

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Evaluación de distintas estructuras cristalinas de Pd como catalizador para la reacción de eletro-oxidación del ácido fórmico.

E. Ortiz-Ortega¹⁺, R. Carrera-Cerritos², M. Guerra-Balcázar^{1*}, L.G. Arriaga³, J. Ledesma-García¹

¹División de investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, C.P. 76010, Querétaro, México.

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales, Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Sanfandila, C.P. 76703, Querétaro, México.

⁺mail: lc_eo@hotmail.com

^{*}Tel: + (442) 192 12 00 EXT 65421, mail: minbalca@yahoo.com.mx

ABSTRACT

El presente estudio, contempla Pd nanoparticulado (NP/C) soportado sobre carbón vulcan sintetizado químicamente, empleado para la electro-oxidación de ácido fórmico a diferentes concentraciones (0.1, 0.5 y 1M) comparado con el Pd/C comercial, tanto el material catalítico como el combustible son componentes atractivos para la fabricación de ánodos utilizados en celdas combustibles. Las propiedades electro-catalíticas fueron investigadas mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en medio ácido (0.5M H₂SO₄), en tanto que las características morfológicas del material catalítico se caracterizaron vía las técnicas de XRD, TEM y TGA. Se obtuvo desde el punto de vista termodinámico una mejora significativa para NP/C sintetizado en comparación con el Pd/C comercial, ya que los potenciales de oxidación se recorrieron hasta 0.4V hacia valores más negativos, lo cual se traduce en una disminución en la energía de activación involucrada en la reacción de oxidación del ácido fórmico atribuido a la cara cristalina expuesta; también se observó el envenenamiento del material catalítico en altas concentraciones de combustible debido a la saturación de los sitios activos por parte de las especies presentes en solución impidiendo una adecuada transferencia electrónica.

1. Introducción

El empleo de fuentes de energía alternativas que sustituyan a los combustibles fósiles, las celdas de combustibles son un candidato ideal, ya que presentan altas eficiencias y poca o nula contaminación [1]. Dentro de los diferentes tipos de celda de combustible encontramos a las celdas de combustible de ácido fórmico directo, las cuales se caracterizan por generar densidades de potencia razonables a bajas temperaturas [2], facilitan el transporte tanto del protón como del electrón dentro del compartimiento del ánodo y el ácido fórmico es un compuesto que no es tóxico y común en el medio ambiente, debido a sus características, son sistemas prometedores para emplearse en dispositivos electrónicos portátiles [3]. Considerando los costos y la eficiencia de las DFAFC, uno de los mayores desafíos se encuentra en el electro-catalizador empleado [4]. El Pt es el catalizador comúnmente utilizado, pero debido a su alto costo y a que se envenena fácilmente con CO durante la reacción de oxidación del combustible [5]. Los investigadores se han enfocado en la exploración de catalizadores menos costosos o que contengan menor cantidad de Pt, que ofrezcan rendimientos aceptables [6]. En este sentido se ha encontrado que catalizadores en base a Pd han obtenido mejores rendimientos y tienen mayor tolerancia al CO durante la reacción de oxidación del ácido fórmico en comparación al Pt [7], aunado a que es un elemento que se encuentra disponible en mayor cantidad que el Pt en la naturaleza, haciéndolo menos costoso [8]. Para aumentar el rendimiento y mejorar la estabilidad de las DFAFC utilizando catalizadores a base de Pd, existen estudios que determinan la dependencia de la actividad electro-catalítica en función del tamaño y el plano preferencial cristalográfico que muestran las nanopartículas de Pd, reportándose que para nanopartículas esféricas de Pd de aproximadamente 6 nm exhiben la mayor actividad electro-catalítica para la reacción de oxidación del ácido fórmico [9], por otro lado, de acuerdo con el plano preferencial la actividad electro-catalítica aumenta en el siguiente orden, planos 111<110<100 [10].

En el presente estudio, se utilizó el método del polyol para sintetizar Pd nanoparticulado (NP/C) soportado sobre carbón vulcan (C), empleado para la reacción de electro-oxidación del ácido fórmico, tomando como referencia la actividad del Pd/C comercial. Los materiales catalíticos se caracterizaron fisicoquímicamente by Electron Microscopy Transmission (TEM), Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) and X-Ray Diffraction (XRD), mientras que la actividad electro-catalítica para la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico fue evaluada electroquímicamente en medio ácido utilizando voltametría cíclica en tres concentraciones de ácido fórmico (0.1, 0.5 y 1M).

2. Sección Experimental

2.1 Síntesis del catalizador

El catalizador fue sintetizado utilizando un método ligeramente modificado, que ha sido previamente reportado [11]. Se vertieron 5 ml de etilenglicol (EG, J.T. Baker, Austin, TX, USA, 99.9%) en un matraz de 25 ml de tres bocas

equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética recubierta de teflón. El matraz se calentó en aire estático bajo agitación magnética a 373 °C. Mientras tanto, 0.0486 g de Na_2PdCl_4 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 98%) fueron disueltos en 3 ml de agua desionizada y 0.0916 g de polivinilpirrolidona (PVP, Aldrich, St. Louis, MO, USA, $M_w=55,000$) fue disuelta en 3 ml de EG a temperatura ambiente. Las dos soluciones fueron inyectadas simultáneamente dentro del matraz utilizando dos bombas de jeringa (Cole Palmer Instruments Company, Vernon Hills, IL, USA) a una velocidad de 45 ml h^{-1} . La mezcla de reacción fue calentada hasta 373 K mientras 0.037 g de carbón vulcan previamente calentado a 550 K por 3 h fue agregado durante el proceso de reducción. Después de 1 h, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente después el producto fue colectado por filtración y lavado con agua desionizada para remover los residuos de EG y el exceso de PVP. Finalmente, el producto fue secado a 333 K por 12 h.

2.2 Caracterización de los materiales

La cristalinidad de los materiales fue investigado utilizando un Difractómetro de rayos x marca Bruker D8 Advance, operando utilizando radiación Cu- $K\alpha$ a 30 kV y 30 mA sobre 2θ en un rango de 20-130 con un tamaño de paso de 0.009151°. Los análisis de TEM fueron realizados en un aparato Joel JEM-100S que opera a 60 kV para observar la morfología y el tamaño de cristal de los catalizadores. La carga del depósito de Pd fue medida por análisis de TGA del catalizador preparado, se empleó una balanza termogravimétrica (TA Instruments, Q500). El análisis termogravimétrico fue realizado de temperatura ambiente hasta 1073 K a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} bajo un flujo de aire a 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

2.3 Mediciones electroquímicas

Todas las mediciones electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato de la marca Biologic en una celda convencional de tres electrodos a temperatura ambiente. Se utilizaron $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ [Sat K_2SO_4] y una barra de grafito como electrodo de referencia y contra-electrodo, respectivamente. El electrodo de trabajo fue preparado empleando una placa de grafito (cm^2). La tinta electro-catalítica se preparó mezclando 1.0 mg de electro-catalizador y 63 μl de isopropanol, agitando bajo ultrasonido por 20 min. Después se agregaron 7 μl de nafion y se agitó bajo ultrasonido por 20 min nuevamente. Una vez preparada la tinta se depositó 1.5 μl de tinta catalítica por cada 0.07 cm^2 por goteo sobre la superficie de grafito y secado en aire a temperatura ambiente. La voltamperometría cíclica fue realizada en una solución acuosa de 0.5 M H_2SO_4 en ausencia y presencia de ácido fórmico a diferentes concentraciones (0.1, 0.5 y 1M) de 0.02 a 1.4 (V vsNHE) a 0.05 V s^{-1} .

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales

3.1.1 Análisis de XRD

La Figura 1 muestra los patrones de difracción para Pd/C comercial y NP/C. Las reflexiones de XRD muestran estructuras cristalinas cubicas centrada en las caras con picos de difracción en ángulos de Bragg de $2\theta = 40.12$, 46.66 , 68.12 , 82.1 , 86.62 y 119.33° , correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (331) correspondientes al Pd metálico (JCPDS tarjeta 46-1043). Mientras que entre $20\sim 25^\circ$ se observa el plano (002) asociado al carbón vulcan y un pico ancho centrado cerca de $20\sim 35^\circ$ debido probablemente a la reflexión principal de $\text{PdO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS tarjeta 09-0254). Este último pico indica que la reducción de los catalizadores fue incompleta o una re-oxidación después de la purificación. El tamaño de cristal promedio fue calculado en base a la ampliación del pico de difracción (111) de acuerdo con la ecuación de Scherrer [12]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta}\cos\theta_{max}} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo X incidente (0.1542 nm para la radiación Cu-K α); θ es el ángulo del pico máximo y $B_{2\theta}$ es el ancho de la mitad de la altura del pico [12]. El tamaño de cristal promedio para Pd/C comercial fue de 4.9 nm, mientras que para el NP/C fue de 6.4 nm. La relación entre (111) y (200) fue de 2.82 para Pd/C comercial y de 2.94 para NP/C. Para NP/C el plano (111) muestra ser dominante, lo cual es similar a los resultados reportados para el catalizador poliédrico de Pd/C sintetizado utilizando el método del polyol [13].

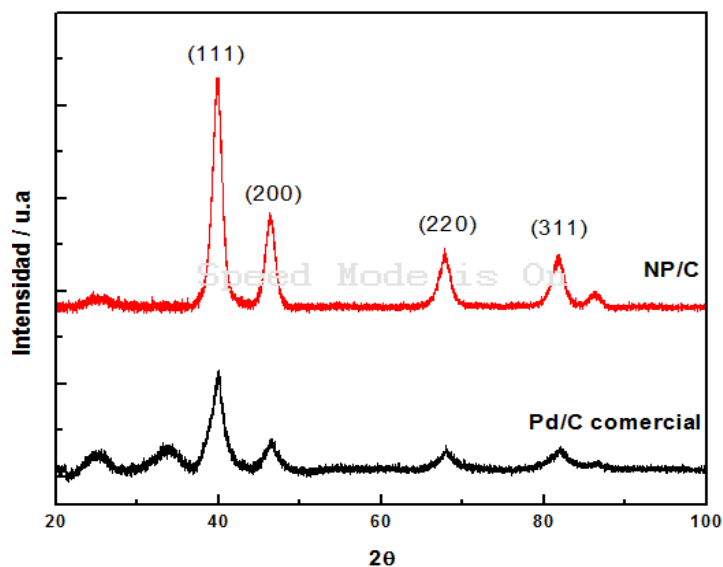


Figura 1. Patrones de difracción del Pd/C comercial y NP/C

3.1.2 Análisis Termogravimétrico

Las curvas de TGA de los catalizadores se presentan en la Figura 2. El comportamiento fue similar para ambos catalizadores y concuerda con lo reportado para otros catalizadores de Pd/C [14]. Las curvas de TGA muestran tres distintas regiones: la primera por debajo de los 600 K la pérdida de peso a esas temperaturas puede ser causado por la evaporación de agua y residuos de solventes orgánicos. La segunda región entre 650-900 K consiste en una pérdida de peso significativa debido a la descomposición de complejos orgánicos, esto indica que el carbón reacciona con el O_2 para formar CO_2 a temperaturas por encima de 850 K. Por lo tanto, en la última región que permanece estable se puede asociar a la carga real del Pd sobre el carbón vulcan, la cual se encontró de 15.4 y 13.7 % en peso para el Pd/C comercial y NP/C, respectivamente.

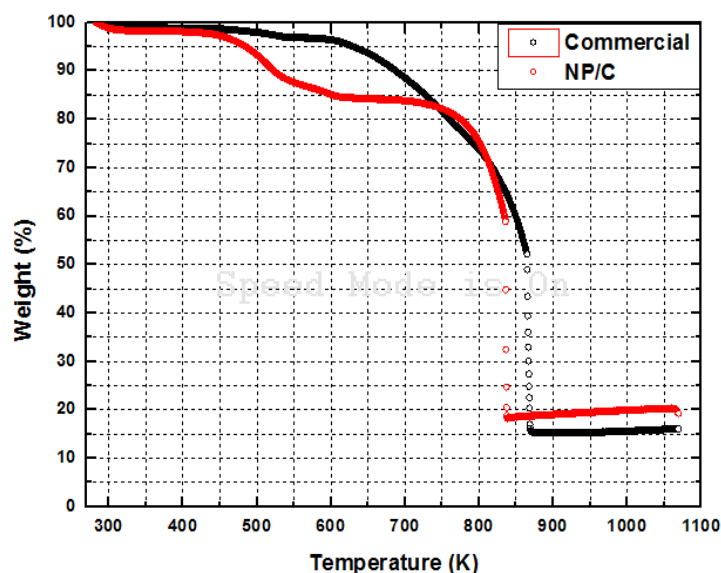


Figura 2. Curvas de TGA para Pd/C comercial y NP/C.

3.1.3 Observaciones TEM

La morfología del Pd soportado sobre carbón vulcan se muestra en la Figura 3. Se observa que el tamaño promedio de partícula para los catalizadores Pd/C comercial fue de 6 nm, mientras que para el NP/C fue de 5 nm; estos resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis por XRD. Las imágenes TEM muestran que el Pd comercial está formado por una distribución de partículas con formas irregulares, por otro lado, el NP/C se compone por nanoestructuras poligonales. De acuerdo con el método de síntesis empleado para NP/C reportado por Xion et al, este resultado era de esperarse, ya que se producen nanopartículas de Pd aisladas [11].

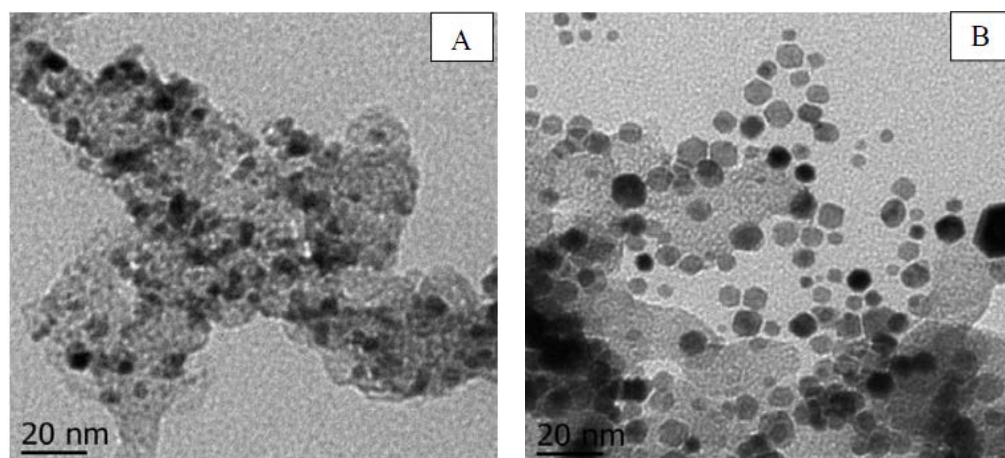


Figura 3. Imágenes TEM para A) Pd/C comercial y B) NP/C.

3.2 Caracterización electroquímica

3.2.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 4 muestra las curvas de los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores Pd/C comercial y NP/C en una solución 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente. Los voltamperogramas indican un comportamiento similar en ambos catalizadores, los cuales muestran picos que son característicos del perfil del Pd. Dichos picos entre 0 y 0.2 V vs NHE se atribuyen a la absorción y desorción de hidrogeno, entre 0.8 y 1.2 V vs NHE pertenecen a la formación de PdO_x y por último el pico bien definido en 0.65 V vs NHE se debe a la reducción de oxígeno relacionada directamente con la cantidad de Pd soportado en el carbón vulcan.

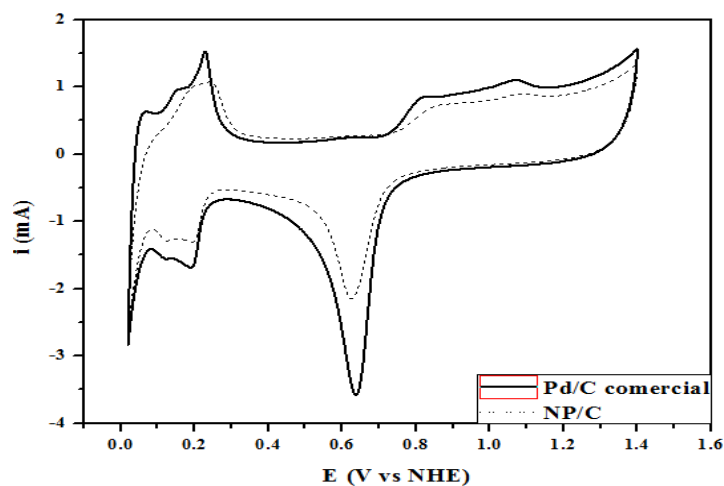


Figura 4. Voltamperometría cíclica para los catalizadores Pd/C comercial y NP/C en 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

3.2.2 Voltamperometría cíclica en presencia de ácido fórmico

La electro-oxidación de ácido fórmico en distintas concentraciones (0.1, 0.5 y 1M) en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente debida a la presencia de los catalizadores Pd/C comercial y NP/C se muestran en la Figura 5. La secuencia propuesta para la oxidación de ácido fórmico es la siguiente [15]:

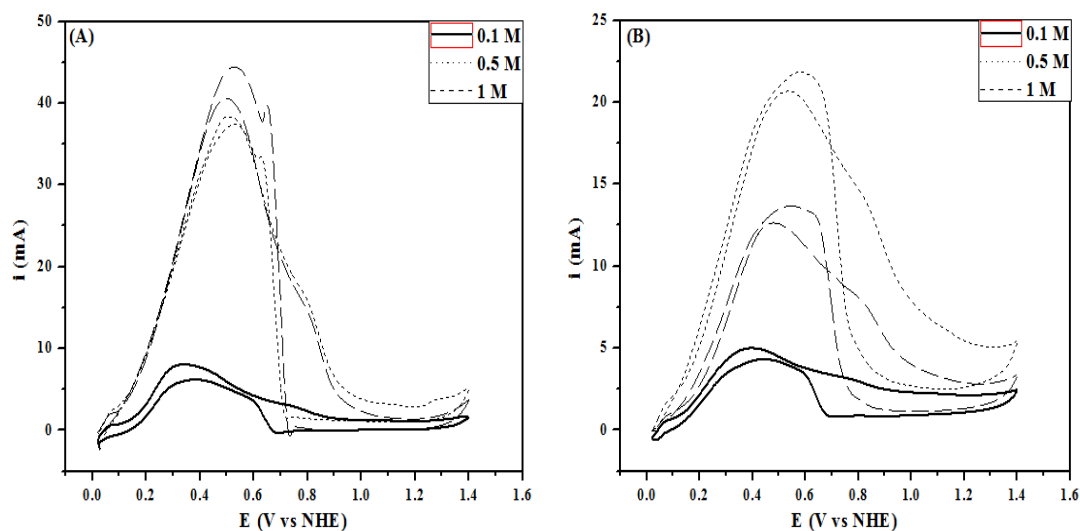


Figura 5. Voltamperometría cíclica en 0.5 M H_2SO_4 en tres concentraciones diferentes de ácido fórmico, (A) Pd/C comercial y (B) NP/C.

Para todos los voltamperogramas de la Figura 5 se observan dos picos definidos tanto para el barrido en sentido anódico como para el sentido catódico. En primera instancia el pico en sentido anódico se atribuye a la absorción del ácido fórmico sobre la superficie del material catalítico y posteriormente su electro-oxidación, mientras que en el sentido catódico se oxidan generalmente los intermediarios generados durante la primera oxidación como el CO (ecuación 2). La generación de CO causa un envenenamiento en el catalizador y por consecuencia una pérdida de su actividad catalítica, esto se puede ver reflejado en altas concentraciones de combustible ya que el segundo pico de oxidación supera al primero. Los potenciales de pico tanto en la primera oxidación como en la segunda oxidación tienden a recorrerse en sentido positivo al aumentar la concentración para ambos catalizadores, estos potenciales de oxidación a una concentración baja de 0.1M se encuentran cerca de 0.3 V vs NHE y para altas concentraciones (0.5 y 1M) en 0.5 V vs NHE para Pd/C comercial y ligeramente más positivo para el NP/C.

4. Conclusiones

Se empleó el método del polyol para sintetizar Pd nanoparticulado soportado en carbón vulcan, el cual exhibió formas poligonales con estructura cristalina cubica centrada en la cara y un tamaño de partícula promedio de 5 nm. Se comparó con Pd/C comercial su capacidad para electro-oxidar ácido fórmico, los resultados no mostraron diferencias significativas en sus actividades catalíticas, hubo una tendencia al envenenamiento conforme la concentración de combustible aumentaba.

5. Agradecimientos

Los autores reconocemos con gratitud el apoyo financiero de SEP-CONACYT (beca 179921) y redes CONACYT 2012 (beca 193974).

6. Referencias

- [1] U. B. Demirci, J. Power Sources, (2007) 169, 239.
- [2] X. W. Yu and P. G. Pickup, J. Power Sources, (2008) 182, 124.
- [3] R. F. Wang, S. J. Liao and S. Ji, J. Power Sources, (2008) 180, 205.
- [4] Wang RF, Li H, Feng HQ, Wang H, Lei ZQ (2010) J Power Sources 195:1099.
- [5] V.Mazumder, Y.M. Lee and S. H. Sun, Adv. Funct.Mater., (2010) 20, 1224.
- [6] Wang XM, Xia YY (2009) Electrochim Acta 54:7525
- [7] E. Antolini, Energy Environ. Sci., (2009), 2, 915.
- [8] Zhang, Z. Y.; Xin, L.; Sun, K.; Li, W.Z., Int. J. Hydrogen Energy, (2011) 36, 12686-12697.
- [9] Y. Suo, I.-M. Hsing, Electrochim. Acta, 55 (2009) 210.
- [10] N. Hoshi, K. Kida, M. Nakamura, M. Nakada, K. Osada, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 12480.
- [11] Xiong, Y.J.; Cai, H.G.; Wiley, B.J.; Wang, J.G.; Kim, M.J.; Xia, Y.N.; J. Am. Chem. Soc., (2007) 129, 3665-3675.
- [12] Shen, S.Y.; Zhao, T.S.; Xu, J.B.; Li, Y.S. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. J. Power Sources 2010, 195, 1001–1006.
- [13] Lee, Y.W.; Oh, J.K.; Kim, H.S.; Lee, J.K.; Han, S.B.; Choi, W.J.; Park, K.W. Shape-controlled Pd nanostructure catalysts for highly efficient electrochemical power sources. J. Power Sources (2010), 195, 5896–5901.
- [14] Do, J.S.; Chen, Y.T.; Lee, M.H. Effect of thermal annealing on the properties of Co rich core-Pt rich shell/C oxygen reduction electrocatalyst. J. Power Sources 2007, 172, 623–632.
- [15] Sunghyun Uhm, Hye Jin Lee and Jaeyoung Lee, “Understanding underlying processes in formic acid fuel cells” *Physical Chemistry*, (2009).