

## EVALUACIÓN DE MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS A BASE DE Cu, Co, Y Cu-Co

W. López-Orozco<sup>1,\*</sup>, D. E García-Rodríguez<sup>2</sup>, L. H. Mendoza Huizar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, carretera Pachuca–Tulancingo, 42183, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

<sup>2</sup>Ing. en Energía. Universidad Politécnica de Aguascalientes. Calle Paseo San Gerardo No. 207, Fracc. San Gerardo, 20342, Aguascalientes, Ags, México.

*\*Autor de correspondencia: wen.lopez.orozco@gmail.com*

### RESUMEN

En el presente trabajo se analiza la actividad electrocatalítica, hacia la oxidación de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), por medio de materiales a base de Cu, Co y Cu-Co previamente electrodepositados sobre un sustrato de carbón vítreo (CV). Tanto la síntesis como la evaluación catalítica se llevaron a cabo mediante técnicas electroquímicas y la capacidad oxidativa de las partículas de Cu, Co y Cu-Co fue examinada mediante voltamperometría lineal. Los resultados indican que la modificación del electrodo de trabajo con las estructuras metálicas a base de Cu, Co y Cu-Co tiene un efecto favorable hacia la oxidación de  $\text{BH}_4^-$ . Por otro lado, oxidar los electrodepósitos obtenidos, previo a la oxidación del ión borohidruro, mejora apreciablemente sus propiedades electrocatalíticas lo que se refleja en el registro de un incremento apreciable en la corriente de oxidación en comparación con el caso donde los electrodepósitos no fueron previamente oxidados.

**Palabras Clave:** Cu, Co, Cu-Co,  $\text{NaBH}_4$ , electrocatálisis.

### 1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de fuentes alternas de energía a las de combustibles fósiles motiva el desarrollo de nuevos dispositivos altamente eficientes que permitan satisfacer la demanda energética actual y futura [1]. En este sentido, las celdas de combustible pueden proporcionar esta energía alterna mediante un proceso de oxidación del combustible que las alimenta. Las celdas de combustible operan mediante una celda electroquímica de dos electrodos, un ánodo y un cátodo separados por un electrolito [1]. En este sentido, los borohidruros metálicos ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ , etc.) presentan propiedades de generación de hidrógeno molecular y producen un rendimiento eléctrico [2]. Adicionalmente los productos que se generan por su oxidación son solubles en agua y no presentan un comportamiento agresivo hacia el medio ambiente. De los borohidruros metálicos mencionados, el de sodio es el más económico y es capaz de producir una importante densidad energética en comparación con los combustibles fósiles [1].

La reacción de oxidación llevada a cabo en una celda electroquímica ocurre en el cátodo, por lo cual es de suma importancia considerar el material del cual estará hecho, de acuerdo al combustible a utilizar. Por ejemplo, los electrocatalizadores a base de Ni, Pt y Pd poseen actividad catalítica hacia el borohidruro. En otros experimentos se ha encontrado que Au depositado sobre un electrodo de carbón es capaz de extraer de 7 a 8 de los electrones

disponibles durante el proceso de oxidación del  $\text{BH}_4^-$  [1, 3]. Por otro lado, se ha reportado que, al combinar diferentes metales en la fabricación de ánodos, se obtiene propiedades electrocatalíticas que superan a aquellas que presentan los metales solos. Por lo que, en las últimas décadas ha surgido un renovado interés por obtener propiedades aumentadas, mediante la construcción de ánodos, compuestos de diferentes elementos con la intención de aprovechar sus habilidades y mejorar la eficiencia en las celdas. De esta forma se ha encontrado que los electrocatalizadores nanoestructurados de Au(Co)-Ti exhiben una mejor actividad catalítica y poseen una mayor estabilidad durante la oxidación del ion  $\text{BH}_4^-$ , en comparación con aquellos a base de Au-Ti, aportando así 7 electrones [1, 3].

Recientemente, el cobre ha sido objeto de estudios electroquímicos para evaluar su potencial como oxidante del ion borohidruro [4]. Se ha utilizado cobre policristalino para llevar a cabo la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría cíclica, donde se ha observado la formación de una especie de Cu(III) que exhibe una actividad catalítica de importancia en la reacción de oxidación [5]. Hasta donde sabemos, es poco lo que se conoce sobre la actividad catalítica de estructuras mixtas Cu-Co durante el proceso de oxidación del ion  $\text{BH}_4^-$ . Existen estudios que demuestran que la utilización de nanopartículas de la aleación Cu-Co presenta excelentes resultados en cuanto al rendimiento en la catálisis de la producción de alcohol a partir de Syngas [6, 7]. Dado lo anterior, en este trabajo realizamos un estudio electroquímico que nos permita analizar las capacidades de materiales electrodepositados a base de Cu, Co y Cu-Co sobre un substrato de carbón vítreo, para llevar a cabo la oxidación del  $\text{BH}_4^-$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se realizaron a  $25^\circ\text{C}$  en una celda electroquímica típica de tres electrodos. Se empleó como electrodo de trabajo uno de carbón vítreo (CV) de la marca BAS de  $0.071\text{ cm}^2$ . También se utilizó un electrodo de calomel saturado como referencia y uno auxiliar de carbón grafito (ver Figura 1). Los tres electrodos permanecieron conectados a un potenciostato EPSILON, mismo que se controló a través del software BASi-Epsilon-EC y una computadora personal. Las soluciones de trabajo fueron  $0.1\text{ M NaBH}_4 + 1\text{ M NaOH}$  y la solución para oxidar las estructuras fue  $1\text{ M NaOH}$ . La temperatura se mantuvo constante mediante un regulador Techne Tempette te-8D. Los óxidos obtenidos se analizaron mediante microscopía óptica utilizando el equipo ProScope.

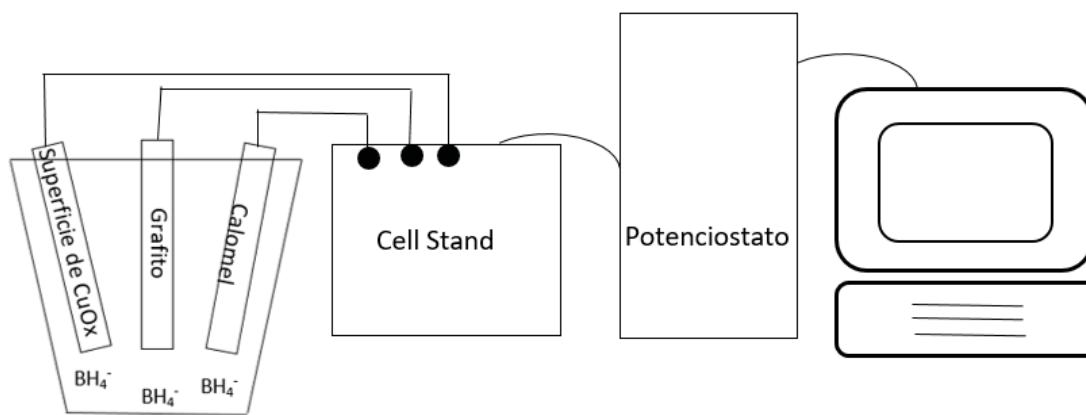


Figura 1. Diagrama del sistema de trabajo.

### 3. RESULTADOS

En el presente trabajo se analizó la capacidad oxidativa hacia el borohidruro de sodio de materiales a base de Cu, Co y Cu-Co sintetizados electroquímicamente. La ventana de potencial seleccionada para llevar a cabo la oxidación del  $\text{BH}_4^-$  fue de 0.3 V a 0.8 V, considerando únicamente el proceso de electroreducción.

Estudio de la actividad catalítica de las estructuras de Co

Para sintetizar los depósitos de cobalto, se utilizó la técnica potenciostática mediante un pulso simple de potencial de -1.22 V, durante 32 s. Con la finalidad de comparar la oxidación del ion borohidruro en ausencia y con los electrodepuestos obtenidos, se realizaron voltamperometrías lineales (VL) empleando una solución 0.1 M  $\text{NaBH}_4$  + 1 M NaOH dentro de los límites de una ventana de potencial  $E_0 = -0.3$  V,  $E_f = 0.8$  V y a una velocidad de barrido  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ . La Figura 2 muestra las VL realizadas utilizando primero el sustrato de carbón vítreo (rótulo Bco en Figura 2), después se realizó la voltamperometría lineal utilizando el sustrato modificado con las partículas de cobalto (rótulo Co en Figura 2). Posteriormente como en el caso de las estructuras de cobre, se realizó la oxidación de los electrodepuestos de Co a partir de una VL en una solución 1M NaOH en el mismo intervalo de potencial de trabajo (rótulo Co-Ox en Figura 2). Note que la presencia de cobalto ejerce un efecto significativamente positivo hacia la oxidación del ion borohidruro. Por otro lado, la corriente de oxidación de  $\text{NaBH}_4$  registrada en presencia de los óxidos muestra una menor corriente que con los depósitos sin oxidar, lo que indica que la diferencia de corriente es debida a la oxidación de especies de cobalto.

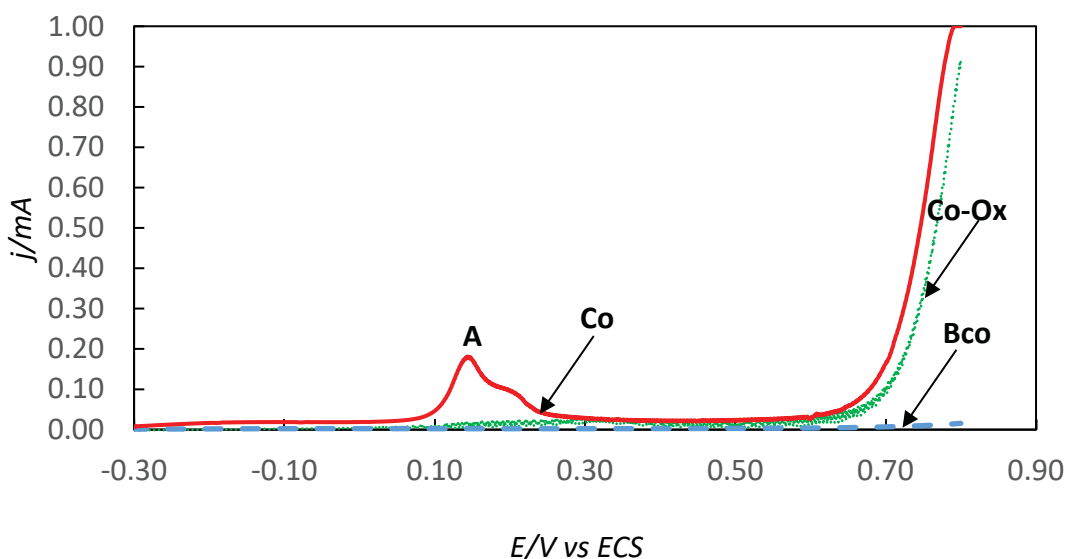


Figura 2. Comparación de la actividad electrocatalítica que presentan las partículas de Co y sus óxidos hacia la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría.

Estudio de la actividad catalítica de las estructuras de Cu

Los depósitos de cobre fueron sintetizados mediante cronoamperometría de un solo pulso de potencial de -0.20 mV y durante 32 s, para obtener una cantidad de material electrocatalítico suficiente para llevar a cabo la oxidación del  $\text{BH}_4^-$ . Con la finalidad de realizar la oxidación del ion borohidruro, se llevaron a cabo VL empleando una solución 0.1 M  $\text{NaBH}_4$  + 1 M NaOH

dentro de los límites de una ventana de potencial  $E_0 = -0.3$  V,  $E_f = 0.8$  V y a una velocidad de barrido  $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>. En la Figura 3 se muestran las VL realizadas utilizando primero el sustrato de carbón vítreo blanco (Bco), después se realizó sobre el sustrato modificado con los depósitos de cobre. Sin embargo, se observaron distintas señales de oxidación (picos A, B y C) y para poder hacer su correcta asignación, se realizó una tercera VL, pero aplicada al sustrato modificado con el material previamente oxidado en 1 M NaOH. A partir de la Figura 3 se puede observar que los materiales a base de cobre favorecen la oxidación del ion borohidruro. Adicionalmente note que la oxidación previa de los depósitos de cobre en NaOH favorece el proceso de oxidación del BH<sub>4</sub><sup>-</sup>.

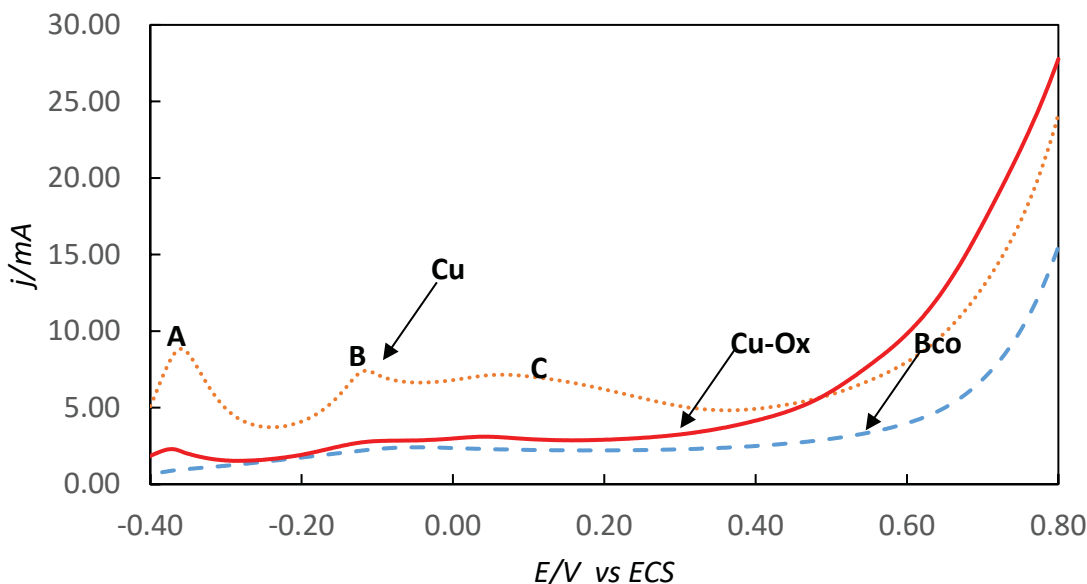


Figura 3. Comparación de la actividad catalítica de los depósitos de Cu sintetizados y sus óxidos hacia la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría lineal.

#### Estudio de la actividad catalítica de las estructuras Cu-Co

Los depósitos de cobre-cobalto fueron sintetizados utilizando un pulso de potencial de -1.1 V durante 32 s. La metodología para analizar la oxidación en este sistema fue la misma que la empleada en el caso de Co y Cu. Las VL se llevaron a cabo en tres sistemas distintos para tener un panorama completo sobre el comportamiento electrocatalítico de los electrodepositos. En la Figura 4 se presentan las VL realizadas, en la Figura 4a) se muestra la VL obtenida cuando el sustrato de carbón vítreo no fue modificado (Bco), después se realizó en presencia de los depósitos a base de Cu-Co. Note, que la corriente obtenida durante de la oxidación de borohidruro y en presencia de los óxidos (Figura 4 a)) es mucho mayor que la obtenida cuando se emplea únicamente carbón vítreo. También a partir de la Figura 4 a) se pueden apreciar que los picos A y B se encuentran asociados con la formación de óxidos de cobalto. Por cuestión de claridad, en la Figura 4b, se ha hecho una ampliación de las VL asociadas a los sistemas Bco y Co-Cu reportados en la Figura 4a.

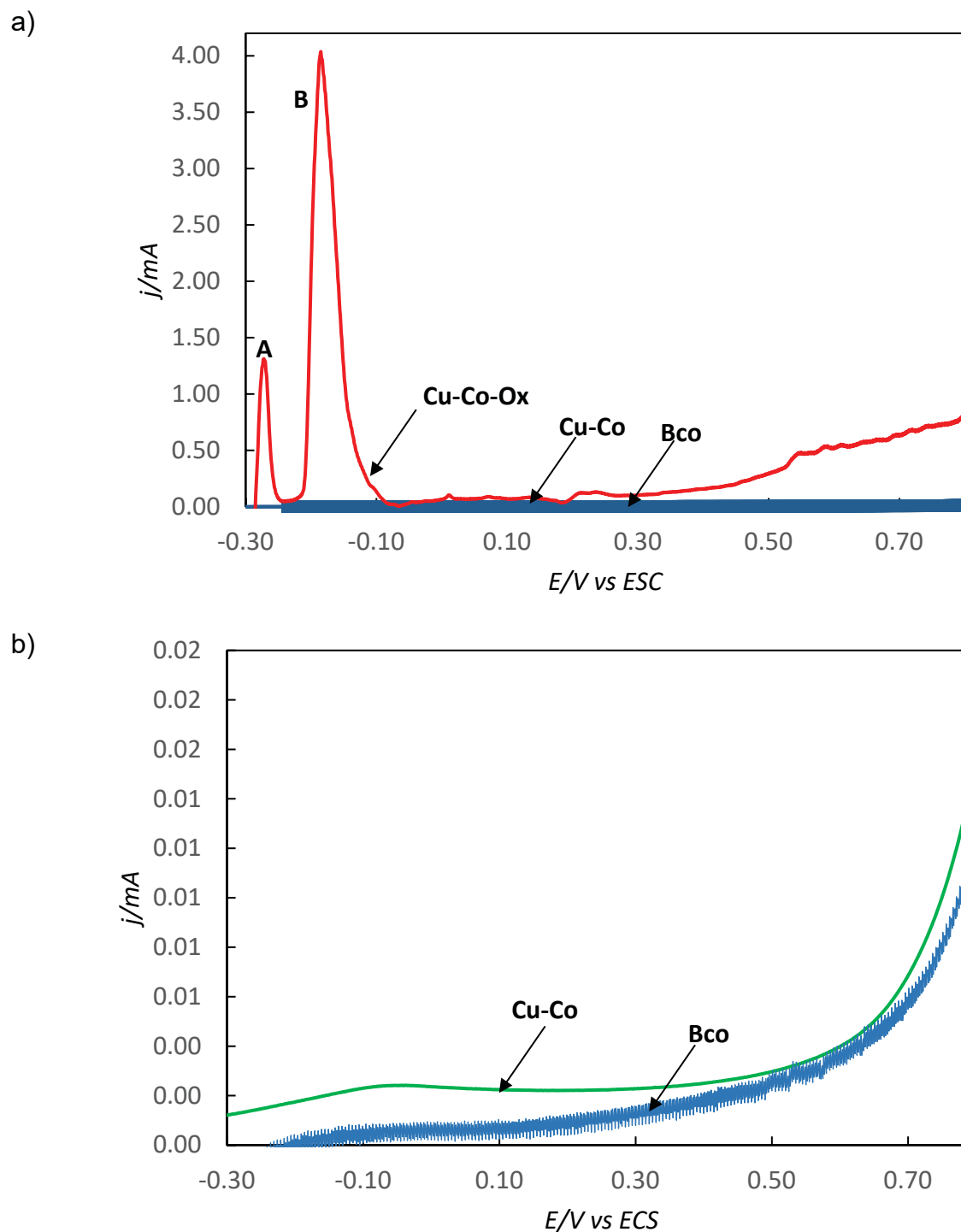


Figura 4. a) Comparación de la actividad catalítica de las nanopartículas de Cu sintetizadas y sus óxidos hacia la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría. b) Imagen ampliada de las curvas Cu-Co y Bco.

Durante el proceso de oxidación de borohidruro en presencia de los depósitos mixtos Cu-Co se pudo observar la presencia de reacciones electroquímicas adicionales. Por un lado,

ocurrió la reacción de reducción de hidrógeno desprendiendo  $H_2$  gaseoso, además de la formación de una capa de óxido sobre la superficie del electrodo la cual posteriormente se desprendió sobre la solución ver Figura 5.

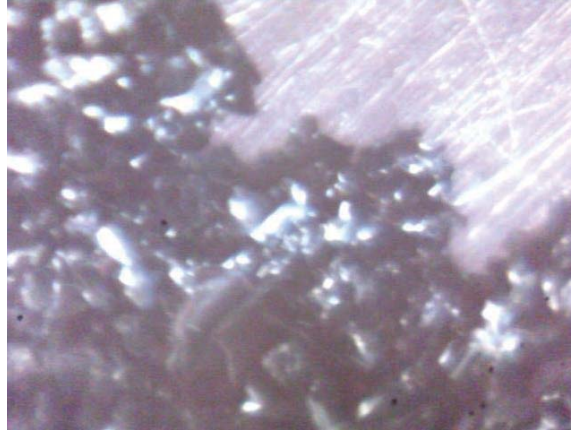


Figura 5. Magnificación de 400X de la capa de óxido formada sobre la superficie del electrodo.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró analizar el efecto que ejerce la presencia de los electrodepositos de Cu, Co y Cu-Co en la oxidación del ion borohidruro. En todos los sistemas analizados se obtuvieron resultados favorables en la corriente de oxidación obtenida, provocados por la catálisis de los materiales sintetizados hacia el proceso de oxidación estudiado. Adicionalmente, los depósitos base de cobre y cobre-cobalto oxidados reportan un incremento significativo en la corriente de oxidación de borohidruro obtenida. Lo anterior sugiere que el oxidar las especies electrodepositadas de Cu y Cu-Co incrementa su actividad catalítica hacia borohidruro. Finalmente, los depósitos mixtos a base de Cu-Co mostraron la formación de una capa de óxido sobre la superficie del electrodo.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB-2015-257823.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.E. García Rodríguez. Estudio de la oxidación catalítica de  $NaBH_4$  con electrodos de cobre policristalino y nanoestructurado. Tesis de doctorado. U. de G. (2014).
- [2] H. Senoh, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda. *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1-5.
- [3] J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 183-199.
- [4] D. Duan. Y. Zhao, S. Liu, y A. Wu. *Trans Tech Publications*, 347-353 (2012) 3264-3267.
- [5] A. E. Bolzán. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid. *Electrochimica Acta*, 113 (2013) 706-718.
- [6] J. J. Spivey, N. D. Subramanian, G. Balaji, C. S. S. R. Kumar. *Catalysis Today*, 147 (2009) 100-106.
- [7] H. B. Zhang, X. Dong, X. L. Liang, H. Y. Li, G. D. Lin, P. Zhang. *Catalysis Today*, 147 (2009) 158-165.