

# Bimetallic PdCo and PdFe electrocatalysts for the electrochemical oxidation of formic acid

## Catalizadores bimetálicos de PdCo y PdFe para la oxidación electroquímica de ácido fórmico

L. Juárez-Marmolejo<sup>1</sup>, S. Pérez-Rodríguez<sup>2</sup>, M. G. Montes de Oca-Yemha<sup>1\*</sup>, M. Palomar-Pardavé<sup>1</sup>, M. Romero-Romo<sup>1</sup>, A. Ezeta-Mejía<sup>3</sup>, M. V. Martínez-Huerta<sup>4</sup>, M. J. Lázaro-Elorri<sup>2</sup>

1. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, CP02200, CDMX, México

2. Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

3. Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, CP07738, CDMX, México

4. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie2, 28049 Madrid, España

\*Corresponding authors e-mails: mgmy@correo.azc.uam.mx (MGMY) and mlazaro@icb.csic.es (MJLE)

### ABSTRACT

Pd, PdCo and PdFe catalysts were prepared by the impregnation method, using sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) as the reducing agent and a commercial carbon material (Vulcan XC-72R) as support. The synthesized electrocatalysts were tested for the formic acid oxidation reaction (FAOR) in acid medium ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M). The morphology, composition and particle size of the electrocatalysts were characterized by physicochemical techniques as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry techniques (CA).

### RESUMEN

Catalizadores de Pd, PdFe y PdCo fueron preparados por el método de impregnación, usando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor y un material de carbono comercial, (Vulcan XC-72R) como soporte. Los electrocatalizadores sintetizados fueron probados para la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAOR, por sus siglas en inglés) en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M). La morfología, la composición y el tamaño de partícula de los electrocatalizadores se caracterizaron mediante técnicas físico-químicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con espectroscopia por energía dispersiva (SEM-EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica se evaluó mediante técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

### 1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC, Direct Formic Acid Fuel Cell) han generado un interés como tecnología alternativa para la generación de energía limpia, debido a su alta eficiencia y bajas emisiones de contaminantes [1,2]. El uso de ácido fórmico como combustible presenta amplias ventajas ya que se trata de un líquido no tóxico, estable a temperatura ambiente y con un bajo efecto de permeación. Además, puede usarse en altas concentraciones en comparación con otros combustibles, como por ejemplo el metanol [3-6].

La oxidación de ácido fórmico ocurre por medio de dos rutas de reacción: directa e indirecta. En el primer

caso, el ácido fórmico es oxidado directamente a dióxido de carbono, mientras que la ruta indirecta lleva a la formación de especies adsorbidas de monóxido de carbono que son posteriormente oxidadas a dióxido de carbono [7-10].

Los electrocatalizadores de Pt soportados en materiales de carbono han sido ampliamente estudiados para la reacción de oxidación de ácido fórmico por la comunidad científica [11]. El uso del soporte de carbono permite dispersar la fase activa de forma que se obtenga una mejor utilización del metal, obteniéndose una mayor actividad electroquímica a un menor coste del catalizador. Aunque el Pt muestra un buen comportamiento electroquímico hacia la oxidación de ácido fórmico, este metal presenta un gran envenenamiento de la superficie activa por intermedios de la reacción, además de un elevado precio y baja disponibilidad. Por ello, se ha estudiado el uso de otros metales, incluyendo el Pd, el cuál presenta una buena actividad catalítica para la oxidación de ácido fórmico [12-16]. Una estrategia prometedora para mejorar el comportamiento electroquímico y la tolerancia a CO es la síntesis de catalizadores bimetálicos de Pd, mediante la adición de un segundo metal de transición (Fe, Co, Ir, Au, Cu, Pt) [17-27].

En este trabajo, se han sintetizado catalizadores de PdCo y PdFe soportados en Vulcan-XC-72R para estudiar su comportamiento hacia la FAOR. Un catalizador monometálico de Pd (Pd/C) se preparó también utilizando la misma metodología. Además, un catalizador comercial de Sigma Aldrich de Pd ( $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{C}$ ) se evaluó como comparación con los sintetizados.

### 2. EXPERIMENTAL

Los electrocatalizadores basados en Pd fueron sintetizados por el método de impregnación, usando Vulcan XC-72R como soporte y  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. El procedimiento de la síntesis del electrocatalizador monometálico de Pd (Pd/C) consistió en la dispersión del soporte en agua mediante sonicación. Posteriormente, una disolución de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  fue añadida a la suspensión y se ajustó el pH a 5 con NaOH. Después, se adicionó el  $\text{NaBH}_4$ , de forma que el metal fue reducido. El catalizador resultante fue filtrado, lavado y secado a 60 °C.

El mismo método de síntesis fue seguido para los electrocatalizadores bimetalicos. Las sales precursoras de Co o Fe empleadas fueron nitratos:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para el electrocatalizador bimetalico PdCo/C, y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en el caso del catalizador PdFe/C. La relación molar de los metales PdCo fue 1:1, así como la composición másica fue 20 % metal y 80% soporte. Para el catalizador comercial la composición másica fue 30% metal y 70% soporte.

Los electrocatalizadores fueron caracterizados por técnicas electroquímicas, para conocer composición, estructura y tamaño de partícula, usando: un microscopio Hitachi S-3400N acoplado con un detector de Si(Li) para el análisis de SEM-EDX, un difractómetro Bruker AXS D8 Advance para el análisis de XRD y un Microscopio JEOL-2000 FXII para el análisis de TEM.

El comportamiento electroquímico de los catalizadores se estudió en una celda de vidrio con tres electrodos, usando Ag/AgCl en KCl 3,0 M como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se utilizó una barra de carbón vítreo en la que se depositó una fina película de una tinta electrocatalítica, preparada a partir de una dispersión del correspondiente electrocatalizador en Nafion. Los experimentos electroquímicos se realizaron usando una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Para la evaluación de la actividad a la FAOR se usó  $\text{HCOOH}$  2,0 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

### 3. Resultados

Los electrocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por XRD, los difractogramas obtenidos indicaron que los electrocatalizadores eran policristalinos al presentar las señales asociadas a los planos de Pd fcc (111), (200) y (220) a  $2\theta = 40,09^\circ$ ,  $46,63^\circ$  y  $68,08^\circ$  respectivamente. A partir de las posiciones  $2\theta$  del pico de mayor intensidad, Pd (111), se observó un desplazamiento a valores de  $2\theta$  mayores de los catalizadores bimetalicos en comparación con los basados únicamente en Pd (Tabla 1). Estos resultados sugieren una contracción en la red del Pd debido a la incorporación del segundo metal, sugiriendo la formación de una aleación PdCo o PdFe.

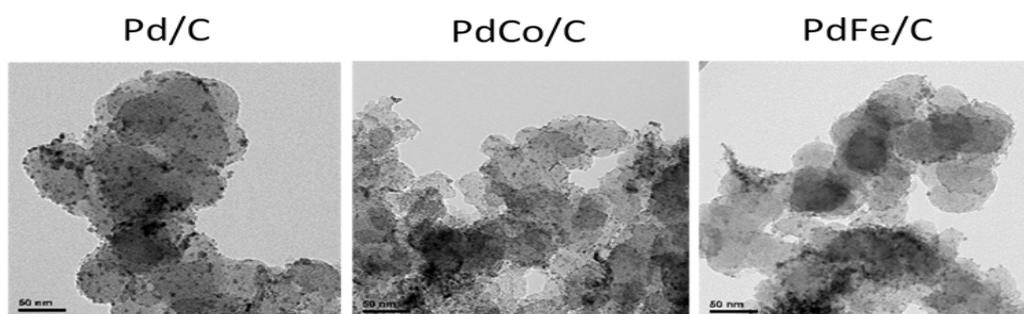
A partir de los resultados obtenidos por SEM-EDX se confirmó la presencia de los elementos que conforman los electrocatalizadores, y a su vez que la carga metálica de los electrocatalizadores base Pd sintetizados fue de 20% en peso.

Los electrocatalizadores se caracterizaron también por TEM para conocer el tamaño de partícula (ver Figura 1). Las imágenes TEM mostraron una buena dispersión del metal en el soporte. Además, se obtuvieron distribuciones estrechas del tamaño de partícula con un valor medio alrededor de 2-3 nm para todos los catalizadores (Tabla 1).

Electrocatalizador	Tamaño de partícula (nm) medido en TEM	Posición $2\theta$ para el pico de Pd (111) medido en XRD
PdCo/C	$2,60 \pm 0,47$	40,33
PdFe/C	$2,20 \pm 0,42$	40,23
Pd/C	$2,98 \pm 0,69$	40,10
Pd <sub>SA</sub> /C	$7,00 \pm 1,19$	40,09

**Tabla 1.** Características físicas de los electrocatalizadores de Pd: posición  $2\theta$  del pico de Pd (111) a partir de XRD y tamaño de partícula medida por TEM.

**Table 1.** Physical characteristics of the palladium-based electrocatalysts: position  $2\theta$  of the peak of Pd (111) from XRD and particle size measured by TEM.



**Figura 1.** Imágenes TEM de los electrocatalizadores base-paladio sintetizados.  
**Figure 1.** TEM images of synthesized base-palladium electrocatalysts.

La actividad electrocatalítica frente a la FAOR fue evaluada con técnicas de CV y CA. En primer lugar, se realizó una CV durante 20 ciclos en el electrolito base ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), previamente desaireado con  $\text{N}_2$ , en un intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V a  $500 \text{ mVs}^{-1}$  como etapa de limpieza de la superficie del catalizador. Posteriormente, una segunda CV a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  fue realizada.

Para estudiar la tolerancia a CO se realizaron oxidaciones de una monocapa de CO previamente adsorbida (CO stripping). En primer lugar, la solución fue burbujeada con CO por 15 min a -0,166 V; seguido de 20 min con  $\text{N}_2$  para remover el CO de la solución y finalmente una CV fue llevada a cabo a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Durante el barrido de la CV se aprecia un pico característico de la oxidación de CO y a partir de la integración del pico de oxidación (Ver Figura 2a) de CO, se obtuvo el área catalítica electroactiva (AEA/ $\text{cm}^2$ ), que indica el área efectiva para las reacciones electroquímicas. Debido a que Co y Fe no tienen actividad para la oxidación de CO, el AEA se determinó considerando la densidad de carga reportada para la oxidación de una monocapa de CO adsorbida sobre Pd ( $Q = 320 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) [18]. Todas las corrientes han sido normalizadas con respecto a esta área (obteniendo las densidades de corriente,  $j$ ). La Figura 2a muestra que el electrocatalizador comercial requiere mayor potencial (con un único pico de oxidación con su máximo a 723 mV) para oxidar al CO, mientras que los electrocatalizadores sintetizados requieren

menores potenciales, siendo PdCo/C el sistema que presenta la máxima oxidación de CO a potenciales más bajos (707 mV).

La FAOR se estudió en  $\text{HCOOH}$  2,0 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, realizando un barrido cíclico de potencial desde -0,2 a 1,0 V a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Los resultados se muestran en la Figura 2b. Se puede observar, que el barrido inicia del sentido catódico al anódico y a medida que el potencial aumenta, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo (200-300 mV) donde se alcanza la mayor velocidad de oxidación del HCOOH. Una vez alcanzado el máximo la corriente disminuye; no hay oxidación de HCOOH debido a la formación de óxidos de Pd que no son activos en esta reacción. En el barrido inverso, los óxidos se reducen y por tanto la superficie del electrocatalizador vuelve a ser activa para la oxidación de HCOOH. Los resultados indicaron que el electrocatalizador comercial presenta la mayor densidad de corriente para la FAOR pero el máximo de oxidación ocurre a potenciales más positivos (640 mV). Por el contrario, los electrocatalizadores sintetizados presentaron una menor densidad de corriente con un menor potencial de oxidación. Además, la incorporación del segundo metal, favoreció la oxidación a menores potenciales (PdCo/C: 270 mV; PdFe/C: 273 mV) en comparación con el catalizador sintetizado por el mismo procedimiento (Pd/C, 448 mV).

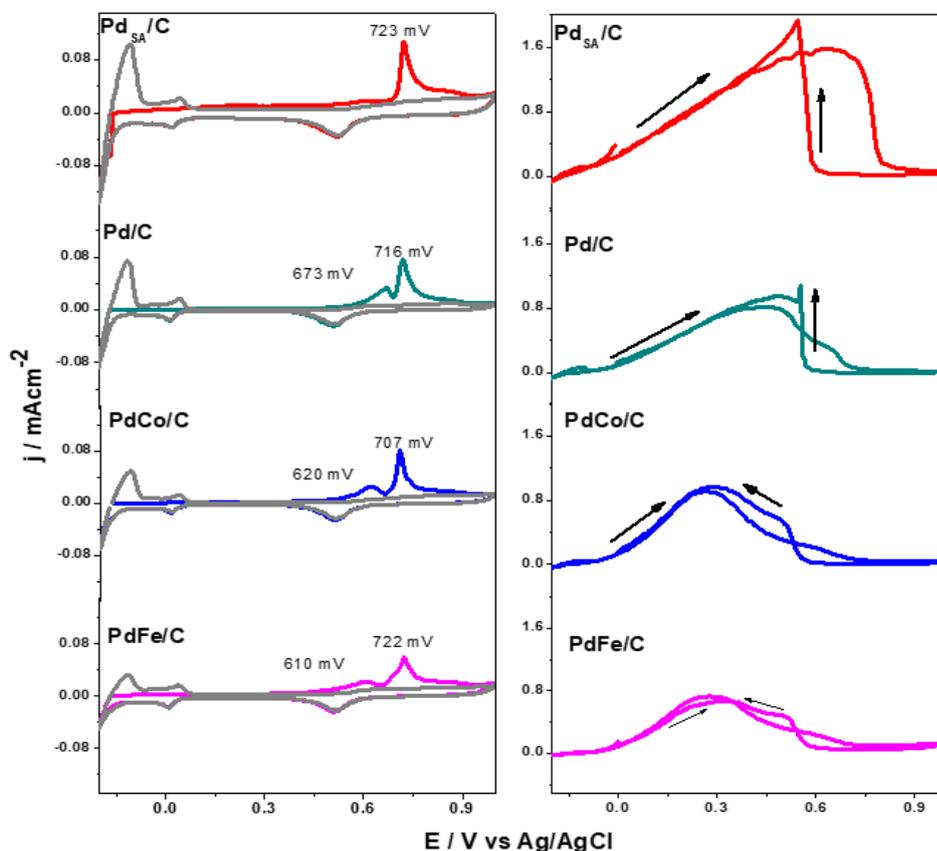


Figura 2. Voltamperogramas de a) adsorción-oxidación de CO y b) FAOR de los electrocatalizadores base Pd.  
Figure 2. Voltammograms of a) adsorption-oxidation of CO and b) FAOR of the electrocatalysts base-Pd.

La densidad de corriente en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) fue evaluada con cronoamperometrías a 0,4 V durante 900 segundos. La figura 3 muestra los resultados obtenidos para los electrocatalizadores sintetizados y el comercial. A medida que el tiempo transcurre, se aprecia una disminución de la corriente de oxidación hasta llegar a un valor prácticamente constante. El orden decreciente de la actividad electroquímica es: PdCo/C > PdFe/C > Pd<sub>SA</sub>/C > Pd/C. Estos resultados indican que los electrocatalizadores bimetálicos PdCo y PdFe muestran una mayor actividad catalítica hacia la oxidación de ácido fórmico que los monometálicos de Pd. Además, el catalizador PdCo/C muestra una mayor densidad de corriente que PdFe/C, indicando que la adición de Co favorece la FAOR. Cabe destacar que el catalizador PdCo también mostró la máxima corriente de oxidación de CO a potenciales más negativos.

Adicionalmente, se sintetizaron electrocatalizadores de PdCo y PdFe utilizando sales de cloruros (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y FeCl<sub>3</sub>), para comparar con los sistemas catalíticos ya estudiados, obtenidos a partir de nitratos. El objetivo del estudio era conocer el efecto que tienen los precursores de Fe y Co de los catalizadores basados en Pd frente a la FAOR en medio ácido. Los resultados XRD mostraron un menor desplazamiento del pico de difracción de Pd (111) a 2θ mayores para los catalizadores obtenidos a partir de cloruros, en comparación

con sus análogos (obtenidos a partir de nitratos). Además, se observaron picos de difracción debidos a la formación de óxidos de Co y Fe (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Por tanto, el uso de cloruros como base precursora favoreció una mayor formación de óxidos y una menor aleación entre PdFe o PdCo en comparación con las muestras obtenidas a partir de nitratos [28]. Estas características fisicoquímicas de los catalizadores condicionaron la actividad hacia la reacción de oxidación de ácido fórmico y de CO. Los estudios de CV y CA mostraron que los electrocatalizadores obtenidos a partir de cloruros presentaron un mayor sobrepotencial y una menor densidad corriente de oxidación de ácido fórmico, comparado con sus análogos respectivamente [28].

De manera general se concluye que, la adición de Co y Fe a los sistemas catalíticos basados en Pd mejora la actividad catalítica frente a la FAOR, así como a la oxidación de CO. De hecho, los electrocatalizadores bimetálicos PdCo/C y PdFe/C presentan un menor sobrepotencial hacia la oxidación de ácido fórmico y CO, en comparación con los electrocatalizadores monometálicos (Pd/C y Pd<sub>SA</sub>/C). Además, los estudios de CA mostraron que el catalizador PdCo/C mostró una mayor densidad de corriente de oxidación de ácido fórmico que su análogo sintetizado a partir de Fe, mostrando un mejor comportamiento en para la FAOR.

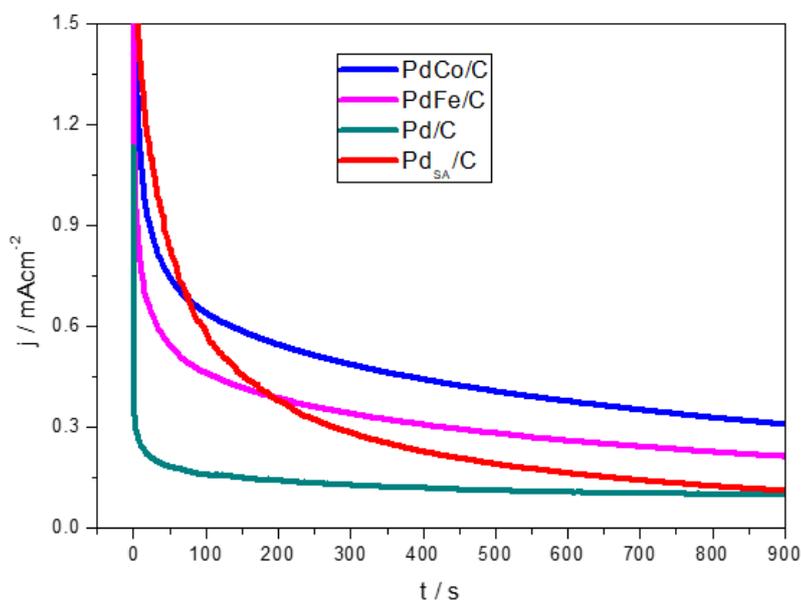


Figura 4. Densidad de corriente en estado estacionario a 0,4 V por 900 s.

Figure 4. Current density at steady state, at 0,4 V for 900 s.

#### 4. AGRADECIMIENTOS

LJM agradece a CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría, así como a UAM-A, ICB, IPN por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo. MGYM, MRR, MEPP y AEM agradecen al SNI. MGYM agradece a L'oreal-UNESCO-CONACyT-AMC por la beca en Mujeres en la Ciencia 2016. MJL and SPR agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) y FEDER por la financiación a través del Grupo de Investigación Conversión de Combustibles (T06\_17R).

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rice C, Ha S, Masel RI, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* 2002; 111(1): 83-89.
- [2] Rice C, Ha S, Masel RI, Wieckowski A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* 2003; 115: 229-235.
- [3] Rhee YW, Ha SY, Masel RI. Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *J. Power Sources* 2003; 117: 35-38.
- [4] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources* 2008; 182: 124-132.

- [5] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, Yang H. Facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Fuel Cells Bulletin* 2008; 7: 12-15.
- [6] Aslam NM, Masdar MS, Kamurudin SK, Daud WRW. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. *APCBEE Procedia* 2012; 3: 33-39.
- [7] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, Gutiérrez C. Mechanism of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Metals. *ACS Catalysis* 2012; 2: 728-738.
- [8] Jiang K, Zhang HX, Zou S, Cai WB. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16: 20360-20376.
- [9] Jeon H, Jeong B, Joo J, Lee J. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid: Closing the Gap Between Fundamental Study and Technical Applications. *Electrocatalysis* 2015; 6: 20-32.
- [10] Cai W, Li J, Jiang Y, Liu C, Ma L, Xing W. Formic acid electro-catalytic oxidation at high temperature in supporting electrolyte free system: Mechanism study and catalyst stability. *J. Electroanal. Chem.* 2016; 761: 68-73.
- [11] Lee H, Habas SE, Somorjai GA, Yang P. Localized Pd Overgrowth on Cubic Pt Nanocrystals for Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130: 165406-5407.
- [12] Zhang XG, Arikawa T, Murakami Y, Yahikizawa K, Takasu Y. Electrocatalytic oxidation of formic acid on ultrafine palladium particles supported on a glassy carbon. *Electrochim. Acta* 1995; 40: 1889-1897.
- [13] Zhou WP, Lewera A, Larsen R, Masel RI, Bagus PS, Wieckowski A. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid. *J. Phys. Chem. B* 2006; 110: 13393-13398.
- [14] Ge J, Xing W, Xue X, Liu C, Lu T, Liao J. Controllable Synthesis of Pd Nanocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) Application: From Pd Hollow Nanospheres to Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2007; 11146: 17305-17310.
- [15] Li H, Sun G, Jiang Q, Zhu M, Sun M, Xin Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochem. Commun.* 2007; 9: 1410-1415.
- [16] Montes de Oca MG, Plana D, Celorrio V, Lázaro MJ, Fermín DJ. Electrocatalytic Properties of Strained Pd Nanoshells at Au Nanostructures: CO and HCOOH Oxidation. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116: 692-699. [16] Wang X, Xia Y. Electrocatalytic performance of PdCo-C catalyst for formic acid oxidation. *Electrochem. Commun.* 2008; 10: 1644-1646.
- [17] Morales-Acosta D, Ledesma-García J, Godínez LA, Rodríguez HG, Álvarez-Contreras L, Arriaga LG. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J. Power Sources* 2010; 195: 461-465.
- [18] Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Fermín DJ, Lázaro MJ. Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012; 37: 7152-7160.
- [19] Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Lázaro MJ, Fermín DJ. Effect of Carbon Supports on Electrocatalytic Reactivity of Au-Pd Core-Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116: 6275-6282.
- [20] Mazumder V, Chi M, Mankin MN, Liu Y, Metin O, Sun D, More KL, Sun S. A Facile Synthesis of MPd (M = Co, Cu) Nanoparticles and Their Catalysis for Formic Acid Oxidation. *Nano Lett.* 2012; 12: 1102-1106.
- [21] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium-iron alloy nanoparticles. *Electrochim. Acta* 2013; 111: 898-902.
- [22] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong CJ, Chen BH. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochim. Acta* 2013; 111: 504-509.
- [23] Zhang L, Wan L, Ma Y, Chen Y, Zhou Y, Tang Y, Lu T. Crystalline palladium-cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *App. Catal. B: Environmental* 2013; 138-139: 229-235.
- [24] Al-Akraa IM, Mohammad AM, El-Deab MS, El-Anadouki BE. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir/Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci* 2015; 10: 3282-3290.
- [25] Vafaei M, Rezaei M, Tabaian SH, Mahboubi F, Haghshenas DF. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *J. Solid State Electrochem.* 2015; 19: 289-298.
- [26] Mao H, Huang T, Yu A. Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* 2016; 41: 13190-13196.
- [27] Zhou Y, Du C, Han G, Gao Y, Yin G. Ultra-low Pt decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation. *Electrochim. Acta* 2016; 217: 203-209.
- [28] Juárez-Marmolejo L, Pérez-Rodríguez S, Montes de Oca-Yemha M. G, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Ezeta-Mejía A, Morales-Gil P, Martínez-Huerta M. V, Lázaro M. Carbon supported PdM (M = Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors. *J. Int. J. Hydrogen Energy.* 2019; 44, 1640-1649.