

# **ANÁLISIS DEL SISTEMA PdNi<sub>2</sub>/CARBON MESOPOROSO COMO CÁTODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO**

G. Ramos-Sánchez<sup>1</sup>, M. Bruno<sup>2</sup>, Y. Thomas<sup>2</sup>, H. Corti<sup>2</sup>, O. Solorza-Feria<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360

<sup>2</sup> Departamento de Física de la materia condensada, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, C.P. 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

\*Tel (492) 55 57473715, osolorza@cinvestav.mx

## **RESUMEN**

El uso de metanol como combustible en celdas de combustible, impone la utilización de nuevos materiales de electrodo. En el ánodo un material que oxide de manera eficiente el metanol; en el cátodo un catalizador capaz de reducir también en forma eficiente el oxígeno y que no tenga actividad catalítica hacia la oxidación de metanol, el cual puede provenir de la permeación, a través de la membrana polimérica, del combustible del ánodo hacia el cátodo. Así como una estructura adecuada que permita el tránsito de las especies involucradas para ambos electrodos: electrones, especies en fase gas y en fase líquida. De esta manera se estudia el comportamiento del catalizador PdNi<sub>2</sub> disperso en Carbón Mesoporoso (CM) y Carbón Vulcan XC-72 usados como catalizador para la Reducción de Oxígeno en la presencia y ausencia de Metanol. Se sintetizó PdNi<sub>2</sub> sobre Carbón Mesoporoso y Carbón Vulcan por medio de la reducción de sus sales correspondientes con NaBH<sub>4</sub> en medio acuoso a 80° C y pH básico. La proporción de Pd y Ni al momento de la síntesis fue de 1:2 y la cantidad de carbón la necesaria para obtener un catalizador al 45 % en peso.

El análisis Electroquímico, ha demostrado que el sistema formado por PdNi<sub>2</sub>/CM presenta buena actividad hacia la reducción de Oxígeno y no hay indicio de la oxidación de Metanol en el rango de potenciales utilizados.

## **1.- Introducción**

Las celdas de combustible son convertidores de energía electroquímica que convierten la energía química de un combustible directamente a electricidad. Una celda de combustible evita todos los procesos típicos de una máquina térmica y genera electricidad en un solo paso sin involucrar partes móviles [1].

Hay muchos tipos de celdas de combustible, clasificadas principalmente debido al electrolito que usan o bien, debido al combustible utilizado. Las Celdas de Combustible de Metanol Directo (CCMD) han atraído mucha atención, debido a sus potenciales aplicaciones como fuentes de potencia limpia y portátil, y adicionalmente, debido a la ventaja del uso de un combustible líquido [2]. Sin embargo, varias cuestiones siguen siendo un factor clave para la completa comercialización de CCMD, entre tales cuestiones las más importantes son: Cinética lenta de la oxidación de metanol, permeación o “cross-over” de metanol a través de la membrana, baja electroactividad y la durabilidad de catalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en presencia de metanol [3,4].

En el diseño de la capa de catalizador para uso en CCMD usando catalizadores nanoparticulados, muchos factores deben ser tomados en cuenta para fabricar electrodos de alto desempeño: Tipo de catalizador, contenido metálico en el soporte, relación ionomero-catalizador, así como tipo de preparación. A fin de desarrollar electrocatalizadores con alta actividad catalítica, nuevos tipos de materiales carbonosos nanoestructurados han sido investigados; ejemplos de nuevos nanocarbones incluyen los nanotubos de carbón [5], fibras de carbón [6], carbón macroporoso [7], composites de carbón-silica [8] y carbón mesoporoso ordenado [9,10].

El material de soporte ideal debe poseer algunas características específicas: alta conductividad eléctrica, adecuada interacción metal-soporte y buena resistencia a la corrosión bajo condiciones oxidantes. Los uso de carbones mesoporosos ha atraído mucha atención en los últimos años, debido a que estos presentan propiedades estructurales únicas que son aplicables para CCMD. Entre las características más importantes se encuentran la alta área superficial para la preparación de nanopartículas catalíticas altamente dispersas,

mesoporos bien interconectados para fácil difusión y transporte de reactantes y sub-productos, y un marco grafitico de microestructura para transporte de electrones.

A la fecha, el negro de carbón Vulcan XC-72 (Cabot Corp), ha sido la elección más común debido a sus propiedades estructurales de poro y área superficial [11]. Sin embargo, el transporte de oxígeno hacia los sitios reactivos es generalmente retardado debido al anegamiento de la capa de electrocatalizador a altas densidades de corriente. El problema es realmente serio, sobre todo en CCMD, debido a la gran cantidad de agua que es transportada a través de la membrana Nafion desde el ánodo por medio de difusión y presión electrosmótica [12].

El material catalítico activo, como cátodo en celda de combustible también requiere propiedades específicas, las cuales pueden ser resumidas: alta actividad catalítica hacia la RRO y nula actividad catalítica hacia la Reacción de Oxidación de Metanol, ROM. Efectivamente, ha sido bien establecido que los catalizadores base Pt son los cátodos de elección para celdas de  $H_2/O_2$ , debido a su alta actividad catalítica para la RRO. Sin embargo, en CCMD existe la permeación de alcoholes como metanol o etanol, y/o sus respectivos intermediarios de reacción, a través del electrolito polimérico produciendo un aumento del sobrepotencial, debido a la superposición de corrientes de la oxidación del combustible permeado y las corrientes debidas a la RRO [13]. Es de esta forma que nuevos catalizadores han sido propuestos como catalizadores tolerantes a la presencia de alcoholes, entre ellos RuPtCo [14] y PdCo [13] han demostrado tener las propiedades adecuadas.

Tanto las propiedades catalítica así como las de transporte son determinantes en la preparación de cátodos para celdas de combustible. En este trabajo se caracteriza el sistema formado por  $PdNi_2$  como centro activo, material que demostrado tener alta actividad hacia la RRO, usando Carbón Mesoporoso como soporte.

## **2.- Condiciones experimentales**

El Carbón Mesoporoso (CM) fue obtenido por carbonización de una resina preparada en la presencia de un polielectrolito catiónico[15]. Resorcinol y formaldehído, polimeriza al calentarse en un sistema cerrado a 70° C durante 24 h. NaAc fue usado como catalizador y cloruro como agente estructurante.

El material obtenido tiene una superficie específica (BET)  $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con un máximo en la distribución de poro alrededor de los 20 nm. El volumen total de poro ( $P/P^\circ = 0.986$ ) es de  $0.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y volumen de microporos es de  $0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . microporosidad y los grupos superficiales son importante para el soporte catalítico ya que proveen de sitios de anclaje, mientras que la mesoporosidad facilita el transporte de masa.

Para el Vulcan XC-72 se reporta una superficie específica de  $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este material tiene una estructura no porosa compuesta por nanopartículas de diámetro dentro del intervalo de 50-100 nm [16].

La síntesis se llevo a cabo por medio de la reducción de  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$  en relación molar 1:2 en medio acuoso. Se disolvieron los precursores en 200 ml de agua durante 2 h. posteriormente se agregó el CM a fin de obtener un catalizador al 45 wt %, y se mantuvo en agitación durante 30 min manteniendo el pH  $\sim 10$ . Se agregó el agente reductor en 300% exceso. Los polvos obtenidos fueron lavados exhaustivamente y secados en vacío a  $\sim 70^\circ\text{C}$ . Posteriormente fueron caracterizados por difracción de rayos X en un equipo D8 Advance Diffractometer (Bruker) con radiación Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.15443$ ). Se utilizó una velocidad de  $0.02^\circ$  en el rango de 30 a 90 en  $2\theta$ .

Con los polvos obtenidos se realizaron tintas catalíticas, las cuales fueron colocadas sobre la superficie de carbón vítreo a fin de realizar las pruebas electroquímicas de Reducción de Oxígeno en Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), así como las pruebas de tolerancia a metanol en el equipo Espectroscopía Diferencial de Masas Electroquímica (DEMS, Differential Electrochemical Mass Spectrometry). La tinta fue preparada con 2 mg de catalizador  $\text{PdNi}_2/\text{CM}$  6  $\mu\text{l}$  de Nafion y 60  $\mu\text{l}$  de Alcohol Isopropílico; se colocaron 2  $\mu\text{l}$  sobre la superficie de  $\varnothing = 3 \text{ mm}$  para EDR y 10  $\mu\text{l}$  sobre la superficie de  $\varnothing = 7 \text{ mm}$  para DEMS. La tinta se secó a condiciones ambientales y fue utilizada como electrodo de trabajo.

Se utilizó un potenciostato PARSTAT 2273 de Advanced Electrochemical Systems y un rotor pine para el análisis de la RRO y un potenciostato Autolab PGSTAT30 acoplado al equipo DEMS.

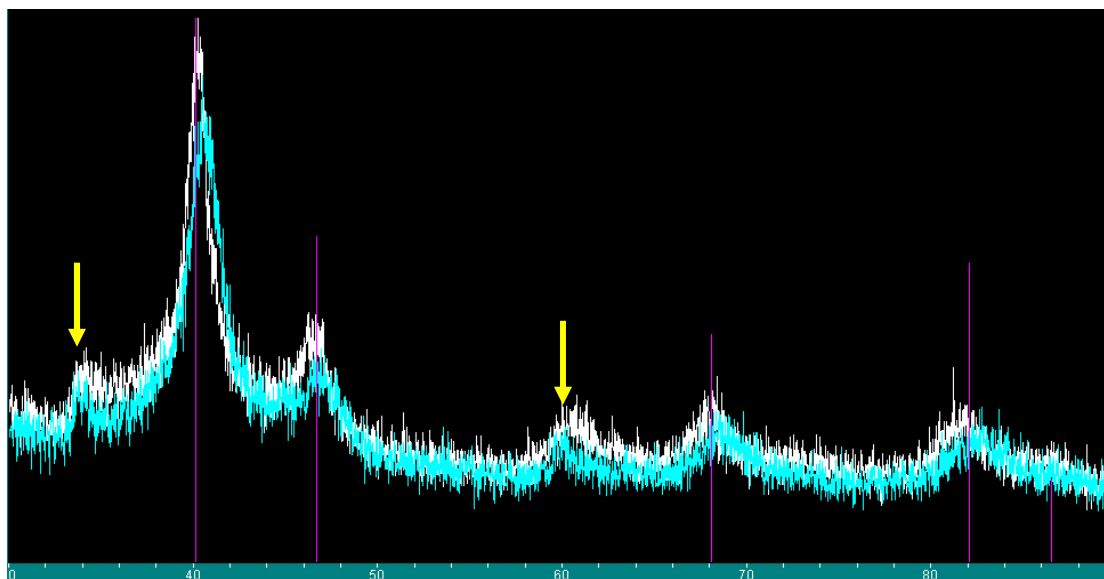
El equipo DEMS consiste de dos cámaras (primaria y secundaria) y un espectrómetro de masas. La celda electroquímica es conectada a la cámara de vacío primaria. Esta cámara de vacío es bombeada por una bomba rotatoria (DUO 5 Pfeiffer), una trampa de nitrógeno líquido es incluida en esta sección para evitar que los vapores del aceite entren a la cámara. La cámara secundaria es bombeada por una bomba turbo molecular, asistida por una bomba de diafragma (TSH/U 071 E). Una válvula dosificadora conecta ambas cámaras. El espectrómetro de masas cuadrupolar está conectado a la cámara secundaria (QMS 200 M1, Prisma™).

Todos los experimentos se realizaron con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito, dependiendo del caso se saturó con Oxígeno, Nitrógeno o se adicionó Metanol hasta obtener concentración 0.5 M. Todos los potenciales han sido referenciados a Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) aunque se utilizó  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrodo de referencia y una malla de Platino como contraelectrodo.

Se sintetizó el sistema  $\text{PdNi}_2/\text{CV}$  con Carbon Comercial Vulcan XC-72 como soporte, a fin de tener la comparación con el soporte comúnmente utilizado, preparado y utilizado bajo las mismas condiciones experimentales.

### **3.- Resultados y discusión**

En la Figura 1 se muestra el difractograma correspondientes a los sistemas sintetizados. En esta se puede apreciar que existe una fase correspondiente a Pd fcc, existe corrimiento hacia valores más positivos en  $2\theta$ , lo cual indica un enriquecimiento en las fases por la presencia de Ni, también se observa en amarillo la presencia de picos correspondientes a Ni.

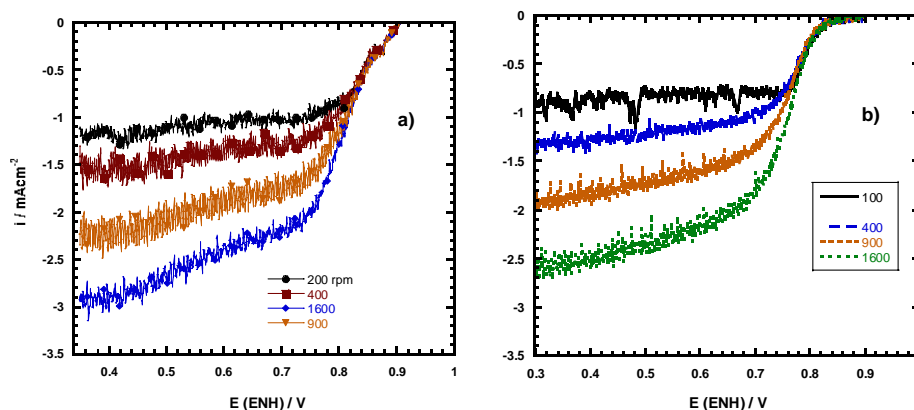


*Figura 1. Difractograma de los compuestos sintetizados: PdNi<sub>2</sub>/CM (curva azul), PdNi<sub>2</sub>/CV (curva blanca). En morado se presentan los picos de Pd (fcc) y las flechas en amarillo las correspondientes a Ni.*

El corrimiento de los picos es más evidente, lo cual indicaría que los grupos funcionales del CM favorecieron la integración de los componentes durante la síntesis o bien, un mejor anclaje sobre el soporte. Se calculó el tamaño de cristalito por medio del software Jade5 y se obtuvo un valor para el pico a 46° de 5 nm para el compuesto sobre CM y de 7 nm para CV.

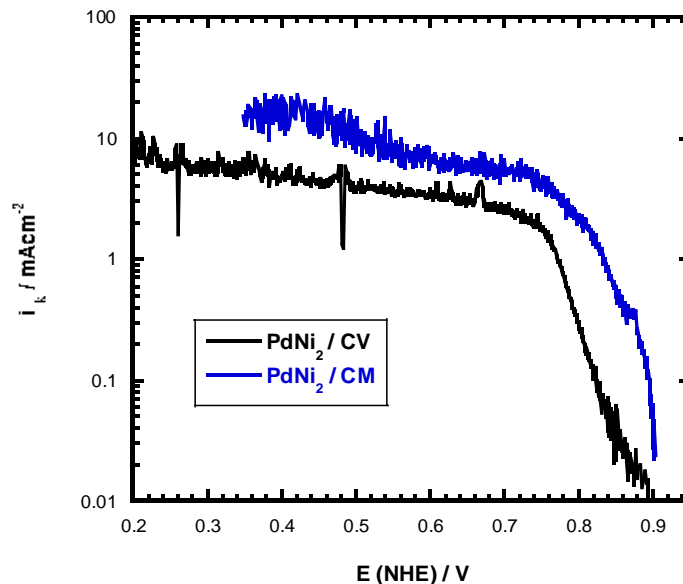
Se realizó la voltamperometría cíclica con electrolito saturado de Nitrógeno de los compuestos, el objetivo es limpiar la superficie, así como determinar los procesos electroquímicos presentes. 35 ciclos de voltamperometría cíclica fueron suficientes para obtener voltamperogramas definidos y constantes. El análisis se restringió desde 0 a 1.4 V (ENH), valores más positivos de potencial favorecen la disolución anódica de Ni. La figura es presentada más adelante. Después de la limpieza, se realizaron experimentos de disco Rotatorio en electrolito saturado de Oxígeno, en el rango de 100 a 1600 rpm con una

velocidad de barrido de 5 mV/s, en la figura 2 se presentan los gráficos corriente potencial para ambos compuestos.



*Figura 2. Curvas de Polarización en estado estacionario para la reducción de Oxígeno en medio ácido sobre PdNi<sub>2</sub> sobre a) CM y b) CV. Vel de barrido de 5 mV/s*

Las curvas que se muestran en la Figura 2 han sido corregidas mediante la substracción de la correspondiente línea base del mismo experimento en electrolito saturado de Nitrógeno. Las curvas presentan el comportamiento típico de EDR con las respectivas zonas bien definidas de control por transferencia electrónica  $\sim 0.8-0.92$  V/ENH, por transporte de masa  $\sim 0-0.6$  V/ENH y la una zona mixta. Se realizó la corrección por transporte de masa [17], a fin de obtener respuestas puramente cinéticas, en la forma de las conocidas gráficas de Tafel corregidas por transporte de masa, la cual es presentada en la Figura 3.

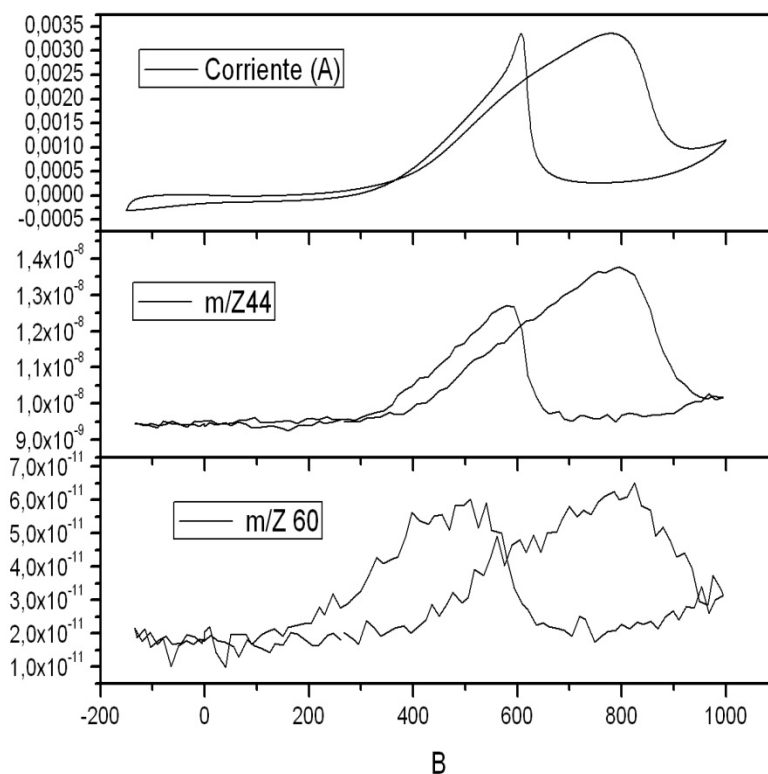


*Figura 3. Gráfico de Tafel corregido por transporte de masa.*

La Figura 3 muestra que existe una mejora en el sobrepotencial necesario para alcanzar la misma densidad de corriente en CM, lo cual indica que el soporte afecta de manera positiva las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Aún así, ambos catalizadores tienen actividad aceptable hacia la reducción de Oxígeno y podrían ser utilizados como cátodos en celdas de combustible operados con Hidrógeno y Oxígeno.

El equipo DEMS fue utilizado con tintas de catalizador Pt/CV, en la región de potencial correspondiente a la Reducción de Oxígeno, el gráfico 4 presenta el comportamiento clásico de Pt en la presencia de metanol.





*Figura 4. Voltamperometría cíclica de la reducción de Oxígeno en presencia de 0.5 M metanol, a) corrientes de oxidación-reducción, b) corriente iónica correspondiente a  $m/z=44$  formación de  $\text{CO}_2$ , c)  $m/z=60$  formación del intermediario metilformiato.*

En la figura 4 se aprecia que la reducción de Oxígeno queda totalmente opacada por la Oxidación de Metanol, la formación de  $\text{CO}_2$  y de Metilformiato confirman que los picos son debidos a la oxidación de metanol y de los subproductos de oxidación. El mismo experimento se realizó con las mismas condiciones, solo que sobre catalizadores de  $\text{PdNi}_2$ . En la Figura 5 se presentan los resultados de DEMS para ambos soportes.

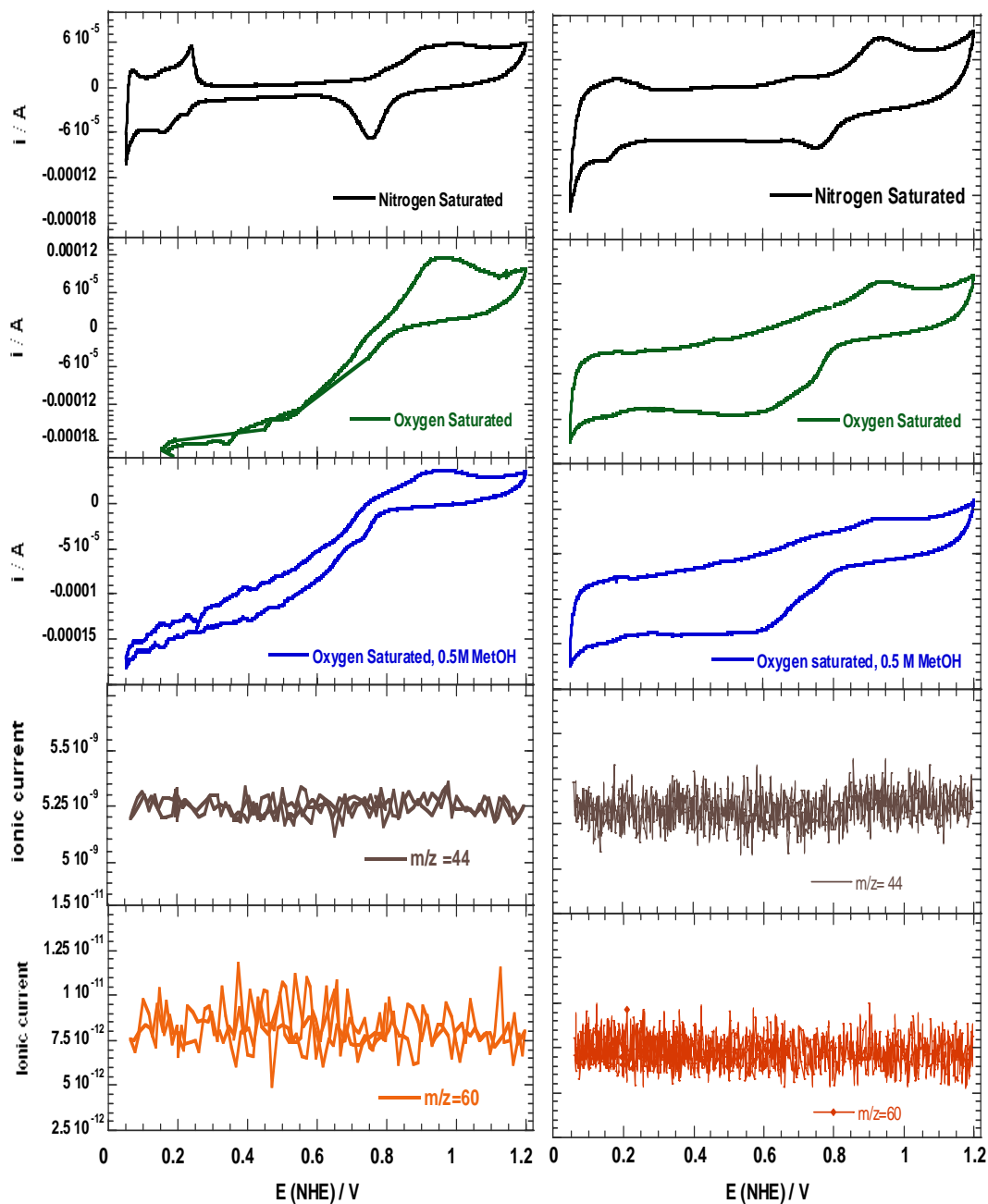


Figura 5. Voltamperometría cíclica (10 mV/s)  $\text{PdNi}_2$  sobre, izquierda CV y derecha CM.

En orden descendente: Curva corriente-Potencial en Nitrógeno saturado, oxígeno saturado, oxígeno saturado y metanol 0.5 M. Corrientes Iónica de  $m/z=44$ , formación de  $\text{CO}_2$  y  $m/z=60$ , formación de metil-formiato.

La Figura 5 es muy rica en información, comenzando con las curvas Corriente-Potencial en Nitrógeno presentan un comportamiento similar a aquel reportado para Pd [18], con el corrimiento en la formación de picos de PdNi [19]. Tanto en CV como en CM se observa una región (0.3 – 0.6 V) donde solo existe la carga-descarga de la doble capa, este proceso tiene una mayor descarga de corriente no faradaica en el catalizador soportado en CM, esto es evidente ya que muchos de los grupos funcionales de CM aun permanecen intactos y son los responsables de este proceso. Los procesos de reducción de OH y adsorción desorción de Hidrógeno parecen estar presentes en ambos compuestos, sin embargo la capacitancia de la doble capa en CM apantalla estos procesos. Hasta el momento no se sabe si la alta capacitancia tendrá algún tipo de efecto en la operación de celdas de combustible reales.

En las curvas corriente potencial de la figura 5 para la reducción de oxígeno y reducción de oxígeno en presencia de metanol, son prácticamente las mismas, existiendo un aumento de la corriente de reducción de oxígeno. En el caso de la presencia de metanol la corriente es ligeramente menor, debido a la competencia difusiva entre metanol y oxígeno. Las corrientes Iónicas para la detección de la formación de CO<sub>2</sub> y de Metilformiato, no presentan ningún cambio en todo el rango de potencial. No se detecta oxidación de metanol a CO<sub>2</sub> ni siquiera alguna oxidación intermedia a un subproducto, la disminución de la corriente en la presencia de oxígeno podría ser debida a una pequeña capacidad de oxidación de metanol; sin embargo la indetectable formación de productos en el espectrómetro desecha esta posibilidad.

Para corroborar la tolerancia del catalizador PdNi<sub>2</sub> sintetizado se analizó el catalizador mediante cronoamperometría a potenciales oxidativos para el metanol. Esto representa las peores condiciones que se podrían establecer para el envenenamiento y la producción de reacciones parásitas para el catalizador. En la Figura 6 se muestra comparativamente la evolución de corriente iónica m/z: 44 correspondiente al producto de oxidación de Metanol para los catalizadores Pt/Vulcan y PdNi<sub>2</sub>/ Vulcan.

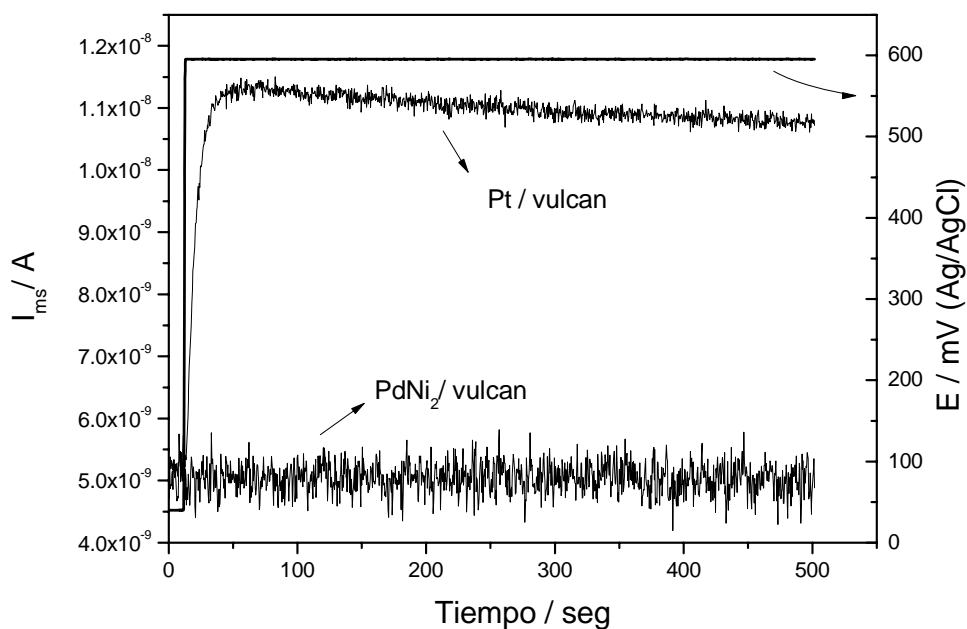


Figura 6. Señal  $m/z$ : 44 correspondiente a la generación de  $\text{CO}_2$  por la oxidación de Metanol en Pt/ Vulcan y  $\text{PdNi}_2$ /Vulcan. Solución: 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  / 0.5 M  $\text{SO}_4\text{H}_2$  saturado en  $\text{O}_2$ .

Como se puede observar en la Figura 6, en comparación de los resultados obtenidos para ambos catalizadores, aún en las peores condiciones para el  $\text{PdNi}_2$  no se detecta los productos de oxidación de metanol, por ende es concluyente en la tolerancia al mismo.

#### 4.- Conclusiones

El presente trabajo ha realizado la integración de un catalizador que es tolerante a metanol y el soporte de carbón mesoporoso, el cual posee las características ideales de porosidad para celdas de combustible de metanol directo. La comparación de la Reducción de Oxígeno de  $\text{PdNi}_2$  con soporte de CV y CM, demuestra que en el CM existe una mejoría en el sobrepotencial hacia la RRO, lo cual puede deberse a una mejor integración de los componentes durante la síntesis sobre CM, debido a la rugosidad y grupos funcionales de dicho carbón. Este catalizador es totalmente tolerante a la presencia de metanol, y posee las propiedades adecuadas para una cinética rápida de la RRO.

## 5.- Agradecimientos

El presente trabajo fue posible gracias al proyecto bilateral México-Argentina MINCYT 2008-2010 y al apoyo de CONACYT (México) y CONICET (Argentina) para las estancias correspondientes. GRS agradece la beca doctoral por parte de CONACYT, YT agradece la beca doctoral por parte de CONICET.

## 6.- Referencias

- [1] Z. Shengshehg, Y. Xiao-Zi, *Journal of Power Sources*, 194 (2009)588,
- [2] K. W. Park, K. S. Ahh, J. H. Choi, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4352.
- [3] B. Ruiz Camacho, M. A. Valenzuela, R. G. González Huerta, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, en prensa (2010).
- [1] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and practice*, Elsevier Academic Press, 2005
- [2] W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, *Handbook of fuel cells: Fundamentals, Technology and applications*, Wiley, New York, 2003.
- [3] J.R.C Salgado, F. Alcaide, G. Álvarez, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *J Power Sources* 195 (2010) 4022.
- [4] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. González, *Appl. Catal. B.:Environ.* 57(2005) 283.
- [5] G. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fischer, C.R. Martin, *Nature*, 393 (1998) 346.
- [6] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodríguez, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem B.*, 105 (2001) 1115.
- [7] J.S. Yu, S. Kang, S.B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem Soc.*, 124 (2002) 9832.
- [8] M.L. Anderson, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *Nano letters*, 2 (2002) 235.
- [9] D. Pacheco-Catalan, E. Morales, M. Smit, J.L. Acosta, *J. New Mat for Electrochem. Systems*, 12 (2009) 115.
- [10] G. Wang, G. Sun, Z. Zhou, J. Liu, Q. Wang, S. Wang, J. Guo, S Yang, Q. Xin, B. Yi, *Electrochem. and Solid State Let.*, 8 (1) (2005) A12-A16.
- [11] A.S. Rico, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells*, 1 (2001) 1,
- [12] X. Ren, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 6(2003) A232

- [13] O. Sovadogo, F. J. Rodríguez Varela, *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 11(2008) 69.
- [14] S.M. Durón-Torres, F. Leyva-Noyola, M. Galván-Valencia, O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 11 (2008) 15.
- [15] M. M. Bruno, N. G. Cotella, M C. Miras, C. A Barbero, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 362 (2010) 28.
- [16] F. Su, L. Lv, F. Y. Lee, T. Liu, A. I. Cooper, X. S. Zhao. *J. Am. Chem. Soc*, 129, (2007), 14213.
- [17] R. G. González-Huerta, A. R. Pierna, O. solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 11( 2008) 63.
- [18] J.J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J Power Sources*, 172 (2007) 229.
- [19] G. Ramos-Sánchez, G. Vázquez-Huerta, M. D. David-Delgado, V. M. Collins, O. Solorza-Feria, *ECS Transactions*, 20 (2009) 407.