

SINTESIS POR SONOQUIMICA DE CATALIZADORES BINARIO DE PdPt PARA LA REACCION DE REDUCCION DE O₂ EN CELDAS TIPO PEM

Andrés García Godínez, Luz Ma. Avilés Arellano*, Adriana Olvera Morales, Andrés
García Godínez, Juan Francisco Pérez Robles

Cinvestav-IPN, Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente #2000, Fracc. Real de
Juriquilla. C.P. 76230, Querétaro.

*Tel. (442)211-9900, Fax (442)211-9938, jperez@gro.cinvestav.mx

RESUMEN

Dentro del estudio de las energías limpias y renovables las celdas de combustible son de gran importancia, debido a sus diferentes aplicaciones tecnológicas, colocándolas como una excelente opción en la búsqueda de nuevas alternativas de energía. Para ello es importante la obtención de un material catalizador de la reacción que presente efectos similares al Platino (Pt), eliminando o reduciendo su principal desventaja (envenenamiento por monóxido de carbono (CO)), así como el costo elevado. Para ello se propone un sistema binario de Paladio (Pd) con diferentes concentraciones de Pt. En el presente trabajo se estableció el método de sonoquímica para la síntesis del material binario, considerando que de acuerdo a la literatura, este método ofrece la obtención de un sistema con tamaños de partícula nanométricos, una mejor distribución de los materiales en el soporte y la posibilidad de generar aleaciones por introducción de algunos elementos en la red cristalina de otros. Se probaron tres diferentes relaciones de Pd:Pt en peso,; esto es: (a)97,5:2,5; (b) 95:5; y (c)90:10, soportados sobre carbón vulcan. Se midieron las curvas de voltamperometría cíclica (VC), para determinar la factibilidad de un menor sobrepotencial de reacción; y posteriormente se realizaron las pruebas de electrodo de disco rotatorio (EDR) para el material con el cual se obtuvo el menor sobrepotencial. Se realizó el estudio mediante microscopia electrónica de Transmisión (TEM) para conocer como se encontraban las partículas; así como el tamaño de las mismas. Además del estudio de Difracción de Rayos X (RDX).

1.- Introducción

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que están proyectados a tener una gran aplicación como fuentes alternativas de energía con respecto a los combustibles fósiles. El gran interés que existe actualmente en este tipo de sistemas estriba en su limpieza, versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias obtenidas en la transformación de energía química en energía eléctrica. El buen funcionamiento de las celdas de combustible es debido en gran medida a la actividad catalítica de los materiales que la conforman. Actualmente los electrodos mas usados están compuestos de platino (Pt), ya que presenta una alta eficiencia catalítica; sin embargo, presenta un costo elevado, además del envenenamiento por monóxido de carbono (CO)[1]. Es por ello que uno de los principales objetivos en la investigación en energías alternas es el desarrollo de nuevos materiales empleados en dispositivos de conversión de la energía.

Para ello se han propuesto diferentes métodos de síntesis, con el fin de lograr nuevas estructuras en los materiales; así como, la síntesis y caracterización de nanopartículas sobre diferentes materiales de soporte. Tal es el caso de la descarboxilación de clusters metálicos en medios orgánicos [2]; la reducción de iones metálicos a partir de su sal [3]; el método de polioles [4]; aleación mecánica [5] [6]; y la síntesis asistida por sonoquímica [7], donde el resultado es la obtención de catalizadores con diferentes características que resultan de interés para su evaluación electroquímica. Tal es el caso de las aleaciones base paladio.

La síntesis por sonoquímica es ampliamente utilizada en la síntesis de varios compuestos, como lo son la obtención de hidrazinas [8], nanopartículas metálicas [9] y estructuradas [10] para catálisis. Se ha reportado como un método limpio y sencillo para la síntesis de partículas nanoestructuradas con efecto quantum, propiedades magnéticas y otras aplicaciones prácticas [11][12]. Las reacciones sonoquímicas son provocadas por ultrasonido de alta intensidad; esto es, por cavitaciones acústicas que efectúan un colapso casi instantáneo de las burbujas de la superficie -llamado colapso cavitacional- en el seno de la solución precursora, la cual es convertida en energía química [13-15]. Durante este tiempo existe una rápida transferencia de masa, reducción del tamaño de la partícula, y activación del metal; modificando entonces las propiedades de los materiales [13][16] y

produciendo de esta manera un nuevo tipo de nanopartículas metálicas y/o bimetálicas. Posee la ventaja de generar nanopartículas de metales con superficies muy limpias y reactivas, además de poseer el potencial para depositarlas dentro de un soporte mesoporoso como lo es el carbón vulcan XC-72 [15].

2.- Condiciones experimentales

2.1. Síntesis sonoquímica del catalizador.

Para la obtención de los catalizadores PdPt, se utilizaron reactivos sigma-Aldrich y agua desionizada, usando una sonda ultrasónica de alta intensidad (Sonic and Materials, VC750, 13 mm probe, Ti horn) at 20 kHz. De acuerdo con el procedimiento descrito por Godinez-Garcia y col.[17] se colocó en una celda de reacción una solución de 60 mL etilenglicol-agua, que contenía nitrato de paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) y ácido hexacloroplatínico (HClPt) en tres diferentes relaciones molares: (a) 97.5:2.5; (b) 95:5 y (c) 90:10 respectivamente, soportados sobre carbón vulcan XC-72 (cabot).

Una vez transcurrido el tiempo de reacción que fue de 4 horas, el material se centrifugó y se lavó con agua desionizada. El polvo así obtenido fue secado a 100°C y posteriormente se llevo a tratamiento térmico y por último se guardó en un frasco perfectamente cerrado y en un desecador para evitar su hidratación, hasta su caracterización electroquímica y estructural.

2.2. Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica se realizó utilizando un equipo Voltalab 80, modelo PGZ402, empleando una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml a una temperatura de 25°C (298K). Se utilizaron reactivos grado analítico para preparar el electrolito, el cual fue una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 0.5M, degasificada con nitrógeno (N_2) para la activación del electrodo de trabajo; y posteriormente saturada con oxígeno (O_2) por 20 minutos, para las pruebas electroquímicas de reducción de oxígeno (RRO). Como electrodo auxiliar se empleo una malla de platino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{EMS} = 0.68 \text{ V/NHE}$). Las pruebas de CV y las de RDE,

fueron realizadas sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo con un área de 0.07068cm^2 . El electrodo de trabajo de carbón vítreo fue preparado de acuerdo al método reportado por González-Huerta [17] y Montero-Ocampo [18]; se deposita una película delgada obtenida a partir de $5\text{ }\mu\text{L}$ de una tinta catalítica preparada con la mezcla homogénea de: $9\text{ }\mu\text{L}$ de etanol, $9\text{ }\mu\text{L}$ de Nafion[®] 117 (5wt%, Du Pont 1000EW) and 2 mg PdPt; y sometida a baño de ultrasonido por aproximadamente 15 minutos.

La caracterización con electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizó entre 100 y 1600 rpm a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} . Durante la reacción de reducción de oxígeno el flujo de oxígeno fue mantenido sobre la superficie del electrolito.

2.3.- Caracterización física.

La superficie de las partículas de los catalizadores fue explorada con un microscopio electrónico de transmisión (MET) con un Jeol JEM 1200 EX microscopio, operado a **100** keV. Mientras que la estructura de las partículas fue analizada por el método de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X RIGAKU, modelo Dmax2100, con tubo de Cobalto (Co) irradiando a una longitud de onda ($K\alpha$), $\lambda = 1.78899\text{ \AA}$, operado a 30kV y 16 mA. El barrido se realizó dentro del intervalo de 30° a 80° , con un tamaño de paso de 0.02° .

3.- Resultados y discusión

3.1 Caracterización física del catalizador PdPt.

La Figura 1 muestra el difractograma de los catalizadores de Pd-Pt obtenidos por sonoquímica, para las tres diferentes relaciones obtenidas en % mol. En esta figura se muestran numeradas las posiciones de los metales Pd y Pt, las cuales se encuentran relativamente cercanas. Podemos observar que los tres materiales obtenidos presentan las bandas características para el caso del Pd, y debido a las concentraciones manejadas de Pt, no son detectadas. Sin embargo se observa muy claramente las bandas para el óxido de paladio (PdO), principalmente en las concentraciones del 5 y 10% de Pt. Para las tres relaciones, aparentemente el material no se encuentra como aleación de PdPt, como se

esperaba, si no que esta cada uno por separado además de la aparición de PdO. Sin embargo, el patrón de difracción muestra materiales nanocrystalinos.

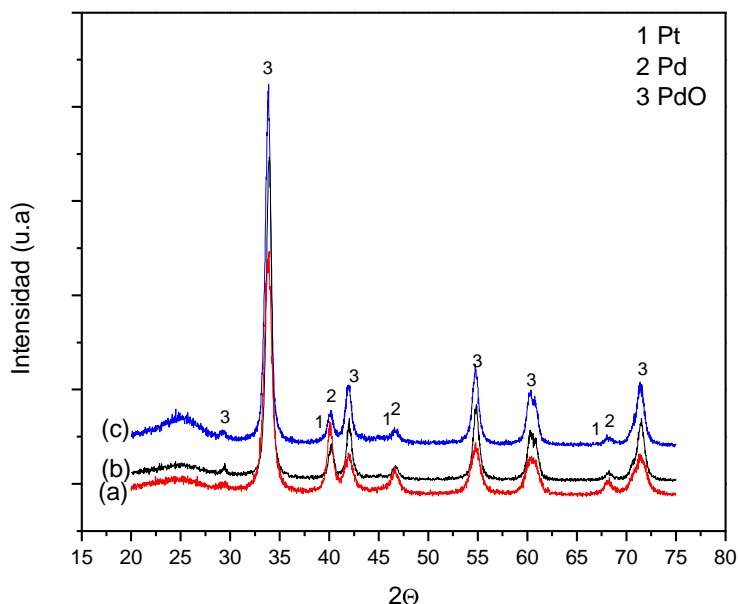
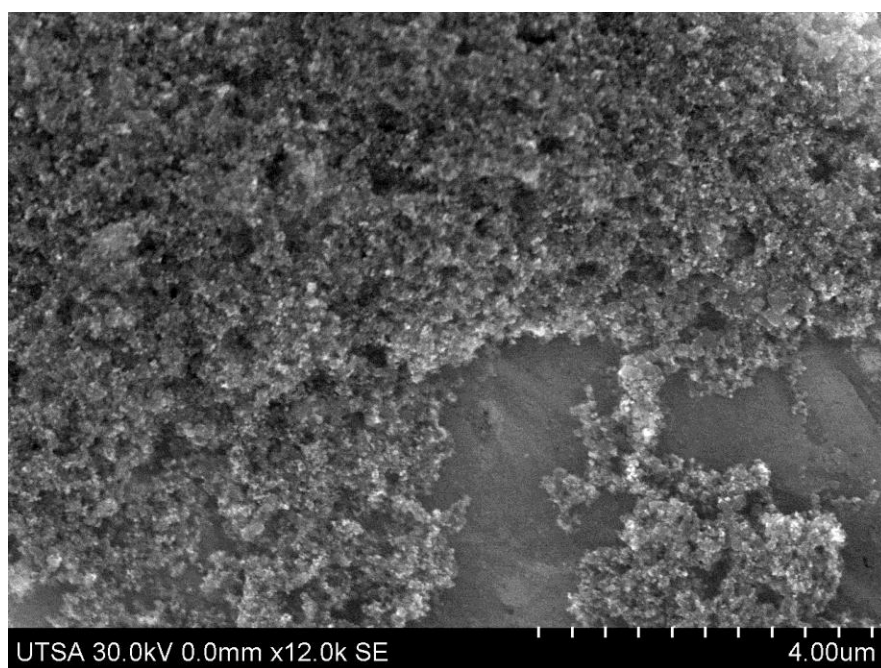


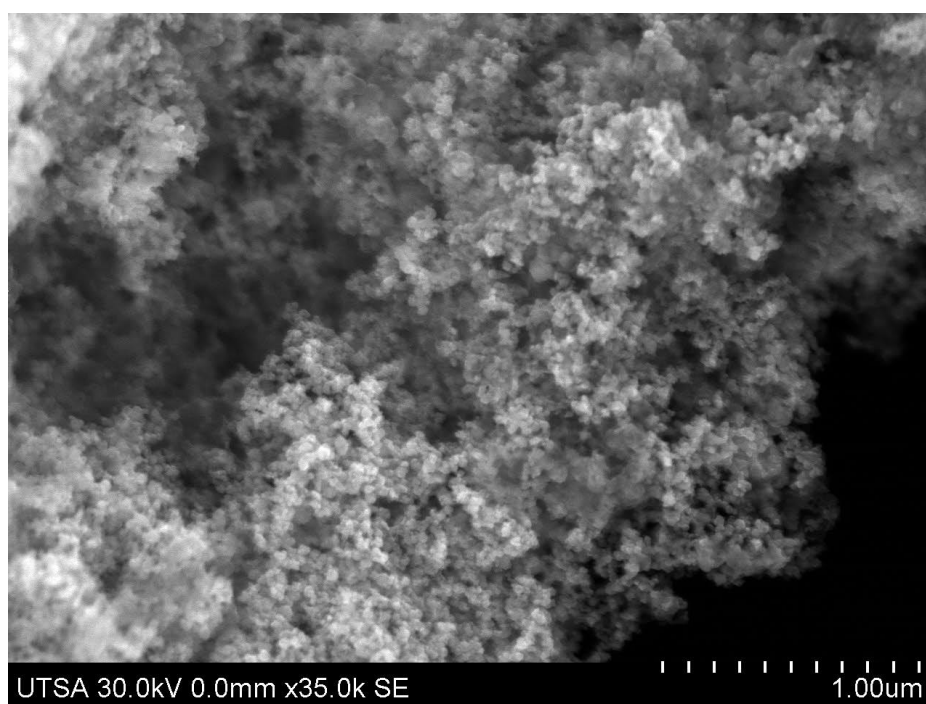
Figura 1. Difractograma de los catalizadores de Pd-Pt, obtenidos por sonoquímica; en donde se muestran las tres diferentes relaciones sintetizadas: (a) 97.5:2.5; 95:5 y 90:10 de Pd-Pt respectivamente en % mol.

En la Figura 2(a) y 2(b) se muestran las microfotografías de FSEM de los materiales al 5 y 10 %mol de Pt respectivamente; soportados en carbón. Aquí pueden verse que las nanopartículas presentan aglomerados policristalinos (clusters) que oscilan en el intervalo de 15 a 25 nm. Sin embargo, puede apreciarse que el material es muy poroso, lo que quizá ayude en el intercambio de gas en la superficie del mismo. La morfología encontrada es similar a la reportada para calcogenuros de Rutenio (Ru) y compuestos de RuSe[17].

Al realizar un acercamiento del material puede observarse que las partículas presentan forma esférica, tal como se aprecia en la figura 3, donde los valores encontrados para dichas partículas están en el intervalo de 20-50 nm.



(a)



(b)

Figura 2. Imagen TEM de partículas de Pd-Pt/C soportadas en carbón vulcan XC-72 obtenidos por sonoquímica (a) 5% mol Pt y (b) 10% mol de Pt.

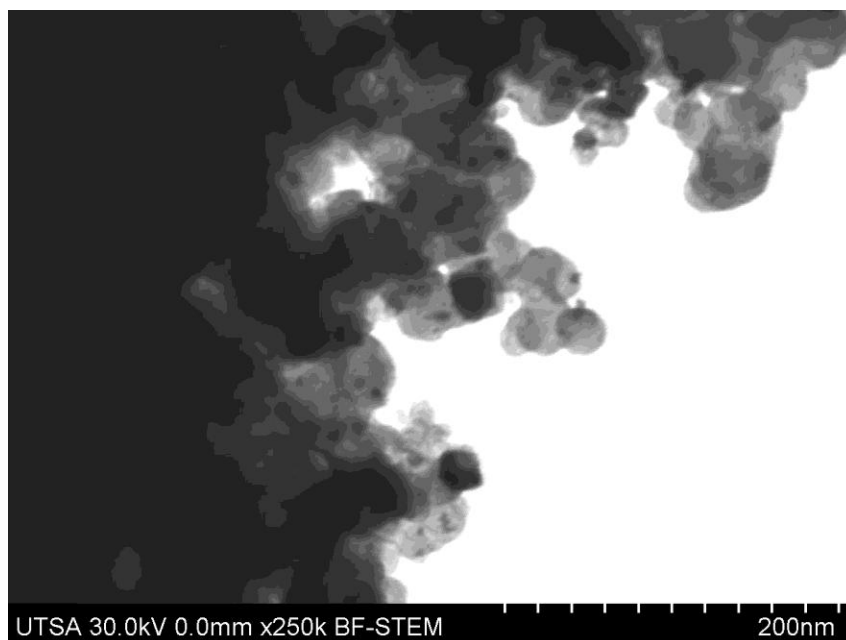


Figura 3. Imagen TEM de partículas de Pd-Pt/C (5% mol Pt) soportadas en carbón vulcan XC-72 obtenidos por sonoquímica, donde se aprecia la forma esférica de la partícula.

Para conocer si el material estaba conformado por Pd y Pt, se procedió a realizar un mapeo de los mismos, sobre una parte de material; encontrando que se tienen una distribución homogénea de los materiales, inmersos en la matriz de carbón. La figura 4 muestra la grafica de distribución y la imagen del área considerada de una muestra de catalizador al 5% mol de Pt.

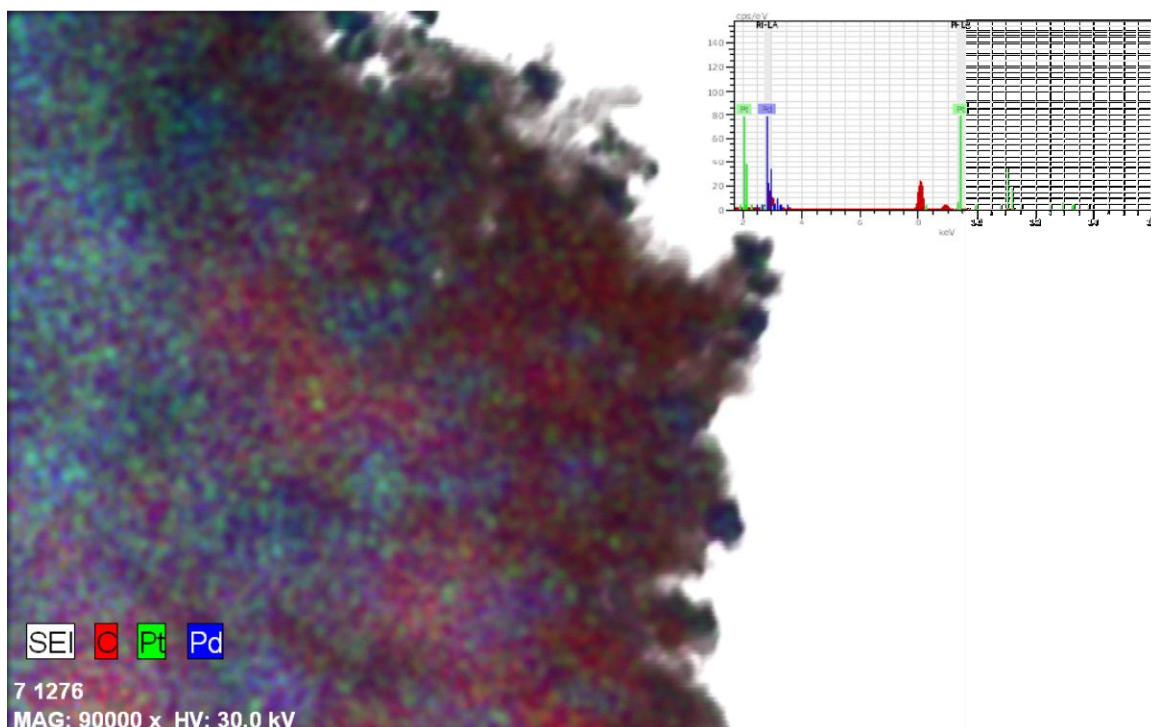


Figura 4. Imagen TEM de partículas de Pd-Pt/C (5% mol Pt) soportadas en carbón vulcan XC-72 obtenidos por sonoquímica, donde se muestra la distribución de los materiales en la matriz de carbón.

3.2. Caracterización Electroquímica

Al realizar las pruebas de voltametría cíclica (VC) los mejores resultados de un menor sobrepotencial se obtuvieron tanto para las muestras con el 5 y 10% de Pt. debido a que la respuesta en VC de ambas muestra fue muy similar, se decidió trabajar con la relación 95:5 (Pd-Pt) ya que por cuestiones de costo resultó ser una mejor opción.. La caracterización por volta-amperometría cíclica (VC) de los electrodos de PdPt se realizó dentro de una solución de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. En este experimento los electrodos de PdPt fueron sometidos a 30 ciclos para su activación y eliminación de posibles impurezas en la superficie. Se puede observar claramente en la figura 5 el volta-amperograma de la muestra Pd-Pt al 5% mol de Pt, en donde se aprecian los picos característicos de la adsorción y desadsorción de hidrogeno dentro del intervalo de 0 a 0.3V. El análisis del barrido en la región catódica muestra un aumento en el pico de la reducción del oxido además de una disminución del sobrepotencial necesario para llevar a cabo este proceso, lo

que se traduce en un requerimiento menor de energía para la activación del material. Esto pudiera ser debido a que las nanopartículas producidas con ultrasonido conforme se van produciendo, se van depositando sobre la superficie porosa de carbón, por el efecto de mismo ultrasonido [14], obteniendo así superficies porosas y homogéneas., tal como se observa en la figura 4. La dispersión es originada por las ondas de choque producidas al momento de la cavitación acústica [13] que proyecta a las nanopartículas en todas direcciones a velocidades próximas a las del sonido. Otra posible explicación de la diferencia en la corriente sea que las nanopartículas sintetizadas por este método están libres de impurezas que son las responsables de disminuir la actividad de la partícula.

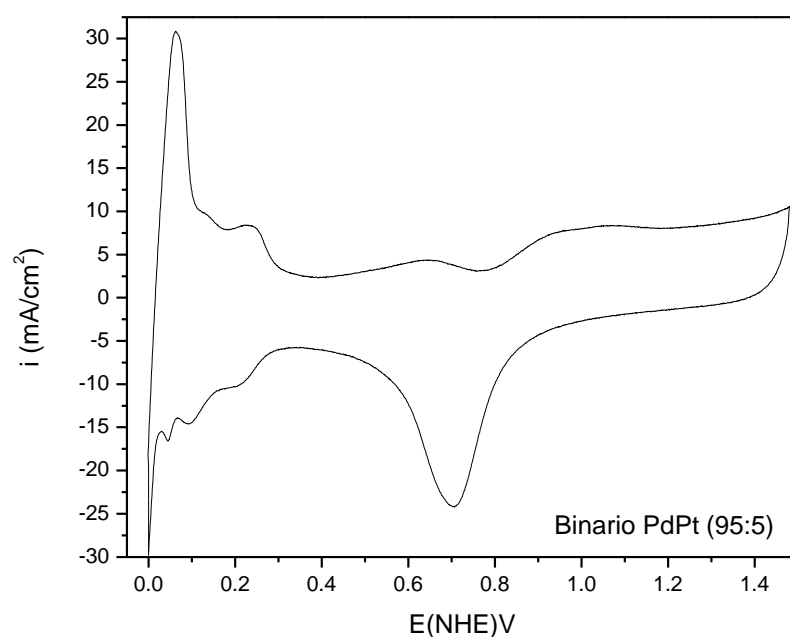


Figura 5. Caracterización por volta-amperometría cíclica de las partículas de PdPt/C al 5% mol de Pt, sintetizadas por ultrasonido. En un electrolito 0.5M de H₂SO₄, a una velocidad de barrido de 100mVs-1.

Para poder determinar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados, el electrolito fue saturado con oxígeno, aproximadamente 20 min, hasta alcanzar un valor estable de

potencial a circuito abierto (E_{ca} potencial experimentalmente observado a corriente nula). Las perturbaciones con el electrodo de disco rotatorio se llevaron a cabo a 25 °C, a velocidades de rotación de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ en condiciones de estado estacionario. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación se permitió al sistema llegar a un E_{ca} constante y estable, mediante un burbujeo de oxígeno por 20 min, y durante cada experimento se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución.

3.2.1 Resultados en la RRO sobre PdPt al 5% mol de tamaño nanométrico con EDR
La Figura 6 muestra curvas de densidad de corriente vs potencial para la RRO, sobre electrodos preparados con el material binario de PdPt al 5% mol.

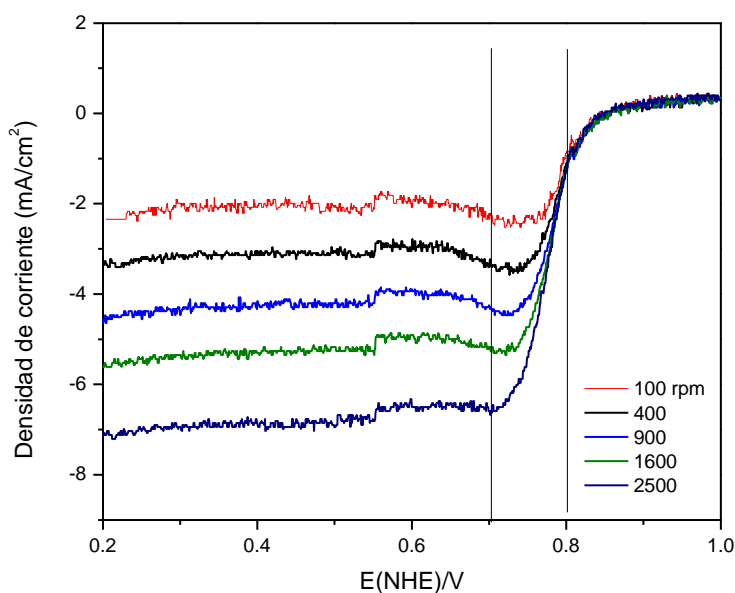


Figura 6. Curvas de polarización i vs E , de la RRO sobre un electrodo de PdPt al 5% mol de tamaño nanométrico en H_2SO_4 0.5 M

En la figura 6 puede apreciarse la zona a bajos sobrepotenciales entre 0.80 y 0.7 V/NE, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que i es independiente de ω . A altos sobrepotenciales existe un proceso controlado por el transporte de masa, ya que se observan diferentes mesetas proporcionales a la velocidad de rotación, manteniendo corrientes difusionales desde 0.5 hasta 0.1 V/ENH. A bajos sobrepotenciales,

entre 0.87 y 0.75 V/ENH, existe un proceso controlado por la transferencia de electrones, ya que no se observa cambio en las respuestas de corriente con las diferentes velocidades de rotación [17]. Se puede observar un proceso de control mixto entre 0.750 y 0.70 V/ENH. Se realizaron los baridos a 6 diferentes velocidades de barrido ($V_s - 1$) con el objetivo de determinar la capacitancia de la doble capa, y así tener una idea cualitativa de la cantidad de centros activos de los que se dispone para la reacción. Los valores obtenidos de la capacitancia son mayores a los reportados para un sistema PdAg.

4.- Conclusiones

La síntesis por sonoquímica, la caracterización física y los estudios electroquímicos realizados hasta el momento, indican que el material binario de PdPt al 5% en mol de Pt, podría considerarse como un candidato factible de ser usado para la fabricación de una celda tipo PEM. El estudio electroquímico por parte del binario PdPt arrojó una respuesta rápida para la zona de transferencia de electrones, además de una disminución en el sobrepotencial de activación del material.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 83247. Al Q.A. Martín Hernández por su apoyo en RXD, a la Universidad de Texas por su apoyo en el TEM.

6.- Referencias

- [1] X. Weilin, L. Tianhong, L. Changpeng, X. Wei, *J. Phys. Chem. B*, 109, 14325-14330.. (2005).
- [2] K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta*, 53, 4981-4989, (2008).
- [3] G.B. Sergeev in Nanochemistry, *Elsevier, Ch.2*. New York (2006).
- [4] N.R. Elezovic, B.M. Babic, V.R. Radmilovic, Lj. M. Vracar, N.V. Krstajic, *Electrochim. Acta*, 54, 2404-2409, (2009).

- [5] R.G. González-Huerta, A.R. Pierna and O. Solorza-Feria, *J. New Mat.Electrochem. Systems*, 11, 63-67, (2008).
- [6] P.Sotelo Mazón, R.G. González Huerta, J.G. Cabañas Moreno, O. Solorza Feria. *Internacional Journal of Electrochemical Science*. **2** (2007) 523-533.
- [7] C. Yu, M. Yu, Ch. Li, X. Liu, J. Yang, P. Yang, J. Lin. *J. Sol. St. Chem.*, 182, 339-347, (2009).
- [8] Y. Peng and G. Song, *Green Chemistry*, 3, 302-304, (2001).
- [9] K. S. Suslick, T. Hyeon, M.Fang, J.T. Ries, A.A. Cichowlas, *Materials Science Forum*, 225, 903-912, (1996).
- [10] K. S. Suslick, Taeghwan Hyeon, Mingming Fang, Andrzej A. Cichowlas. *Materials Science and Engineering*, A204, 186-192, (1995).
- [11] S. Theerdhala, D. Alhat, S. Vitta, D. Bahadur, *J. Nanosc. Nanotech.*, 8 (2008) 4268-4272.
- [12] Y. Mastai, A. Gedanken. *Chem. Nanomaterials*, 1, 13-169, (2004).
- [13] S. Kenneth Suslick, J. David Flannigan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59 (2008) 659-83.
- [14] S. Kenneth Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13890-13891
- [15] KS Suslick, C. Seok-Burm, A.A. Cichowlas, M.W. Gristaff, *nature*, 353 (1992) 414-416.
- [16] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 47-55, (2004).
- [17] R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. PowerSources*, 153, 11–17, (2006).
- [18] Montero-Ocampo, J. Chavez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 8, 15–23, (2005).