

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

## **Modificación de Microondas Doméstico para Asistir la Síntesis de Materiales Nanoestructurados para Sistemas Electroquímicos.**

D. González-Quijano<sup>1</sup>, W. J. Pech-Rodríguez<sup>1</sup>, J.I. Escalante-García<sup>1</sup>, G. Vargas-Gutiérrez<sup>1</sup>, F.J. Rodríguez-Varela<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo

Av. Industrial Metalúrgica 1062. Ramos Arizpe, Coahuila, México C.P. 25900

\*Tel: (844) 438-9600 ext 8526, mail: [javier.varela@cinvestav.edu.mx](mailto:javier.varela@cinvestav.edu.mx)

### **ABSTRACT**

El método de poliol es ampliamente empleado en la síntesis de nanopartículas, en el cual generalmente se emplean fuentes de calor con un alto consumo de energía eléctrica (por ejemplo, parrillas de calentamiento). En experimentos típicos, el tiempo de aplicación de calor varía de 3 a 12 horas, haciendo que el proceso requiera una alta inversión desde un punto de vista energético. En este trabajo, se adecuó un horno de microondas doméstico para evaluarlo como fuente de calentamiento durante el proceso de síntesis de nanomateriales. La modificación consistió en adaptar e instalar en el horno un circuito electrónico de bajo costo de diseño propio, que tiene la función de enviar la señal de control encendido y apagado de la radiación de las ondas electromagnéticas. Se desarrolló un software en el lenguaje Labview con la función de controlar el circuito. Además, al horno se le adaptó un dispositivo de agitación magnética y un sistema de reflujo para evitar pérdidas de la solución por evaporación durante el calentamiento. Con este montaje, fue posible aplicar pulsos on/off de calor para procesos de obtención de nanomateriales. De este modo, fue posible reducir el tiempo de síntesis de nanopartículas de PtSn/C a 120 segundos en total. Como resultado, se obtuvieron materiales electroquímicamente activos, con tamaños de partícula entre 2 y 4 nm.

## **1. Introducción**

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) están captando cada vez mayor interés como una fuente de energía alternativa limpia, principalmente porque genera energía eléctrica a partir de una reacción química y como subproducto se obtienen agua y calor. De forma general, las celdas están integradas por tres elementos básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. A este conjunto de elementos también se le conoce como ensamble membrana electrodo (EME) y es en donde se deposita el catalizador que lleva a cabo las reacciones de oxidación y reducción [1].

Los catalizadores empleados están generalmente constituidos de Pt-solo, el cual es muy eficiente para la electro-oxidación del  $H_2$ . Sin embargo, al emplear otros combustibles como son el etanol, etilenglicol o metanol se producen intermediarios que se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del Pt haciendo se despolarice y que su actividad catalítica disminuya. Por ello, se estudian nuevos materiales como son el Pt-Sn [2] y el Pt-Ru [3] los cuales son más tolerantes al envenenamiento debido a que el segundo metal mejora el proceso de descarga de agua para formar el intermediario hidroxilo y modifica la energía de adsorción por el incremento de las vacancias de la banda-d del platino [4].

Estos catalizadores se obtienen de distintos métodos de síntesis, las principales rutas para obtenerlos son el método de impregnación y el método de coloide. El método de impregnación se caracteriza por la etapa de depósito de Pt u otro precursor metálico seguido por una etapa de reducción. Este segundo paso puede ser por reducción química de la suspensión de electrocatalizador usando agentes reductores como el borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ).

Por otro lado, el método coloide tiene la ventaja de producir nanoclusters metálicos y una distribución homogénea en soportes de carbón, pero las metodologías aplicables son muy complejas. Por lo tanto, ha sido necesaria la búsqueda de rutas alternativas para producir estos materiales de forma más eficiente. Recientemente, se han estudiado rutas alternativas basadas en el método poliol en el cual se ha desarrollado con buenos resultados, ya que se pueden obtener tamaños de partícula más pequeña, que incrementan el área electroquímicamente activa (ECSA) [5], [6], [7]. Sin embargo, se busca también que los métodos sean rápidos, sencillos y que empleen en medida de lo posible la menor cantidad de energía durante la obtención de los nanomateriales. En experimentos típicos, el tiempo de aplicación de calor varía de 3 a 12 horas, haciendo que el proceso requiera una alta inversión desde un punto de vista energético. En el método de poliol también se han empleado las fuentes de microondas como medio para acelerar el proceso de la síntesis de nanopartículas en tiempos de alrededor de 60 segundos [8], [9]. Por ello, en este trabajo, se adecuó un horno de microondas doméstico para emplearlo como fuente de calentamiento durante el proceso de síntesis de nanomateriales de Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ru/C.

## 2. Sección Experimental

Se realizó la modificación de un horno de microondas de uso doméstico, el cual tiene una potencia de 600 watts de salida. Fue necesario adaptarle un sistema de reflujo, el cual evita que la solución se pierda por evaporación, y también se añadió un sistema de agitación magnética (figura 1a y 1b). Esto se logró realizando los cortes necesarios en el horno en la parte superior e inferior, que posteriormente fueron cubiertas con una placa metálica con baja susceptibilidad magnética. Se diseñó un circuito en el cual se emplearon circuitos buffer de 8 pines (SN54/74LS540), un circuito convertidor analógico-digital (ADC0804LCN), un sensor de temperatura (LM35) y un interruptor digital-analógico (D2W203F). Estos circuitos electrónicos fueron montados sobre una tarjeta perforada y encapsulado posteriormente en una caja de plástico para proyectos electrónicos (figura 2 (a)). El circuito desarrollado interconecta por medio del puerto paralelo (LPT1) la computadora y el horno, e intercambia la información necesaria para activar el magnetrón del microondas.



Figura 1.- Adaptaciones en el microondas para el reflujo (a) y para agitación magnética (b).

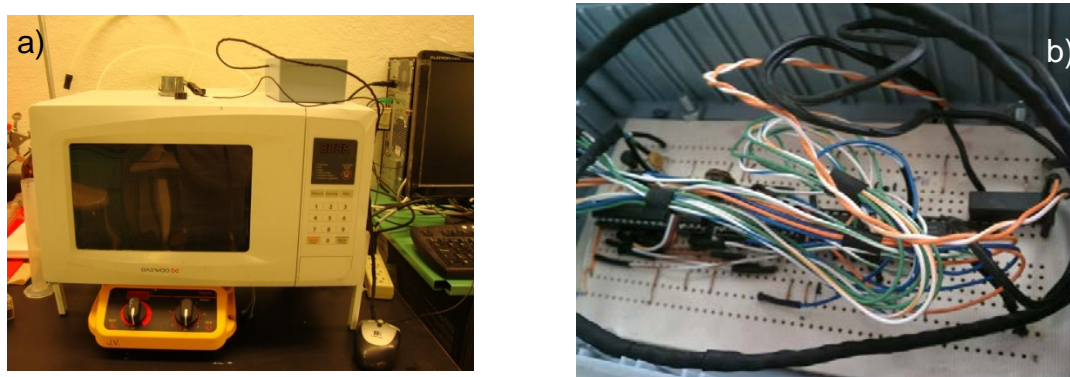


Figura 2.- Horno de microondas modificado (a) y circuito electrónico de interfaz para el control del horno de microondas (b).

El algoritmo del software fue desarrollado en LABVIEW el cual controlar la forma en que se lleva a cabo la irradiación de las muestras mediante intervalos de tiempo de aplicación y descanso (on/off) de las microondas. Además de controlar los tiempos de irradiación de las microondas, también es posible conocer la temperatura en la solución y controlar dicha temperatura por debajo de los 130 °C.

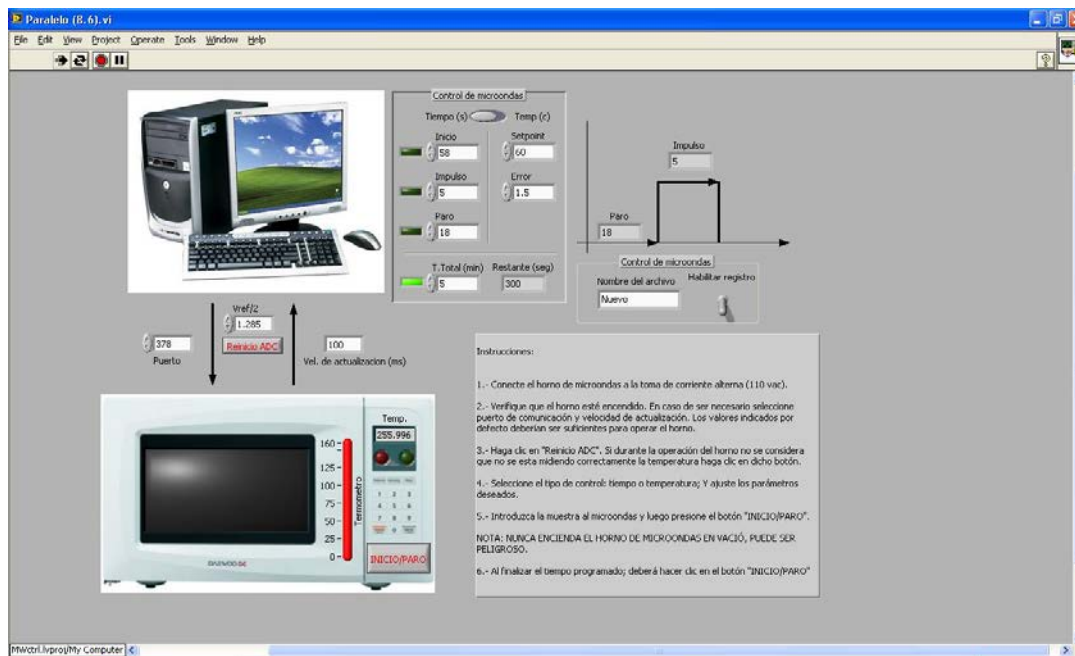


Figura 3.- Software de control del horno de microondas desarrollado en Labview.

Los nanomateriales sintetizados fueron caracterizados para conocer su estructura y tamaño promedio de cristalita (XRD). De igual modo se caracterizaron electroquímicamente para evaluar su actividad catalítica para la reacción de oxidación de etanol como se presenta en el artículo “*Estudio del Comportamiento de Aleaciones Pt-Sn/C para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE): Efecto de las Condiciones de Síntesis en su Actividad Catalítica*” presentado en estas memorias.

### 3. Resultados y discusión

Para probar el horno se sintetizó un nanomaterial compuesto de Pt-Sn/C con una relación de peso atómico de 1:1 y con una relación de 80 % en peso de soporte Vulcan XC-72 y 20 % de bimetálico. Por XRD, se observó a través de cálculos los tamaños de partícula en el intervalo de 2-4 nm. En la gráfica (figura 4), se observan las corrientes máximas de la oxidación del etanol 13.8 mA/mg Pt. También, se puede evaluar el potencial de inicio de la ROE, para el caso del catalizador sintetizado el potencial de inicio es de 385 mV, mientras que para el Pt-Solo es de 432 mV.

Esto indica que las aleaciones promueven la ROE a potenciales más bajos que el Pt-solo, y el tiempo de síntesis es relativamente más rápido en comparación con el método tradicional de síntesis.

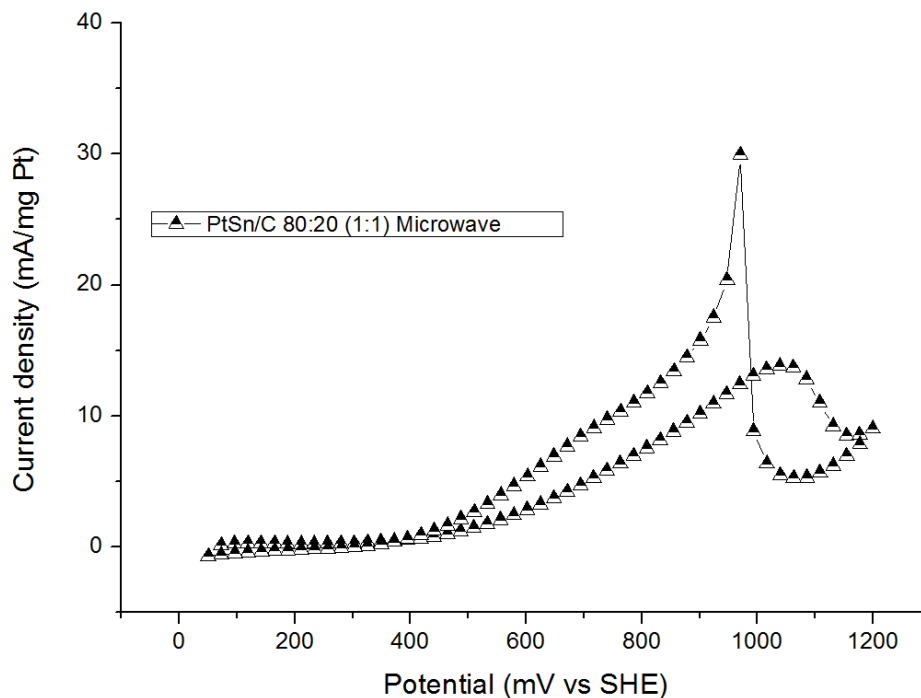


Figura 4.- Actividad catalítica másica para la ROE de Pt-Sn/C sintetizado por poliol asistido por Microondas.

Electrolito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1M. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 4. Conclusiones

Al combinar un microondas con agitación magnética, un condensador con reflujo y un equipo de cómputo se obtienen varias ventajas como son: una fácil operación y un funcionamiento más confiable del sistema haciéndolo idea para asistir en la síntesis de materiales nanoestructurados. Por otra parte, en comparación con los métodos tradicionales, que consumen más energía y el tiempo de reacción es más largo, la síntesis bajo irradiación de microondas poseen la cualidad de efectuar la reacción más rápidamente empleando una cantidad baja de energía eléctrica. De este modo, es posible reducir el tiempo de síntesis de nanopartículas de Pt-Sn/C a 120 segundos, mientras que en el método tradicional el tiempo más corto es de 3 horas. En este trabajo se obtuvo un material electroquímicamente activo. Sin embargo, es necesario conocer más a fondo los efectos de las microondas en el proceso de síntesis de materiales nanoestructurados, por lo que se requiere seguir evaluando más materiales obtenidos bajo distintas condiciones de irradiación de microondas hasta encontrar el valor óptimo del tiempo de irradiación.

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

## 5. Agradecimientos

Este trabajo se logró gracias a los apoyos financiero del CONACYT y de igual manera se agradece al CINVESTAV- Unidad Saltillo por proporcionar las instalaciones para poder llevar a cabo este proyecto.

## 6. Referencias

- [1] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2th ed. (2003), pp. 1–433.
- [2] J. M. Sieben and M. M. E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3313 (2011).
- [3] Y.-W. Chang, C.-W. Liu, Y.-C. Wei, and K.-W. Wang, *Electrochemistry Communications* **11**, 2161 (2009).
- [4] J. R. Varela and O. Savadogo, in *Celdas De Combustible* (2008), pp. 97–122.
- [5] L. Vasquez, *Fuel Cell Research Trends* (2008).
- [6] C. K. Rhee, B.-J. Kim, C. Ham, Y.-J. Kim, K. Song, and K. Kwon, *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids* **25**, 7140 (2009).
- [7] X. Li, W.-X. Chen, J. Zhao, W. Xing, and Z.-D. Xu, *Carbon* **43**, 2168 (2005).
- [8] J. Zhao, W. Chen, Y. Zheng, X. Li, and Z. Xu, *Journal of Materials Science* **41**, 5514 (2006).
- [9] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, and T. H. Lim, *Electrochemistry Communications* **8**, 83 (2006).