

NANOPARTÍCULAS DE Pd Y Pd-Co COMO ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCION DE REDUCCION DE OXIGENO (RRO)

Adarely Velasco Martínez^{1*}, Mirella Gutiérrez Arzaluz¹, Miguel Torres Rodríguez¹, Paz del Ángel Vicente², Omar Solorza Feria³

¹ UAM-Azc., Dpto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa. C.P. 02200

² Instituto Mexicano del Petróleo, eje Central Lázaro Cárdenas 152, C.P. 07730

³ Cinvestav-IPN. Depto de Química. Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360

*Tel (0155)53189570, Fax (0155)53189000, Ext. 2088, adarely_velasco_@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas de Paladio (Pd) y Paladio-Cobalto (Pd-Co), con un tamaño de entre 5-12 nm, para su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura como electrodos en la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO). Las nanopartículas de Pd y Pd-Co fueron preparadas por el método de reducción química de un complejo formado por $\text{PdCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como sales precursoras y polivinilpirrolidina (PVP) como agente acomplejante. Las nanopartículas fueron soportadas en carbón Vulcan XC-72 utilizando del método de impregnación.

Los materiales obtenidos Pd/C y Pd-Co/C fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Los resultados de DRX y MET mostraron nanopartículas bimetalicas con una distribución homogénea sobre el carbón con un tamaño entre un rango de 5-12 nm, además de algunos aglomerados de partículas de tamaño nanométrico, identificando los planos cristalográficos (111) y (200) de la estructura nanocristalina fcc correspondiente a la formación del Pd debido a que se encuentra en mayor proporción. La actividad electrocatalítica para la RRO de los materiales sintetizados fue evaluada mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Electrodo de Disco Rotatorio en la RRO. Los resultados muestran que los materiales estudiados son activos hacia la RRO con un mecanismo que involucra la transferencia de 4 electrones, lo cual corresponde a la formación de H_2O .

1.- Introducción

Actualmente, la mayor parte de la energía generada en el mundo proviene de la combustión de combustibles fósiles, sin embargo uno de los inconvenientes de su uso son las emisiones de contaminantes y de gases de efecto invernadero, principalmente el bióxido de carbono (CO_2), pero lo que es más importante es que ellos son recursos no renovables. Debido a lo anterior, han surgido como una alternativa una nueva tecnología, denominada "celda de combustible". Las celdas de combustible tipo PEM representan una fuente sustentable para la generación de energía; sin embargo, existen varias limitaciones inherentes a la cinética de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), ocasionando que la reacción sea por lo menos tres órdenes de magnitud más lenta que la Reacción de Oxidación del Hidrógeno (ROH). Debido a lo anterior, es necesario desarrollar nuevas técnicas de síntesis de electrocatalizadores catódicos con alta actividad catalítica, selectividad y estabilidad.

El electrocatalizador más factible que se ha empleado en el uso de las celdas de combustible es a base de nanopartículas de platino (Pt) [1-3]. No obstante a ello, el Pt es considerado uno de los componentes con un alto costo para la utilización de la celda, con una gran sensibilidad a la presencia de CO. Recientemente, se ha investigado en la exploración de catalizadores de bajo costo que tengan la capacidad de catalizar de forma selectiva la RRO, siendo objeto de estudio aleaciones de nanopartículas a base de Pd como electrocatalizadores, debido a que el Pd es más abundante y de menor costo en comparación con el Pt, además de presentar una actividad catalítica considerable para la RRO en electrolito ácido [4-14]. Fernández y colaboradores [15], interpretan el incremento de la actividad en una aleación a través de un modelo termodinámico; reportando la facilidad en la disociación del O_2 por la incorporación de metales activos como el Co a catalizadores a base de Pd.

En este sentido, éste trabajo está enfocado en sintetizar nanopartículas de Pd y Pd-Co como electrocatalizadores para la RRO mejorando sus propiedades cinéticas a través de un efecto de sinergia en la incorporación del segundo metal y evaluar su actividad electrocatalítica para su posible aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

2.- Condiciones experimentales

La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo siguiendo la metodología experimental reportada en la literatura [16-19] con algunas modificaciones. Una solución de H_2PdCl_4 fue preparada por la adición de 0.2083g PdCl_2 (1.174×10^{-3} mol) y 1.5 ml de HCl 0.2 M, posteriormente se adicionó a una solución que contenía 2.59g de Polivinilpirrolidona (PVP) (23.84 mol, $M_w=55,000$), (relación molar PVP:Pd = 20) y 50 ml de H_2O desionizada, El pH se ajustó a un pH básico (pH=8) con una solución 0.5 M NH_4OH (EM Science, 30%) adicionando gota a gota a la solución anterior. Enseguida se adicionó una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5/15 ml) para llevar a cabo la reducción del Pd, ésta mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 3h con agitación vigorosa hasta obtener una dispersión homogénea coloidal de coloración café intenso.

La síntesis de nanopartículas bimetálicas de Pd-Co se llevo a cabo utilizando el “método de co-reducción” [18-20], utilizando $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.1×10^{-6} M) como especie precursora de cobalto. Se utilizó carbón Vulcan XC-72 como soporte de las nanopartículas. El material fue sometido a un tratamiento térmico a 450°C con un flujo de Aire- N_2 y posteriormente de H_2 para activar las nanopartículas.

Los catalizadores sintetizados fueron clasificados de acuerdo a la carga de los metales como se muestra en la *TABLA I*, la cual resume las muestras preparadas, así como su nomenclatura.

TABLA I. Catalizadores de Pd y Pd-Co obtenidos.

Electrocatalizador	% en peso M/C	Muestra
Pd	5 %	Pd/C ₅
		Pd/C ₂₅
Pd-Co	25%	Pd-Co/C ₂₅

La formación de nanopartículas de Pd fue monitoreada por espectroscopía UV-vis (Shimadzu UV-1800). Un difractómetro Siemens D-500 con tubo de Cu (35kV, 25 mA),

fue utilizado para determinar la estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas mediante DRX, en un rango de 3 a 90 grados (2θ) con una velocidad de corrida de $0.04^\circ/\text{s}$. El tamaño y morfología de las nanopartículas fueron caracterizadas mediante un microscopio TITAN 80-300 con cañón de emisión de campo tipo Schottky, a un voltaje de aceleración de 300 kV. Las técnicas de VC y EDR se realizaron en un potenciostato-galvanostato PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo PARSTAT® 2273 acoplado a un software y un controlador de velocidad de rotación del EDR. La RRO fue evaluada a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos consistentes en un electrodo de trabajo (disco de carbón vítreo de 3mm de ϕ , con un área geométrica de 0.0706 cm^2), un contra electrodo (malla de platino) y un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sat})/\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{M})$, $E = 0.68\text{V}$ vs. NHE. Una solución H_2SO_4 0.5M fue utilizada como electrolito. Una película delgada de una solución previamente preparada por la adición de 50 μL 2-Propanol, 5 μL Nafion (5%) y 2 mg de electrocatalizador, fue depositada en la superficie del electrodo de carbón vítreo. Previo a las mediciones tanto de VC como la activación de la superficie del electrodo se burbujeo N_2 para desoxigenar el electrolito, las mediciones fueron realizadas a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Las mediciones electroquímicas de EDR fueron llevadas en un electrolito saturado con O_2 puro durante 20 min hasta alcanzar el máximo valor de potencial de circuito abierto, en un rango de velocidades de rotación de 100 a 2500 rpm, con una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} .

3.- Resultados y discusión

La reducción de Pd^{2+} para formar nanopartículas de Pd^0 fue monitoreado mediante espectroscopía UV-visible, en un rango de 220-600 nm. La Figura 1 muestra los espectros de absorción de soluciones a diferentes tiempos de reducción. La banda de absorción alrededor de 330 nm que presenta la muestra de referencia (Pd solución), es atribuida a la absorción de la especie de Pd^{2+} ; presentando una coloración amarillo pálido, debido a la transición de transferencia de carga de los iones de $[\text{PdCl}_4]^{-2}$ [21-22]. Conforme el tiempo de reducción transcurre, la disminución y consecutivamente la ausencia del pico de absorción es notorio, indicando la reducción de los iones de Pd^{2+} a los 15 minutos.

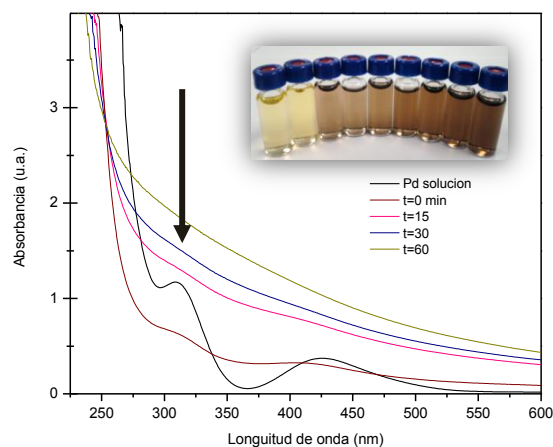


Fig 1 Espectro UV-Visible de la formación de nanopartículas de Pd

Los resultados de los difractogramas correspondientes a los catalizadores monometálicos de Pd/C, y bimetálicos Pd-Co/C con distintos porcentajes en peso de Pd sobre carbón se muestran en la Figura 2, observando los picos característicos de Pd en los ángulos $2\theta = 40$, 47, 67 y 82 grados correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) respectivamente (JCPDS-87-0641), el primer pico alrededor del ángulo $2\theta = 25$ grados es atribuido al plano (002) de la estructura hexagonal del carbón tipo Vulcan XC-72 utilizado como soporte.

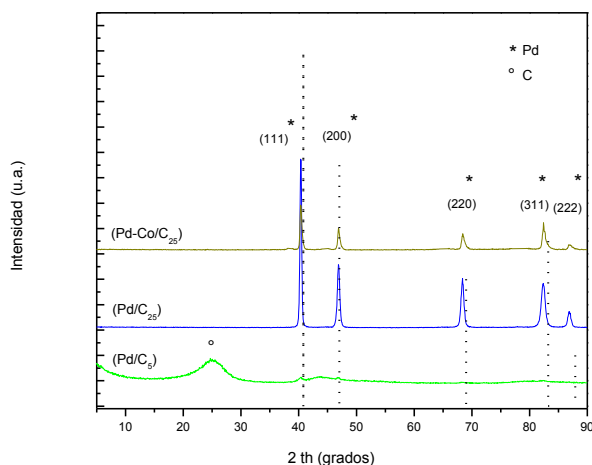


Fig 2 Patrones de DRX de los catalizadores de Pd con distintas cargas de metal

En la Figura 3, se presentan imágenes de MET del catalizador Pd/C₅, se observa un tamaño de partícula homogéneo en el rango nanométrico (3-10 nm), así también se pueden observar planos laminares característicos del soporte (Carbón tipo vulcan XC-72).

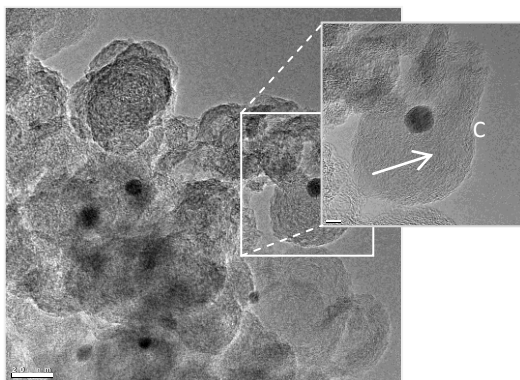


Fig 3 Imágenes de alta resolución con TRF para Pd/C₅

Los resultados del análisis de MET del catalizador Pd-Co/C₂₅ son mostrados en la Figura 4, presentando partículas de tamaño entre un rango de 3-15 nm con una morfología esférica. El análisis de EDX muestra la presencia de ambos metales (Pd y Co), lo que sugiere la formación de una aleación bimetalica de Pd-Co.

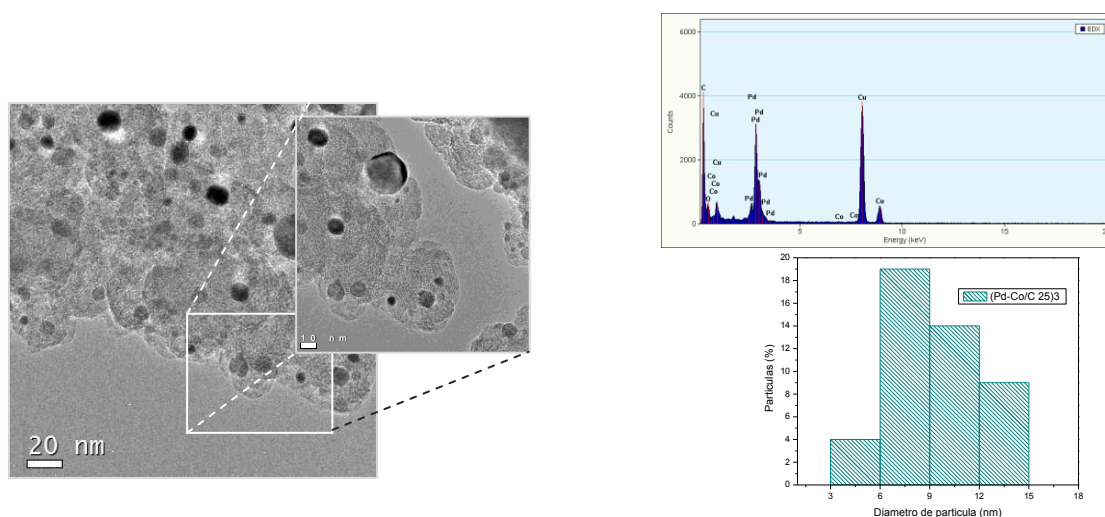


Fig 4 Imágenes de MET del catalizador bimetalico Pd-Co/C₂₅

La Figura 5, muestra los resultados de VC obtenidos para los electrocatalizadores (Pd/C_{25} , $\text{Pd-Co}/\text{C}_{25}$). La señal de reducción ocurre en el mismo potencial para los diferentes materiales, observándose la influencia del Pd como elemento base, las diferencias radican en la densidad de corriente obtenida y el corrimiento de la señal en el potencial lo cual sugiere la influencia de la incorporación del segundo metal. De manera similar se observa la influencia del segundo tratamiento térmico a la muestra bimetalica, presentando una mayor densidad de corriente para $\text{Pd-Co}/\text{C}_{25}$.

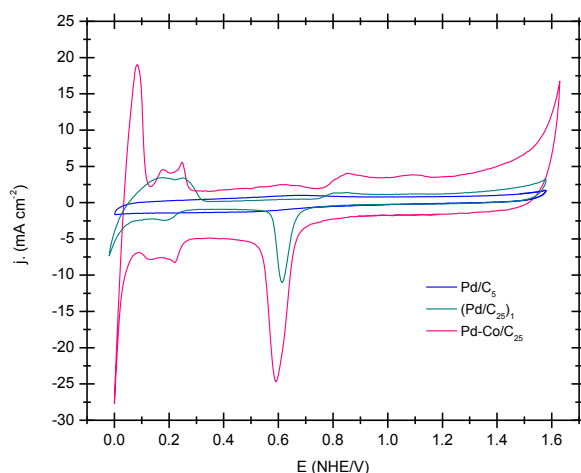


Fig 5 VC de diferentes electrodos de paladio

La dependencia de la reacción catódica como función del potencial y la velocidad de rotación para el electrocatalizador: $\text{Pd-Co}/\text{C}_{25}$ es definida en la Figura 6, conforme se incrementa la velocidad de rotación, aumenta la corriente debido a la difusión de oxígeno a través de la superficie del electrodo. El inserto en la figura, representa el grafico de Koutecky-Levich, observando una linealidad lo que indica que la reacción es de primer orden con respecto al oxígeno molecular. Las pendientes de las líneas experimentales son similares a la teórica infiriendo que corresponde a una transferencia cercana a los 4 electrones. En la superficie del electrodo, la densidad de corriente total j está relacionada con la densidad de corriente cinética j_k y la densidad de corriente límite j_L , obteniendo la ecuación de Koutecky-Levich, básica para la determinación de parámetros cinéticos.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^o} \quad (1)$$

Obteniendo finalmente:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B'\omega^{1/2}} \quad (2)$$

donde $B' = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^o$, 0.2 representa una constante utilizada cuando ω es expresada en rpm, C^o corresponde a la concentración del oxígeno disuelto en el electrolito ($1.10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D el coeficiente de difusión del oxígeno ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), y ν la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Valores experimentales de $15.23 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ para el electrocatalizador Pd-Co/C₂₅ concuerdan con el valor teórico de $10.62 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ calculado para un proceso de 4 electrones indicando que la RRO favorece la cinética de formación de agua.

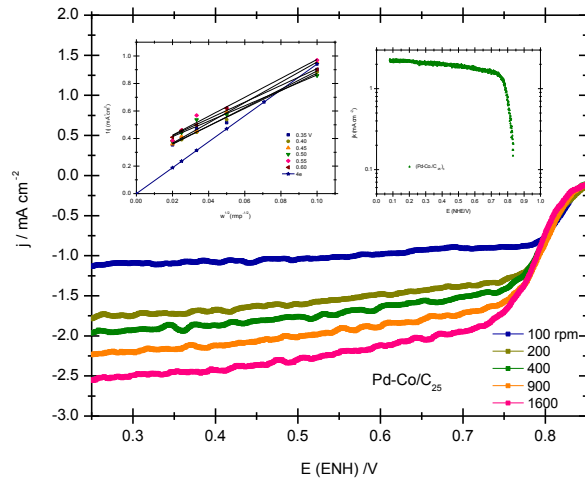


Fig 6 Curvas densidad de corriente-potencial para Pd-Co/C₂₅ en H₂SO₄ 0.5M. Los insertos muestran el grafico de Koutecky-Levitch y el grafico de Tafel.

La Figura 7 muestra el grafico de Tafel corregido para los electrocatalizadores analizados, en un rango de 0.77 a 0.88 NHE/V, los gráficos se obtuvieron corrigiendo los efectos debidos al transporte de masa mediante la ecuación:

$$j_k = \frac{j j_L}{j_L - j} \quad (3)$$

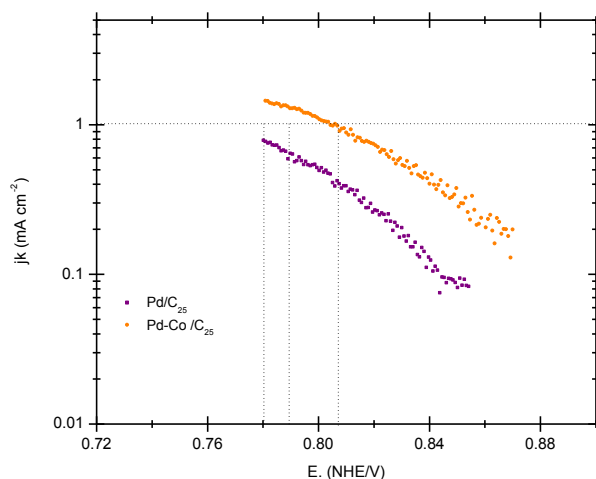


Fig 7 Gráfico de Tafel para la RRO sobre los electrocatalizadores estudiados

En la *TABLA II* se presentan los parámetros cinéticos obtenidos tales como el valor de la pendiente de Tafel b , mediante la expresión $b = -2.3RT / \alpha F$ obteniendo pendientes cercanas a 90 mVdec^{-1} , indicando que la transferencia del primer electrón hacia el oxígeno adsorbido es la etapa determinante de la velocidad de la RRO, los datos obtenidos son congruentes con los datos reportados para catalizadores de Pd y Pd-Co [5,9-11]. valores de α cercanos a 0.5, es común en materiales electrocatalíticos. La densidad de corriente de intercambio I_0 representa una medida del flujo de electrones entre el electrodo y las especies reactantes, valores obtenidos en el orden de $1 \times 10^{-5} \text{ mAcm}^{-2}$, son congruentes con los reportados para electrocatalizadores bimetalicos de Pd-Co [12,23].

TABLA II. Parámetros cinéticos a 25°C

Electrocatalizador	$b/\text{mV dec}^{-1}$	α	$I_0/\text{mA cm}^{-2}$
Pd/C ₂₅	70.2	0.84	3.011×10^{-7}
Pd-Co/C ₂₅	93.6	0.63	2.89×10^{-5}

4.- Conclusiones

Nanopartículas de Pd y Pd-Co utilizando PVP como agente protector fueron sintetizadas satisfactoriamente. La morfología de los materiales sintetizados fue caracterizada por DRX y MET. Mediciones electroquímicas superficiales confirman la formación de una aleación de Pd-Co. Los parámetros cinéticos para la RRO sobre los materiales estudiados indican que la cinética corresponde a una transferencia de 4 electrones, lo cual corresponde a la formación de H_2O ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$). Los valores obtenidos del gráfico de Tafel, ponen de manifiesto la influencia de las características intrínsecas del Pd utilizado como material base del electrocatalizador. Sin embargo en la corriente de intercambio se observa claramente la influencia del Co como segundo metal de transición mejorando la actividad catalítica hacia la RRO, siendo el orden de actividad Pd-Co/C₂₅>Pd/C₂₅.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Mexicano del Petróleo IMP, por las facilidades dadas para la caracterización físico-química y al CINVESTAV-IPN por la evaluación electroquímica.

6.- Referencias

- [1] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources*, 173, 891, (2007).
- [2] V.R. Stamenkovic, B. Simon, M. Arenz, K.J Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nature Materials*, 6, 241, (2007).
- [3] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. A. Valerio, F. Uribe, *Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts*, 46, 249, (2007).
- [4] L.D. Burbe, J.K. Casey, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1284, (1993).
- [5] W.E. Mustain, J. Prakash, *J. Powers Sources*, 170, 28, (2007).
- [6] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, *Langmuir*, 22, 10409, (2006).
- [7] W. Wang, D. Zheng, C. Dua, Z. Zoua, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D. Akins, *Journal of Power Sources*, 167, 243, (2007).

- [8] W.E. Mustain, K. Kepler, J. Prakash, *Electrochem. Comm.*, 8, 406, (2006).
- [9] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 52, 3088, (2007).
- [10] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 52, 7964, (2007).
- [11] G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 3596, (2008).
- [12] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.I. Ota, *Electrochem. Comm.*, 6, 105, (2004).
- [13] F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, *J. Electroanal. Chem.*, 636, 1, (2008).
- [14] J. Kim, T. Momma, T. Osaka, *Journal of Power Sources*, 189, 909, (2009).
- [15] J.L. Fernández, D.A. Walsh. A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 357, (2005).
- [16] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.*, 10, 594, (1998).
- [17] H. Peng, K. Yong, H. Liu. *J. Mater. Chem.*, 12, 934, (2002).
- [18] B. Ruiz Camacho, M. Torres Rodríguez and O. Solorza-Feria. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 12, 43, (2009).
- [19] G.W. Busser, J.G. Van Ommen, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1651, (1999).
- [20] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 22, 1179, (1998).
- [21] A. Nemamacha, J.L. Rehspringer, D. Khatmi, *J. Phys. Chem B*, 110, 383, (2006).
- [22] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.*, 10, 594, (1998).
- [23] J.J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 172, 229, (2007).