

EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE PdCo/MWCNT COMO ANODO EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE MICROFUIDOS DE ACIDO FORMICO

D. Morales-Acosta¹, L. Alvarez-Contreras², Luis A. Godinez¹, L.G. Arriaga¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México

E-mail: dmorales@cideteq.mx

Tel: (52)-442-211-6069

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

RESUMEN

Las celdas de combustible basadas en microfluidos han atraído el interés para su aplicación en la generación de energía en dispositivos portátiles, estos sistemas son capaces de operar sin necesidad de una barrera física (membrana) entre ellos, permitiendo así una disminución tamaño y costo. En este tipo de sistemas el combustible y oxidante son introducidos en un mismo canal de flujo y a través de la interface (liquido-liquido) generada entre ellos se lleva a cabo el intercambio protónico. Particularmente el ácido fórmico posee una densidad de energía comparable con el metanol y su mecanismo de oxidación puede ocurrir vía directa hasta CO₂. En este trabajo se presenta la evaluación de catalizadores soportados en nanotubos de carbón sintetizados por el método de impregnación (Pd/MWCTN y Pd_xCo_y/MWCNT) como ánodo en una celda de combustible de microfluidos en presencia de diferentes concentraciones de ácido fórmico y oxígeno disuelto. Los catalizadores fueron evaluados mediante curvas de polarización y de potencia y su desempeño fue comparado con catalizadores comerciales.

1. Introducción

Las microceldas o celdas de combustible de microfluidos son de interés para la generación de energía en dispositivos portátiles (celulares, PDAs, etc) o en aplicaciones militares. Este tipo de sistemas deben ser capaces de generar potencias de salida en el rango de 1-50 W, y su diseño de permitir una disminución en peso y tamaño. Las celdas de combustible de microfluidos son dispositivos que operan sin necesidad de una barrera física para separar ánodo y cátodo [1-2]. El combustible y el oxidante son introducidos a la celda en un mismo canal de flujo bajo un régimen laminar, la interface líquido generada entre ellos actúa como una membrana virtual a través de la cual se lleva a cabo el transporte protónico. Diversas configuraciones de canales han sido propuestas para ser usadas en este tipo de sistemas tales como, configuración en T, configuración en Y o configuración en F [3-5].

Una de las consideraciones más importantes que deben ser tomadas en cuenta son los catalizadores anódico y catódico, los cuales deberán ser capaces de llevar a cabo las reacciones de oxidación o reducción de manera eficiente. Pd-black, Pd sin soportar y Pd soportado en vulcan han sido empleados como ánodo para la oxidación de ácido fórmico en celdas de combustible de ácido fórmico mostrando gran actividad catalítica, disminuyendo la formación de CO como intermediario y permitiendo que la oxidación ocurra preferencialmente vía directa mediante la generación de CO_2 : $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (1.45 V) [6-8]. Recientemente el uso de Pd/MWCNTs como catalizador para la oxidación de ácido fórmico en una celda de combustible de microfluidos fue reportado [9], obteniendo mayores densidades de potencia empleando cincuenta por ciento menos de catalizador que las obtenidas usando Pd/Vulcan comercia. Sin embargo una de las limitantes en la aplicación de Pd como catalizadores anódico es su deactivación e inestabilidad, atribuida principalmente a la adsorción de intermediarios. En ese sentido una de las aproximaciones en la búsqueda para disminuir este efecto es el desarrollo de catalizadores con nula o baja adsorción de intermediarios producidos durante la oxidación de ácido fórmico. Aleaciones de Pd con metales tales como Au [10], Pt [11] o Ir [12] han mostrado un incremento en la actividad catalítica. Metales no-nobles tales como Sn [13-14], Pb [15] y Co [16-18] también han sido estudiados como promotores para la electro-oxidación de ácido fórmico. Particularmente $\text{Pd}_{60}\text{Co}_{40}$ mostro una mayor actividad catalítica así como una disminución en el potencial de oxidación ácido fórmico [18], sin embargo su estabilidad y evaluación como ánodo en una celda de combustible han continua en investigación. En este

trabajo se presenta la evaluación de catalizadores soportados en nanotubos de carbón sintetizados por el método de impregnación (Pd/MWCTN y PdCo/MWCNT) como ánodo en una celda de combustible de microfluidos en presencia de ácido fórmico 0.5 M y oxígeno disuelto y su desempeño fue evaluado mediante curvas de polarización y de potencia.

2. Condiciones experimentales

2.1. Síntesis de catalizadores

PdCo fueron sintetizados a partir de precursores metálicos y soportado sobre nanotubos de carbón de multi-pared (MWCNT) mediante impregnación. Los MWCNT funcionalizados previamente mediante un procedimiento previamente reportado [18], y posteriormente dispersados en 100 ml de agua deionizada en un baño ultrasónico de alta frecuencia durante 30 min, seguido de la adición de la mezcla de las sales precursoras $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ (Stream Chemicals, 99%) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98%) en cantidades necesarias para obtener una relación atómica de 0.6: 0.4. La mezcla resultante se mantuvo en agitación constante durante 15 min antes de adicionar el agente reductor (NaBH_4 (Sigma-Aldrich, 98.5%)). La solución final fue filtrada, lavada y secada a 60° C durante 12 horas. Posteriormente el catalizador obtenido sometido a un tratamiento térmico a 350° C en atmósfera de H_2 -Ar (10-90%) con una rampa de calentamiento de 5° C min⁻¹ durante una hora. Pd-MWCNT también fue sintetizado siguiendo el procedimiento anterior. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico y su composición fue determinada por EDS.

2.2. Evaluación de PdCo en celda de combustible de microfluidos

La celda de combustible de microfluidos de ácido fórmico (μFAFC) utilizada en este estudio fue construida mediante un procedimiento reportado en literatura [19]. La celda de combustible está basada en una configuración en Y, cuyas dimensiones son 1 mm de ancho de cada canal por un 1 mm de alto y 45 mm de largo. Los colectores de corriente fueron construidos a partir de tintas catalíticas de Vulcan-XC72. El área de los electrodos fue de 0.45 cm². Los catalizadores anódico y catódico fueron depositados sobre los electrodos mediante la técnica de spray a partir de una mezcla de catalizador-álcohol-nafion. La mezcla que contenía el catalizador anódico fue

depositada por spray en una de las paredes del canal, mientras que para el cátodo se siguió el mismo procedimiento. Se construyeron dos configuraciones de celda con diferente catalizador anódico, la primera basada en PdCo y otra basada en Pd con cargas de 0.93 y 0.6 mg cm⁻², respectivamente. En ambas configuraciones Pt Vulcan (E-Tek) fue depositado como cátodo manteniendo la misma carga, 0.7 mg cm⁻².

La evaluación del desempeño de PdCo como ánodo se llevó a cabo empleando diferentes concentraciones de combustible (HCOOH, Fermont, 88%), 0.1 y 0.5 M. Como oxidante se utilizó oxígeno disuelto en H₂SO₄ 0.5 M (J. T. Baker, 97.9%) cuya concentración fue incrementada mediante el uso de una torre de absorción [19]. El flujo alimenta al sistema que contenía la mezcla del oxidante O₂-H₂SO₄ fue de 1.2 ml/min mientras que para la mezcla del combustible HCOOH- H₂SO₄ 0.1 ml/min, estas condiciones fueron mantenidas en todos los experimentos. Estas velocidades de flujo corresponden a un numero Reynolds de 0.1, asegurando un régimen laminar en todo el sistema. La concentración de ácido fue variada (0.1 y 0.5 M) y la velocidad y presión de los flujos fueron reguladas mediante una bomba (Masterflex Cole-Palmer Mod- 7553-70). Las mediciones de corriente y voltaje se llevaron a cabo a temperatura ambiente (≈ 25 °C) en un Potenciostato/Galvanostato (Autolab PGSTAT30). La Figura 1 muestra un diagrama del montaje experimental utilizado. Las mediciones obtenidas no fueron ajustadas por caída óhmica. Las curvas de polarización para cada uno de los electrodos fueron obtenidas usando un electrodo de referencia Ag/AgCl.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para PdCo/MWCNT y Pd/MWCNT. Para ambos catalizadores se los patrones de difracción indican la formación de una sola fase de Pd. El pico localizado en 2θ alrededor de 26 es debido a la estructura hexagonal del carbón. Los picos restantes localizados alrededor de 40, 47 y 68 son debidos a las reflexiones de Pd (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), los cuales representan la estructura típica de Pd cristalino cubica centrada en la caras. Las reflexiones de PdCo son desplazadas a mayores ángulos comparadas con las obtenidas para Pd, este corrimiento confirma la substitución de átomos de Co por Pd en la red (grado de aleación).

Los parámetros de red así como el tamaño de cristal fueron estimados a partir de los datos obtenidos para la difracción (2 2 0) empleando la ecuación de Scherrer equation [20],

$$L = 0.9 \lambda / B_{2\theta} \cos \theta_B$$

Donde L es el tamaño promedio de cristal, λ es la longitud de los rayos X para la radiación Cu K α (1.5406 Å), $B_{2\theta}$ es la altura media del pico y θ_B es el ángulo correspondiente al pico máximo.

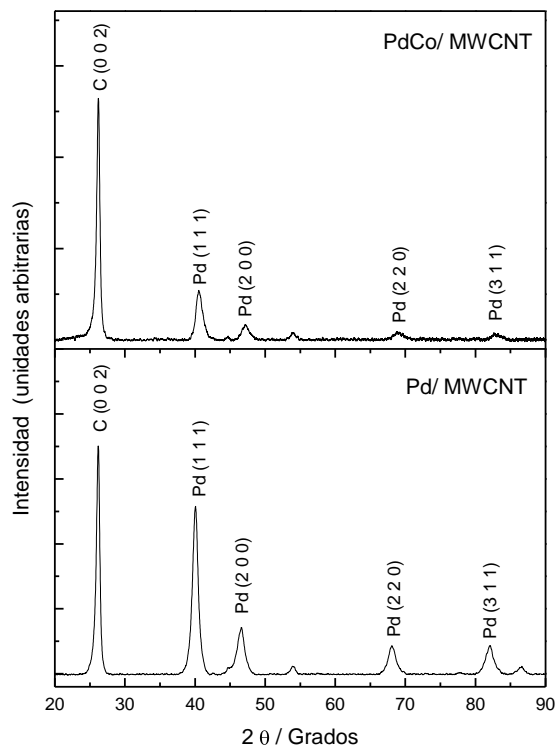


Figure 1. Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores PdCo/MWCNT y Pd/MWCNT.

Tabla 1. Propiedades de PdCo y Pd determinadas a partir de XRD.

Catalizador	Parámetro de	Tamaño de	Composición (% wt)	
	red (nm)	cristal (nm)	Pd	Co
Pd/MWCNT	3.889	13.02	30	
PdCo/MWCNT	3.855	6.45	21	3

El tamaño de cristal obtenido para PdCo fue menor respecto al calculado para Pd, estos y otros parámetros son reportados en la tabla 1. De acuerdo con los parámetros de red, la adición de Co en la red de Pd disminuye los parámetros de red en PdCo (3.855) reflejado por un desplazamiento de los picos de Pd hacia mayores valores comparado con Pd (3.889 nm).

3.2 Desempeño de PdCo como ánodo en una celda de combustible de micro fluidos de ácido fórmico.

Las curvas de polarización y potencia para ambas configuraciones de celda son mostradas en la figura 3. Las curvas de descarga fueron obtenidas empleando como combustible HCOOH 0.5 M de HCOOH en H₂SO₄ y oxígeno saturado en H₂SO₄ 0.5 M como oxidante. Durante la evaluación los flujos de combustible y oxidante se mantuvieron a 0.43 mL min⁻¹ y 0.06 mL min⁻¹, manteniendo una relación de flujo de oxidante: combustible de 1:7.

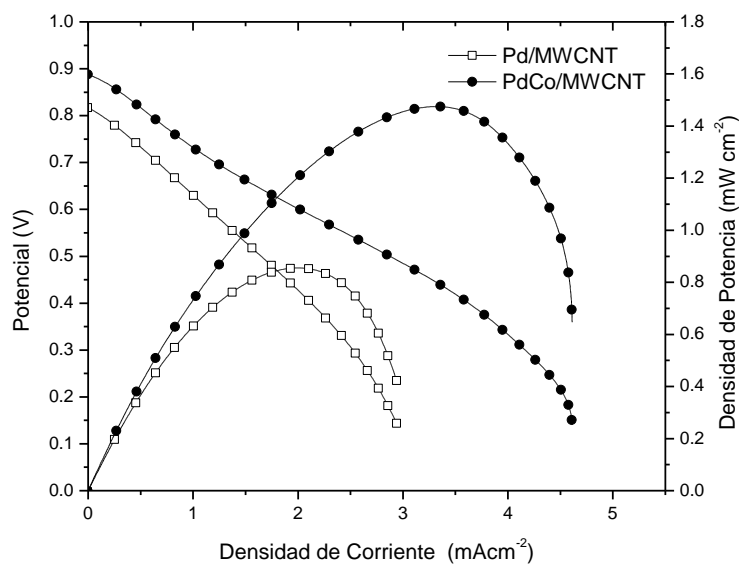


Figura 3. Curvas de polarización y de densidad de potencia para una μ -FAFC con PdCo/MWCNTs y Pd como ánodo operando con 0.5M HCOOH-H₂SO₄/ O₂-H₂SO₄ y un flujo de 0.485 ml min⁻¹.

Las curvas de descarga obtenidas para ambos sistemas presentan un comportamiento típico para una celda de combustible donde las regiones limitadas cinéticamente, óhmica y por transporte de

masa son observadas. El potencial de celda alcanzado cuando PdCo fue evaluado como ánodo fue mayor respecto al obtenido cuando Pd fue empleado (0.89 vs 0.82). Respecto a la densidad de corriente es posible observar un incremento en la zona de activación donde los valores de potencial son mayores a bajas corriente lo cual podría ser atribuido al ánodo (PdCo posee una mejor actividad catalítica hacia la oxidación de ácido fórmico. Aun cuando la densidad de corriente de la configuración con PdCo es mayor (4.6 vs 2.9 mA cm⁻²) ambos sistemas se ven limitados por una cinética lenta (ánodo - cátodo).

Tabla 2. Densidades de corriente y potencia obtenidas en μ FAFC empleando como ánodo PdCo y Pd.

Catalizador	E_{max} (V)	J_{max} (mAcm⁻²)	W_{max} (mWcm⁻²)
Pd/MWCNT	0.82	2.9	0.85
PdCo/MWCNT	0.89	4.6	1.5

Con el objetivo de determinar los factores que están involucrados en el desempeño, incorporamos un electrodo de referencia de Ag/AgCl en ambos sistemas. El uso de un electrodo de referencia nos separa el análisis de las reacciones y evaluar el desempeño de ambos electrodos (ánodo y cátodo) involucrados en el desempeño total del sistema. De acuerdo a las curvas de polarización obtenidas para ánodo y cátodo puede apreciarse que el ánodo sufre mayores pérdidas por polarización que el cátodo (figura 4). El comportamiento de Pt (cátodo) es muy similar en ambos sistemas, mientras que en el caso del ánodo PdCo muestra una disminución en el valor del potencial así como en la corriente de oxidación respecto a Pd. El desempeño a mayores concentraciones de combustible (no mostradas) el desempeño del sistema no incrementa significativamente, lo cual podría ser atribuido a una baja concentración del oxidante o baja difusión de los reactantes hacia la superficie del electrodo debido al incremento en el espesor de la capa de difusión formada entre ambas interfaces.

Aun cuando la electrooxidación de ácido fórmico ocurre preferencialmente vía directa, existen algunos intermediarios generados durante este proceso que pueden bloquear la superficie del electrodo. Además de una mayor área superficial o más sitios catalíticos activos (debido a la disminución en el tamaño de partícula), la incorporación de Cobalto puede ayudar a disminuir los efectos de envenenamiento producidos por algunos intermediarios mejora su estabilidad

catalítica. De acuerdo con los resultados obtenidos nosotros atribuimos el mejoramiento en el desempeño de una celda de combustible de microfluidos de ácido fórmico empleando PdCo como ánodo a diversos factores. El primero debido a que la incorporación de Co en la red de Pd promueve una disminución en el tamaño de partícula y un incremento en su área superficial. El otro factor es atribuido a cambios en la energía de enlace de Pd (por la incorporación de Co) podrían provocar cambios en la energía de absorción de intermediarios (formato, CO) facilitando así la oxidación de ácido fórmico.

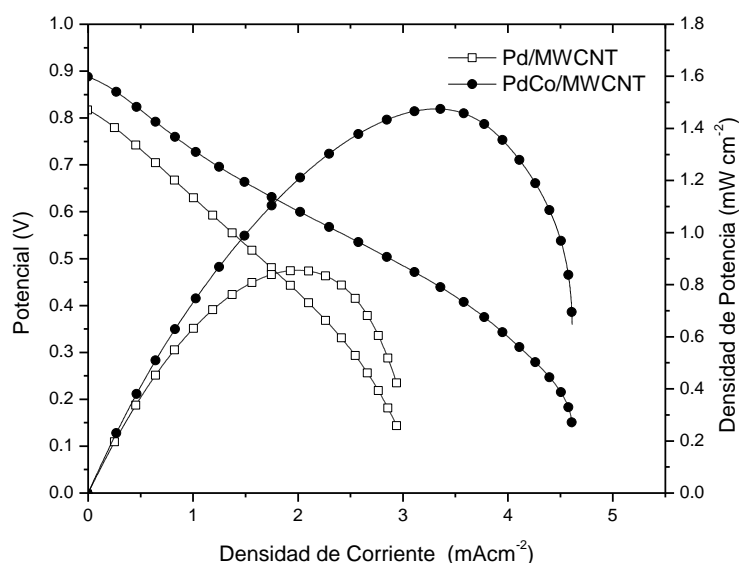


Figure 4. Curvas de polarización para ánodo y cátodo en una μ -FAFC con PdCo/MWCNTs y Pd como ánodo operando con 0.5M $\text{HCOOH-H}_2\text{SO}_4/\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ y un flujo de $0.485 \text{ ml min}^{-1}$.

4. Conclusiones

El presente trabajo se enfocó en la evaluación del desempeño de PdCo/MWCNT como ánodo en una celda de combustible de ácido fórmico de microfluidos. El desempeño del sistema fue evaluado en 0.5 M diferentes concentraciones de ácido fórmico y comparado con Pd/MWCNT. Los resultados mostraron que las densidades de corriente para PdCo/MWCNT son mayores (4.6 mAcm^{-2} a 0.5 M) comparadas con Pd/MWCNT (2.9 mAcm^{-2} at 0.5 M). La densidad de potencia obtenida fue aproximadamente 1.5 mW cm^{-2} para la celda que contenía PdCo/MWCNT, mientras que para Pd/MWCNT fue de tan solo 0.85 mW cm^{-2} . De acuerdo al desempeño

obtenido PdCo/MWCNT podría ser considerado para ser empleado como ánodo en una celda de combustible de microfluidos de ácido fórmico.

5. Agradecimientos

D. Morales-Acosta y L. G. Arriaga agradecen a CONACyT por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CHIH-2009-C02-127461.

6. Referencias

- [1] E.R. Choban, J.S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski, P.J.A. Kenis, *Electrochimica Acta*, 50, 5390 (2005).
- [2] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, *J. Power Sources*, 186, 353 (2009)].
- [3] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* 2nd Edition, John Wiley (2003).
- [4] R.S. Jayashree, L. Gancs, E.R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L.J. Markoski, P.J.A. Kenis, *J. American Chem. Society*, 127 (48) 16758 (2005).
- [5] E. Kjeang, B.T. Proctor, A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, *Electrochimica Acta*, 52, 4942 (2007).
- [6] S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R.I. Masel, *Fuel Cells* 4, 337 (2004).
- [7] M. Baldauf, D.M. Kolb, *J. Phys. Chem.* 100 11375. Q3 194 (1996).
- [8] M. Tian, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 581 176. 195 (2005).
- [9] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., Luis A. Godinez, L.G. Arriaga, *J Power Sources* 195 (2010) 1862–1865].
- [10] He QG, Chen W, Mukerjee S et al (2009) *J Power Sources* 187:298.
- [11] Liu B, Li HY, Die L et al (2009) *J Power Sources* 186:62.
- [12] Wang X, Tang Y, Gao Y et al (2008) *J Power Sources* 175:784.
- [13] He QG, Chen W, Mukerjee S et al (2009) *J Power Sources* 187:298
- [14] Zhang ZH, Ge JJ, Ma LA et al (2009) *Fuel Cells* 9:114.
- [15] Yu XW, Pickup PG (2009) *J Power Sources* 192:279.
- [16] Wang XM, Xia YY (2008) *Electrochem Commun* 10:1644.
- [17] Jung CH, Sanchez-Sanchez CM, Lin CL et al (2009) *Anal Chem* 81:7003.

- [18] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, Luis A. Godinez, H.G. Rodríguez, L. Álvarez-Contreras, L.G. Arriaga, *J Power Sources* 195 (2010) 461–465.
- [19] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., Luis A. Godinez, L.G. Arriaga, *J Power Sources* 195 (2010) 1862–1865].
- [20] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1996.