

# X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno

## “Energías Renovables”



### **SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE PALADIO SOPORTADO EN CARBON VULCAN® ASISTIDA POR MICRONDAS PARA LA REDUCCION DE OXIGENO EN MEDIO ACIDO.**

Sebastián Citalán Cigarroa, Andrés Rodríguez Castellanos, Omar Solorza Feria

Depto. Química, Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzado del IPN  
Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360

Tel (55)5747388 ext. 4473, [scitalan@cinvestav.mx](mailto:scitalan@cinvestav.mx)

### **RESUMEN**

La síntesis de nanopartículas de paladio soportadas en carbón Vulcan® XC72R se obtuvieron a partir de sales de  $\text{PdCl}_2$  disueltas en 2-propanol y mediante la irradiación del reactor de vidrio por 120 segundos con microondas utilizando un horno de microondas domestico, con una potencia de trabajo de 1200 W y frecuencia de 2.45 GHz. El proceso síntesis por microondas tiene sus ventajas debido a que acelerar el proceso de síntesis, ahorrando tiempo en días, horas o minutos. Los materiales obtenidos se han caracterizado y comparado con los obtenidos por otros métodos de síntesis. En el presente estudio se ha podido obtener un rendimiento del 98 % de los materiales recuperados, estos materiales presentan propiedades nanométricas y estudios electrocinéticos demuestran que reducen al oxígeno en medio ácido y los hacen fuertes candidatos en la fabricación de cátodos para las celdas de combustibles de intercambio protónico, PEM.

### **1.- Introducción**

A lo largo de la historia la tierra ha presentado diferentes cambios climáticos naturales. En la actualidad el uso desmedido de hidrocarburos ha llevado al planeta a un desequilibrio ambiental acelerado poniendo en peligro la extinción de muchas especies animales y vegetales e inclusive al mismo hombre. Las principales fuentes de contaminantes por bióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , la generan las plantas de energía al quemar combustibles fósiles emitiendo 2500 millones de toneladas al año y los vehículos de combustión interna generar alrededor de 1500 millones de toneladas al año de  $\text{CO}_2$ , este es uno de los principales gases que originan el calentamiento global del planeta<sup>1</sup>.

Se requiere mucho trabajo de investigación en el desarrollo tecnológico para enfrentar y minimizar los posibles daños ambientales. A esto le llamamos adaptación y la misión de la comunidad científica en diferentes centros de investigaciones del mundo que trabajan sobre energías renovables se enfocan en el desarrollando y análisis de nuevos materiales catalíticos para su aplicación en celdas de combustibles y electrolizadores que ayudaran a disminuir la dependencia energética de los hidrocarburos.



# X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno

## “Energías Renovables”



En investigaciones realizadas para encontrar nuevos materiales electrocatalíticos, llama la atención la utilización de los metales de transición y algunos de sus compuestos o aleaciones<sup>2-6</sup>. En el presente trabajo se pone especial énfasis en la síntesis de partículas de paladio, debido a que el paladio es más barato que el platino<sup>7</sup>. El métodos de síntesis asistidas por microondas se ha para la síntesis de catalizadores de tamaño nanométrico a partir de sus sales metálicas<sup>8-10</sup>.

### 2. Condiciones experimentales

En la síntesis de nanopartículas de paladio se disolvió 167 mg de cloruro de paladio,  $\text{PdCl}_2$  (Aldrich) en un matraz bola de vidrio (Pyrex®) conteniendo 100 ml de 2-propanol bajo agitación durante 30 min. El matraz con las sales de paladio disuelta se colocó dentro de un horno de microondas doméstico con una frecuencia de 2.45 GHz, la potencia del microondas se trabajó a su máxima potencia y fue operado a 20 ciclos (10 segundos de radiación y 20 segundo de espera), como se muestra en la figuras 1. El proceso de síntesis se controlado con un baño termostático para evitar la evaporación del disolvente a una temperatura de 4 °C. Los polvos nanométricos se lavaron con agua bidestilada varias veces y con éter dietílico con el fin de eliminar componentes orgánicos remanentes y se colocaron dentro de una estufa a 80 °C por 12 horas. Siguiendo el mismo procedimiento se preparó Pd al 40% en peso soportado en carbón Vulcan® XC-72 con una área superficial de  $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , este tipo de carbón se ha utilizado extensivamente para el soporte de materiales electrocatalíticos en la fabricación de electrodos de celda de combustible.



**Figura 1.** Foto de microondas modificado para la síntesis de materiales nanométricos.

## “Energías Renovables”



La imagen de la topográfica de las partículas de paladio de microscopía de fuerza atómica, MFA, se obtuvo con un equipo JEOL mod. JSPM-4210, con una frecuencia de resonancia a 150 kHz y un punta de silicio Ultra-Sharp mod. NSC 12. El espectro de difracción de rayos X fue medido con una radiación de Cu-K $\alpha$  y un difractómetro Siemens (D5000), cubriendo los ángulos  $2\theta$  de Bragg en un intervalo de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ .

En la caracterización electroquímica se prepararon tintas de Pd y Pd/C al 40% en peso. Se peso 1 mg de estos catalizadores y se le adiciono 8  $\mu$ l de Nafion® liquido al 5 % en peso, 100  $\mu$ l de 2-propanol y llevado a un baño ultrasónico por 15 minutos hasta que las nanopartículas se dispersaron en la solución y formaron un tinta. Se colocó 5  $\mu$ l de tinta en la superficie de un disco de grafito pirolítico de alta pureza con área de 0.196 cm<sup>2</sup>. Para el estudio electroquímico se utilizó una celda de vidrio pyrex de tres entradas, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de sulfato mercurioso Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Hg(0.5 M) y una malla de platino como contraelectrodo. Antes de las mediciones la solución electrolítica, se desoxigeno durante 20 minutos con nitrógeno a temperatura ambiente. Se utilizó un potenciostato marca EG&G Princeton Applied Research (PARC Mod. 273A).

La preparación del ensamble se hizo utilizando como ánodo un difusor con tela de carbón impregnada de platino (E-Tek). En el cátodo se preparo y depositó con aerógrafo una tinta de 0.4 mg cm<sup>-2</sup> de Pd/C.

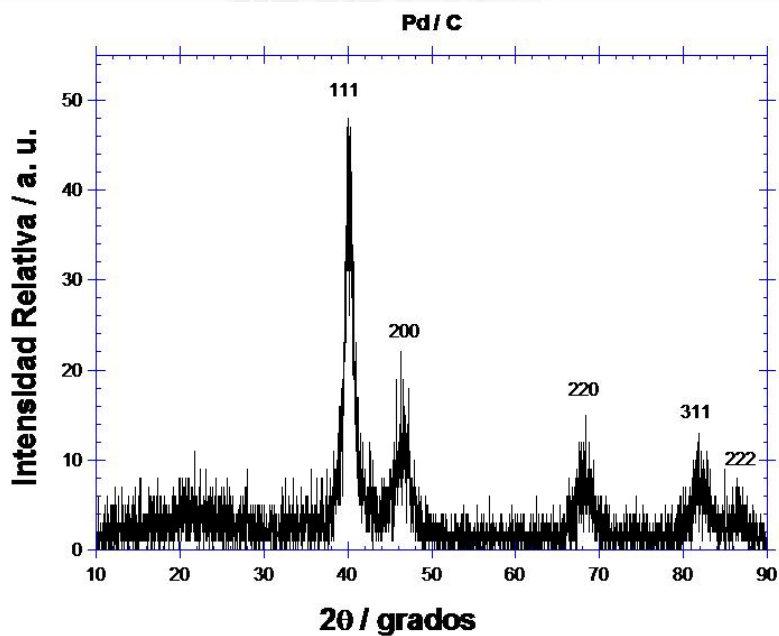
Los difusores de tela de carbón se ensamblaron a una membrana Nafion® 115 a una presión de 100 kg cm<sup>-2</sup> a una temperatura de 130 °C durante 1.5 min. El ensamble fue caracterizado en un modulo de prueba de celdas de combustible (ElectroChem), utilizando un flujo de hidrógeno de 250 cm<sup>3</sup>/min y un flujo de oxígeno de 500 cm<sup>3</sup>/min, a diferentes temperaturas y a una presión de 30 psia para el hidrógeno y el oxígeno.

### 3.- Resultados y discusiones

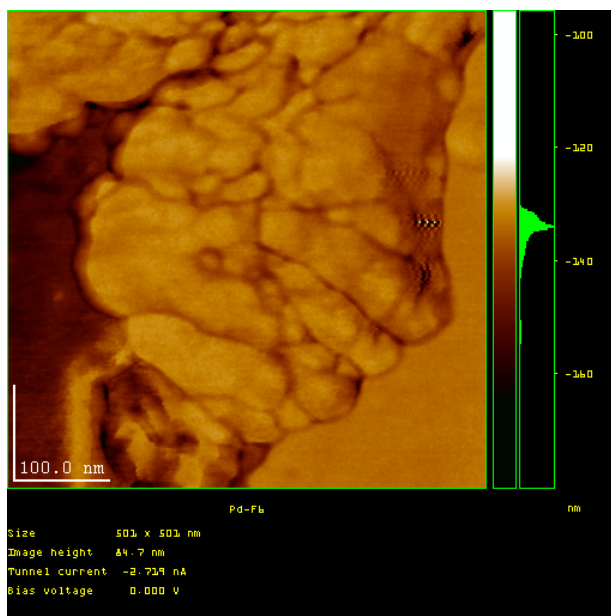
La figura 2 muestra un patrón de la difracción de rayo X de las partículas de paladio nanométrico soportado en carbón, se Observan 5 picos de difracción a  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 83^\circ$  y  $87^\circ$ , estos picos corresponden a los patrones de difracción de una celda unitaria cúbica centrada en las caras del paladio cristalográfico. El ancho de los picos sugiere la presencia de partículas nanocristalinas.

En la figura 3 se muestra una imagen de fuerza atómica de partículas de paladio donde se observan aglomerados de partículas del orden de 400 nm, las cuales están formadas por partículas de tamaño nanométrico comprendida de 10-40 nm.

“Energías Renovables”



*Figura 2. Patrón de DRX, de Pd/C de tamaño nanométrico, sintetizado en etilenglicol con microondas.*

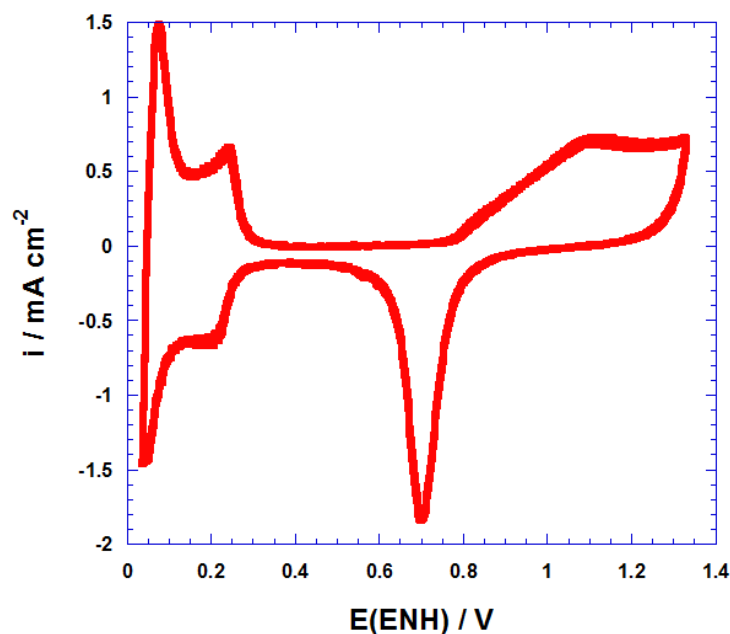


*Figura 3. Imagen de microscopia de fuerza atómica de partículas de paladio nanométrico.*

## “Energías Renovables”



En la figura 4 se presenta un gráfico de voltametría cíclica de partículas de Pd/C sintetizadas por microondas, se observan picos asociados con adsorción/desorción del hidrógeno en la región de 0.1- 0.35 ENH/V. Estos procesos son característicos en los metales nobles.



**Figura 4.** Gráfico de voltametría cíclica de un electrodo de paladio 0.19 cm<sup>2</sup>, en 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con nitrógeno, velocidad e barrido 50 mV s<sup>-1</sup>.

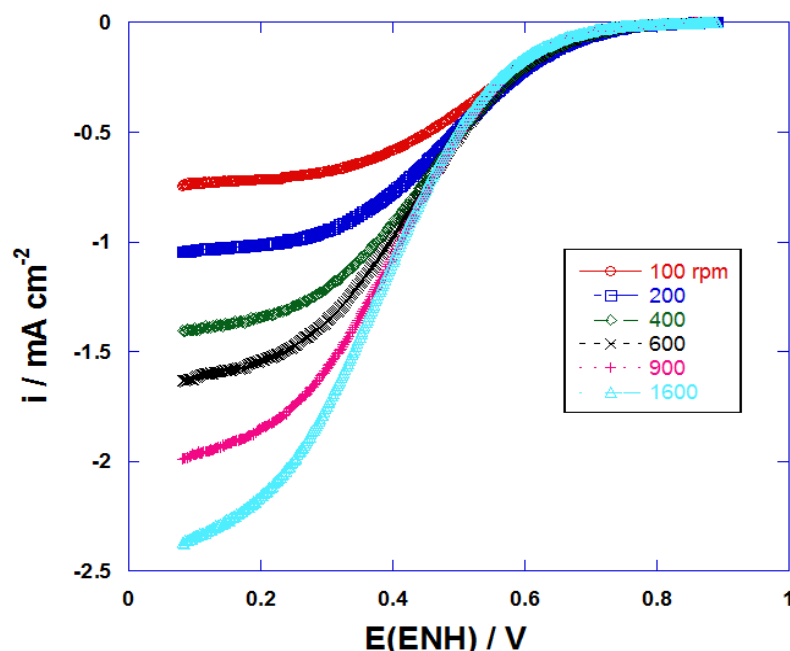
La figura 5 muestra curvas de densidad de corriente-potencial de RRO en 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a la temperatura ambiente con un electrodo de disco rotatorio, EDR, conteniendo partículas de Pd/C y soportadas en un carbón vítreo. En la figura se observan tres zonas, una a bajos sobrepotenciales entre 0.880 y 0.60 V/ENH, que corresponde a transporte de carga y es en esta zona donde la reacción es más lenta y es la que determina proceso global de la reacción. Una segunda zona, a altos sobrepotenciales, entre 0.40 y 0.10 V/ENH, se observa una variación de la densidad de corriente con la velocidad de rotación. En esta zona la transferencia de electrones es la etapa más rápida y el proceso está controlado por el transporte de masa debido a que el oxígeno llega más rápido a la superficie del electrodo. Un proceso con control mixto se observa entre 0.40 y 0.60V/ENH.

El potencial de equilibrio experimental del Pd/C en 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es de 0.84 E(ENH)/ V a temperatura ambiente, estos valores se encuentran lejos con los valores reportado para el platino 1.226 V a 25 °C.

## “Energías Renovables”



En resultados preliminares estos materiales presentan una transferencia multielectrónica ( $n = 4e^-$ ), de la reacción de reducción del oxígeno y por lo tanto favoreciendo la reacción global:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ .



**Figura 5.** Curvas de polarización en estado estacionario, a diferentes velocidades de rotación, para la reacción de reducción de oxígeno en  $0.5M H_2SO_4$  con Pd/C disperso en membrana Nafion® y recubierto en un electrodo de carbón vítreo. Velocidad de barrido de  $5 mV s^{-1}$ .

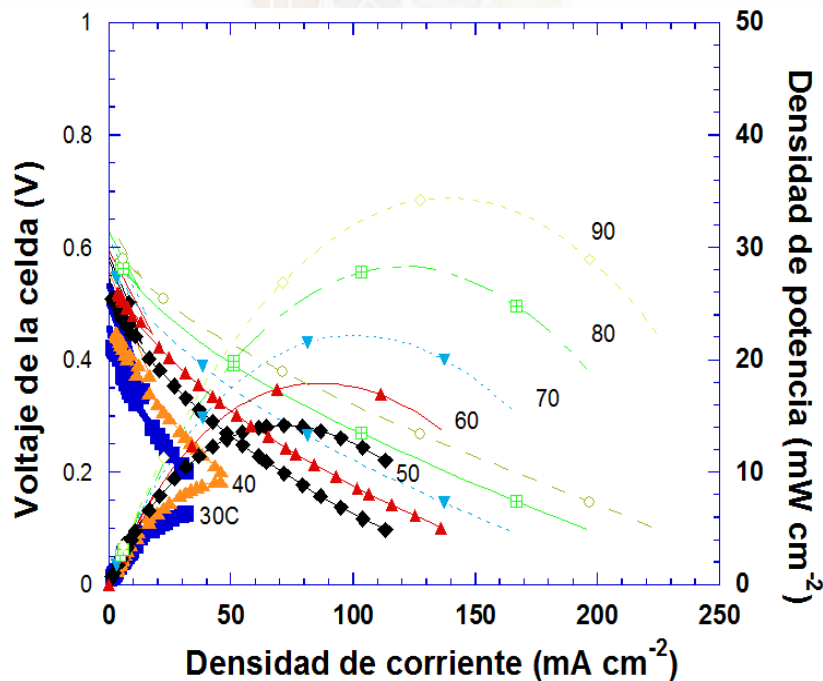
La figura 6 muestra las respuestas de densidades de corriente *versus* el potencial de la celda de combustible. El ánodo se preparó con un área de  $5 cm^2$  con platino soportado en difusor de tela de carbón y el cátodo con Pd/C nanométrico soportado en difusor de tela de carbón. La celda se caracterizó con hidrógeno puro como combustible y oxígeno puro como agente oxidante.

Las caracterizaciones se obtuvieron a diferentes temperaturas. Los gases entraron a la celda previamente humedecidos, el potencial a circuito abierto observado en la celda fue cercano a  $0.950 V$ .

A  $80 ^\circ C$  se obtuvieron desempeños de  $0.028 W/cm^2$  a  $0.130 A/cm^2$  y  $0.225 V$ . Las curvas de desempeño de la celda es baja en comparación a trabajos reportados que utilizan platino nanométrico en ambos electrodos y condiciones de trabajo.



“Energías Renovables”



**Figura 6.** Desempeño del potencial de la celda y densidad de potencia versus densidad de corriente de una monocelda de combustible, utilizando Pd/C soportado en membrana Nafion® 112 en el lado del cátodo. Se utilizó  $H_2$  y  $O_2$  de alta pureza como gases reactivos. Las temperaturas de operación se hicieron de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80 °C.

#### 4.- Conclusiones

La técnica de reducción del  $PdCl_2$  asistida por microondas, ha conducido a la formación de partículas de paladio de tamaño nanométrico. Estas partículas soportadas en carbón y mezcladas con Nafion® líquido, presentan una aceptable actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno en 0.5M  $H_2SO_4$ . Sin embargo, los resultados obtenidos en una monoceldas de combustible, con ensambles preparados utilizando platino como ánodos y las partículas de paladio como cátodo, presentan un bajo desempeño con una potencia de 28  $mW/cm^2$  a 80 °C, operando con hidrógeno y oxígeno puro.

#### 5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de ICYTDF al proyecto OCF-OSF.

# X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno

## “Energías Renovables”



### 6.- Referencias

1. [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)
2. Garry Glaspell, Lindsay Fuoco, and M. Samy El-Shal, *Phys. Chem. B*, **109**(2005)17350.
3. J.J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa and O. Solorza-feria, *J. Power Sources*, **172**(2007)229.
4. R.G. González-Huerta, R. Gonzalez-Cruz, S. Citalán-Cigarroa, C. Montero-Ocampo and O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **8** (2005) 15.
5. Riki Harpeness and Aharon Gedanken, *Langmuir*, **20**(2004)3431.
6. Jian-Hui Ye and Peter Fedriw, *Electrochim. Acta*, **41**(1996)221.
7. <http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/pd/pd.asp>
8. J.S. Bett, h.R. Kunz, A. J. Aldykiewics Jr. J. M. Fenton, W.F. Baily and D.V. McGrath, *Electrochim. Acta*, **43**(1998)3645.
9. Parisa Nekooi and Mohammad K. Amini, *Electrochim. Acta*, **55**(2010)3286.
10. G. Liu, H. Zhang, J. Hu, *Electrochem. Comm.*, **9**(2007)2643.