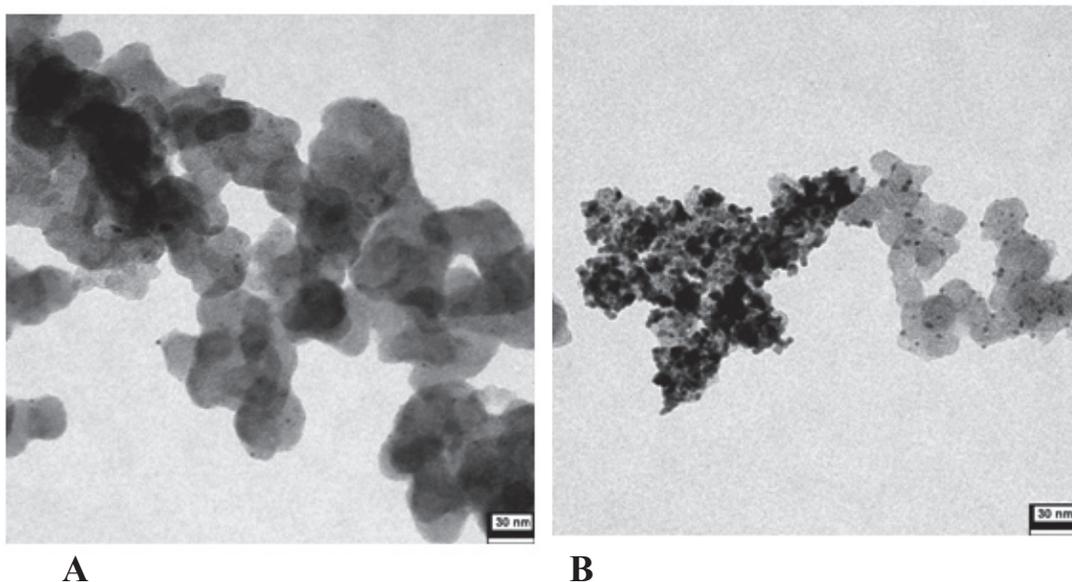
Es también importante considerar que cuando el cálculo del valor medio de cristal se realiza a partir de datos de DRX, este no evidencia la existencia de aglomerados metálicos, los cuales contribuyen a la disminución del área electroactiva. Algunos reportes sobre la presencia de aglomerados en microescala no son comunes porque los análisis sobre los catalizadores son realizados por DRX que determina tamaño de cristal y por MET donde lo que se obtiene es la distribución del tamaño de partícula. Por esta última técnica existe el inconveniente de la absorción del haz de electrones cuando el material analizado posee espesores superiores a 20 nm. La existencia de aglomerados de nanopartículas puede ser observada muy fácilmente por retrodispersión de electrones ya que esta técnica separa los elementos con números atómicos altos como el Pt, el Sn, el Ru o el Rh de aquellos con números atómicos pequeños, en el presente caso, el soporte de carbono. Hay reportes donde se muestra la presencia de aglomerados metálicos del orden de 300 nm [11] o de dimensiones mayores como las presentadas en este trabajo de alrededor de una 1 micra o mayores como se observa en la Figura 2A. En algunas ocasiones ocurre la reducción en solución de partículas de platino de tamaños que pueden variar entre 5 y 30 nm como las que se observan en la Figura 2B, contribuyendo a la pérdida de área de electroactiva del material y a una relación metal/carbono diferente de la deseada.



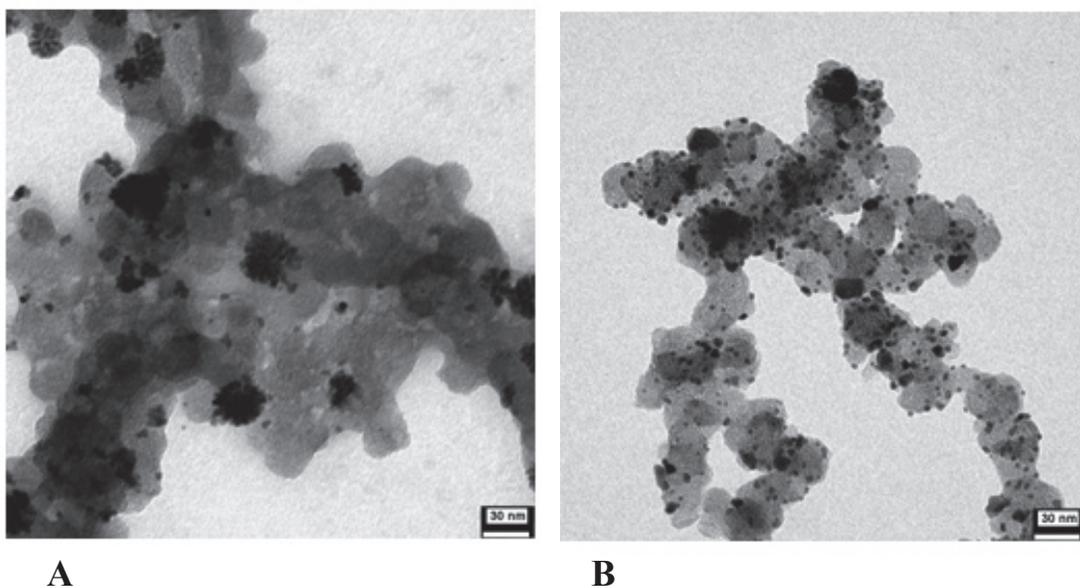
**Figura 2.** A) Imágenes de retrodispersión de electrones para un material de Pt/C preparado por reducción química con ácido fórmico (dimensiones de la imagen: 9  $\mu\text{m}$  x 9  $\mu\text{m}$ ), B) Micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de partículas de platino obtenidas por reducción en solución.

En ocasiones un proceso de reducción ineficiente genera un bajo anclamiento de material catalítico (Figura 3A) o falta de homogeneidad en la dispersión del metal sobre el soporte (Figura 3B) posiblemente causado porque la reducción de los metales no ocurre simultáneamente sobre todo el soporte o porque el proceso de mezclado durante la reducción de los metales sobre el soporte es inapropiado.

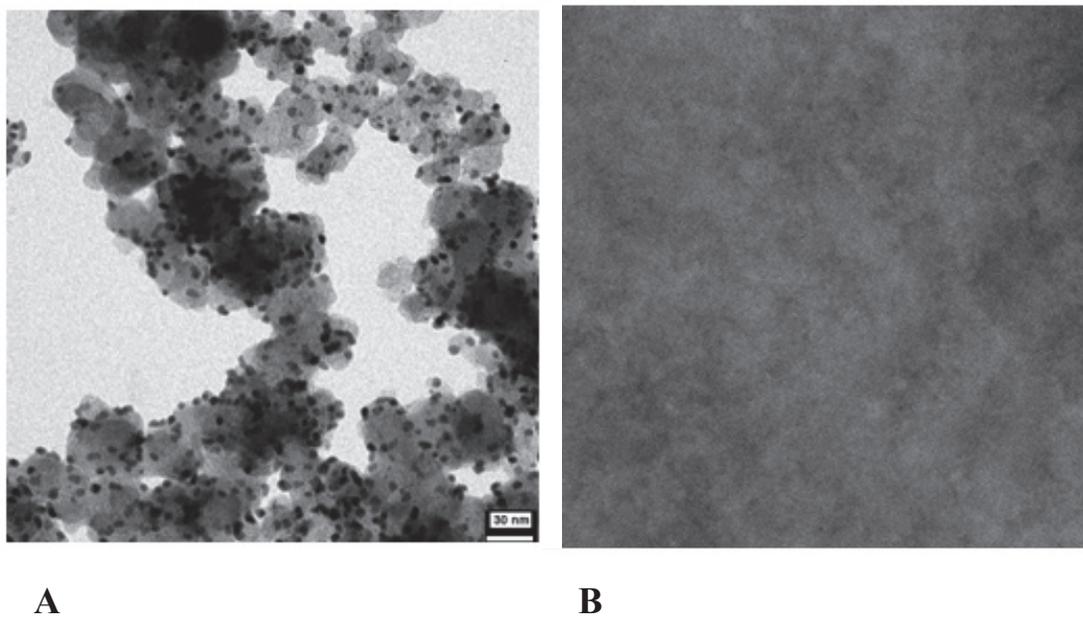
Como resultado de esto la potencia que se obtiene con estos materiales es baja. Además de lo anteriormente discutido, es común encontrar en la literatura trabajos que mencionan los efectos benéficos de los tratamientos térmicos los cuales mejoran la actividad catalítica de los nanomateriales a través de la reducción con  $H_2$  [7] o con  $H_2/H_2O$  [6,14]. Los efectos de los tratamientos térmicos mejoran en ocasiones la actividad catalítica de los materiales pero incrementan el tamaño de partícula medio disminuyendo el área electroactiva. Este hecho es más acentuado cuando los materiales presentan la presencia de aglomerados metálicos [11] (Figura 4). El control del tiempo y temperatura de tratamiento en estos casos es muy relevante ya que el incremento en la actividad catalítica puede perderse por la disminución en el área activa. Variando la concentración del reductor o temperatura de reducción se pueden obtener catalizadores homogéneamente dispersos sobre el soporte, sin presencia de aglomerados metálicos (Figura 5). Esto hace que los esfuerzos en un determinado método se concentren en el control del tamaño de partícula o de la forma de la distribución. Un ejemplo de esto es la preparación de catalizadores de Pt/C 20% metal en carbono, donde una reducción en la concentración de formiato de 2.0 M a 0.5 M permite obtener apropiadas morfologías en micro y nanoescala [9] ya que mayores concentraciones del reductor contribuyen a la ya rápida cinética de reducción de los iones sobre una parte del soporte de carbono generando una distribución no homogénea del metal sobre el soporte. Este mismo procedimiento fue aplicado a catalizadores de PtRu/C 20% [12] obteniendo morfologías apropiadas y más recientemente a materiales PtRh/C 20 y 40 % siendo este último el mostrado en la Figura 6.



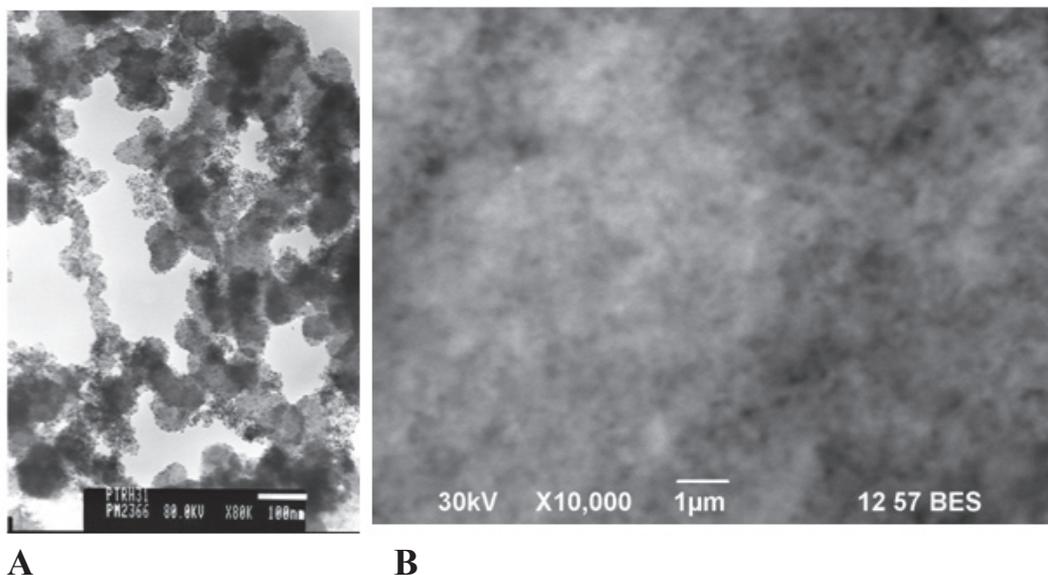
**Figura 3.** Micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de partículas de Pt/C obtenidas por reducción en solución.



**Figura 4.** Micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de nanomateriales PtRu/C 20 % wt.: A) como preparados y B) tratados térmicamente en  $H_2$ .



**Figura 5.** Materiales Pt/C 20 % wt. preparados usando un procedimiento modificado. A) Micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión e B) Imágenes de retrodispersión de electrones (Dimensiones de la imagen:  $9 \mu m \times 9 \mu m$ ).



**Figura 6.** Nanomateriales PtRh/C 40 %wt. A) Micrografías de transmisión e B) Imágenes de retrodispersión de electrones.

Los catalizadores de PtRu/C fueron evaluados electroquímicamente encontrando una influencia de la morfología sobre la actividad electrocatalítica [12] razonable cuando se observan curvas potencial vs densidad de corriente en celdas de combustible de metanol. En el caso de los materiales PtRh/C 40 % wt. relacionados con la figura 6, la actividad electrocatalítica para la oxidación de monóxido de carbono y etanol ha sido reportada previamente [15] y la correlación de la morfología de los materiales para diferentes relaciones atómicas Pt:Rh con la respuesta electroquímica está en vía de ser publicada.

#### 4 Conclusiones

La implementación de la metodología de preparación de catalizadores con morfología apropiada en micro y nano escala aplicada previamente a materiales Pt/C y PtRu/C fue exitosa en el caso de materiales PtRh/C. Esto sugiere que las respuestas electroquímicas de estos últimos para algunas reacciones como la electrooxidación de etanol sean mayores a las ya reportadas para similares composiciones atómicas Pt:Rh.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Profesor Fernando Galembeck de la Universidad Estadual de Campinas por facilitar el acceso a los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión y a Carlos A. P. Leite por la colecta de las imágenes. También agradecen a Gustavo Bolaños de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle por la colecta de las imágenes de retrodispersión de electrones de las muestras de materiales PtRh/C.

## Referencias bibliográficas

- [1] Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, technology and applications. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger. John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [2] E. I. Santiago, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianelli, E. R. González. Focus on Electrochemistry Research. Nova Science Publishers Inc. 2005. p. 167-213.
- [3] Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, J. Electrochem. Soc. 147 (200) 4421.
- [4] E. R. González, E. A. Ticianelli, A. L. N. Pinheiro, J. Perez. J. Brazilian Patent, INPI-SP No. 00321, 1997.
- [5] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 315.
- [6] F. Colmati Jr., W. H. Lizcano-Valbuena, G. A. Camara, E. A. Ticianelli, E. R. González J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 474.
- [7] A. M. Castro-Luna, G. A. Camara, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. González. Electrochem. Común. 2 (2002) 222.
- [8] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jousen, B. Korall, Angew. Chem. Int. Edit. Engl. 30 (1991) 1312.
- [9] W. H. Lizcano-Valbuena, D. C. Azevedo, E. R. González. Electrochim. Acta 49 (2004) 1289.
- [10] V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, Jr. J. Catal. 154 (1995) 98.
- [11] W. H. Lizcano-Valbuena, A. de Souza, V. A. Paganin, C. A. P. Leite, F. Galembeck, E. R. González. Fuel Cells 3-4 (2002) 159.
- [12] W. H. Lizcano-Valbuena, V. A. Paganin, C. A. P. Leite, F. Galembeck, E. R. González. Electrochim. Acta 48 (2003) 3869.
- [13] R. E. Benfield. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 1107.
- [14] G. A. Camara, M. J. Giz, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli. J. Electroanal. Chem. 537 (2002) 21.
- [15] A. Calderón Cárdenas. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad del Valle, 2007.

## Dirección de los autores

William Hernando Lizcano Valbuena  
Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali – Colombia  
wlizcano@univalle.edu.co

Gerardo Andrés Torres  
Unidad de Microscopía Electrónica, Universidad del Cauca, Popayán – Colombia  
gator@unicauca.edu.co

Fabio Henrique Barros de Lima  
Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP – Brasil  
fabiohbl@iqsc.usp.br

Ernesto Rafael González  
Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP – Brasil  
ernesto@iqsc.usp.br