



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES CÁTODICOS BASE PALADIO RESISTENTES A LA PRESENCIA DE METANOL

José J. Salvador¹, Virginia H. Collins², Omar Solorza Feria.¹

¹Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN 2508, San Pedro Zacatenco. A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, C. P.31109 Chihuahua, Chih., México

Tel: 5557473800 ext. 4473, e-mail: jsalvador@cinvestav.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de electrocatalizadores de base Paladio (PdSn y PdPtSn) preparados mediante el método de reducción de sales, para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Los compuestos obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X de polvos. Los electrocatalizadores obtenidos presentaron un tamaño de partícula menores a 10 nm. La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores se llevo a cabo mediante voltametría Cíclica y electrodo de disco rotatorio, estos experimentos fueron realizados en una solución de H₂SO₄ 0.5 M con diferentes concentraciones de metanol. La presencia de metanol mejoro la actividad catalítica de PdSn, pero no mostro ningún efecto sobre la aleación PdPtSn. El desempeño de la monocelda de DMFC usando como cátodo PdPtSn, mostro una potencia de 10 mW cm⁻² a 50 °C.

Palabras clave: Nanoparticulas, Electrocatalizadores, metanol, Paladio.



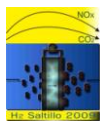
1.- Introducción

Los problemas ambientales a los que se enfrentan la sociedad del siglo XXI, ha generado una gran preocupación por encontrar fuentes nuevas para generar energía limpia. Una de estas posibles alternativas es la conversión directa de la energía química almacenada en los combustibles en energía eléctrica, mediante dispositivos conocidos como pilas de combustible. Existen varios tipos de pilas de combustible, entre las cuales, la de membrana polimérica presenta mayores ventajas (baja temperatura de operación, alta eficiencia y densidad de potencia), lo que las hace adecuadas para aplicaciones móviles¹.

El uso del metanol como combustible en este tipo de dispositivos ha atraído considerablemente la atención, principalmente por su facilidad de almacenamiento. Sin embargo, la alta permeabilidad del metanol del ánodo al cátodo es uno de problemas principales para el desarrollo de DMFC, que ha impedido alcanzar su comercialización debido al hecho que los catalizadores catódicos comúnmente usados son sensibles al envenenamiento del CO que se genera por la oxidación de metanol en el lado catódico. Por lo tanto, esto no sólo baja eficacia de la pila de combustible, sino también disminuye la vida útil del cátodo. Para evitar el problema del cruce de metanol, se están realizando esfuerzos para desarrollar nuevas membranas menos permeables al metanol, otra ruta eficaz puede ser la utilización de catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno que presenten alta actividad y alta tolerancia del metanol. Así, grandes esfuerzos se han hecho hacia el desarrollo de materiales electrocatalíticos alternativos con alta actividad para la reducción del oxígeno y alta tolerancia del metanol.

El Paladio metálico ha sido reportado con actividad catalítica para la RRO en medio ácido que procede preferentemente por la vía de los 4 electrones^{2, 3, 4, 5}. Sin embargo, la reacción procede con alto sobrepotencial y alta energía aparente de activación. Algunos trabajos reportados muestran que la adición de estaño a Pt y Pd mejora la estabilidad de las aleaciones, al formar interacciones M-Sn que son más fuertes que las interacciones M-O, lo cual le confiere mayor estabilidad al material formado; para el caso del Pt se ha reportado que la adición de estaño mejora su actividad catalítica^{6, 7}. Algunos trabajos indican que la adición de pequeñas cantidades de Pt en la matriz que actúa como soporte, conserva las propiedades catalíticas del Pt.

En este trabajo se presenta la síntesis de los materiales basados en paladio resistentes al metanol mediante el método de reducción de sales y su posterior caracterización física usando difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia electrónica de dispersión. La



evaluación electroquímica fue realizada usando voltametría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (EDR).

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Preparación del electrocatalizadores

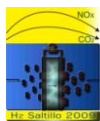
Los materiales nanoparticulados fueron sintetizados mediante el método de reducción de PdCl_2 (0.86 mM) y SnCl_2 (0.086 mM) para el caso de PdSn y de PdCl_2 (0.77 mM), H_2PtCl_4 (0.086 mM) y SnCl_2 (0.86 mM) para el catalizador PdPtSn , solvatados en 100 mL de THF seco, como ha sido reportado en la literatura^{8, 9}. Las soluciones fueron agitadas vigorosamente hasta solvatación de las sales, posteriormente en ambos casos se adicionaron 0.06 mM de NaBH_4 como agente reductor. Los productos de reacción fueron lavados y filtrados para eliminar el cloruro de sodio formado. Los productos filtrados fueron secados, obteniéndose un rendimiento del 99%. El catalizador obtenido fue reducido en atmosfera de hidrógeno (4 bar) a 573 K por un tiempo de 3 horas; después del cual se dejó enfriar y se obtuvo un rendimiento global de 90% y 91% respectivamente.

2.2.- Caracterización física.

La difracción de rayos x de polvos fue empleada para determinar las fases presentes en el material sintetizado. Para la realización de las mediciones se empleo un difractómetro D500 (Siemens) con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.789007$ nm), en un intervalo de medición de 30° a 90° en 2θ con un ancho de paso de 0.02° . El tamaño de partícula fue determinada usando un microscopio electrónico de transmisión Phillips CM200, operado a 200 keV equipado con espectroscopia electrónica de dispersión. Para el estudio de la morfología fue usado un SEM Leica-Cambridge Stereoscan 440 a 20 keV.

2.3.- Caracterización Electroquímica.

El desempeño de la reacción de reducción de oxígeno fue evaluada en H_2SO_4 0.5 M con diferentes concentraciones de metanol. El electrodo de trabajo y el contraelectrodo de platino fueron mantenidos en el mismo compartimiento. El electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5$ M H_2SO_4 fue colocado fuera de la celda electroquímica, para mantener la temperatura constante, y conectado a la celda por un capilar de Lugging. Los experimentos electroquímicos fueron realizados en un Potenciostato-Voltalab. Los experimentos de Voltamperometría cíclica y de Electrodo de Disco Rotatorio fueron llevados a cabo en una película de catalizador depositado sobre en electrodo de carbón vítreo (0.196 cm^2) montado en un rotor RDE intercambiable (Pine Instruments). El electrodo de trabajo fue elaborado de acuerdo al método reportado



previamente^{10, 11}. Para PdSn la película depositada sobre el electrodo fue preparada por la adición de 3 μL de una suspensión resultante de la mezcla de 75 μL de 2-propanol y 7 μL de Nafion[®] (5 wt. %, Du Pont 1000EW) y 3 mg de PdSn (50 wt. %/C). La cantidad estimada de catalizador es de 0.6 mg cm^{-2} . Para el caso del catalizador PdPtSn la película depositada sobre el electrodo fue preparada por la adición de 5 μL de una suspensión resultante de la mezcla de 45 μL de 2-propanol y 5 μL de Nafion[®] (5 wt. %, Du Pont 1000EW) y 1 mg de PdPtSn (50 wt. %/C). La cantidad estimada de catalizador es de 0.5 mg cm^{-2} .

3.- Resultados y Conclusiones

3.1.- Caracterización física.

La difracción de rayos X de los electrocatalizadores de PdSn y PdPtSn se muestra en la Figura 1. El difractograma obtenido para PdSn mostro una gran cantidad de picos de difracción, por lo que no fue posible la asignación de la fase cristalina en la que se encuentra el material. La formación de dichos picos está asociada a la formación de interacciones más fuertes entre los átomos de Pd y Sn, lo cual ocasiona el aumento en la estabilidad de este catalizador con respecto al de Pd puro reportado en la literatura³. El ancho de los picos de difracción nos sugiere que el material presenta una alta cristalinidad, que al ser calculada en el software MDI jade 5.0 fue de 90 %. De igual forma se calculo el tamaño de partícula usando el software Topas Academic, el tamaño obtenido para el catalizador sintetizado fue de 8.6 nm con una Rpw de 10.3. El difractograma obtenido para PdPtSn mostro una menor variedad de picos que los que se obtuvieron para PdSn, la posición en la que se encuentran estos picos corresponde en su mayoría a las de Pd (fcc), sin embargo las fases cristalinas en 52°, 58° y 80° de 2 θ no corresponden a ninguno de los 3 metales que conforman el material, la formación de dichos picos está asociada a la formación de interacciones fuertes entre los átomos de Pd, Pt y Sn, lo cual ocasiona el aumento en la estabilidad de este catalizador con respecto al de Pd puro, según lo reportado en la literatura [4]. No fue posible la asignación de la fase cristalina en la que se encuentra el material. El ancho de los picos de difracción nos sugiere que el material presenta una baja cristalinidad, que al ser calculada en el software MDI jade 5.0 fue de 30 %. De igual forma se calculo el tamaño de partícula usando el software Topas Academic, siendo el tamaño obtenido para el catalizador sintetizado de 6.3 nm con una Rpw de 14.

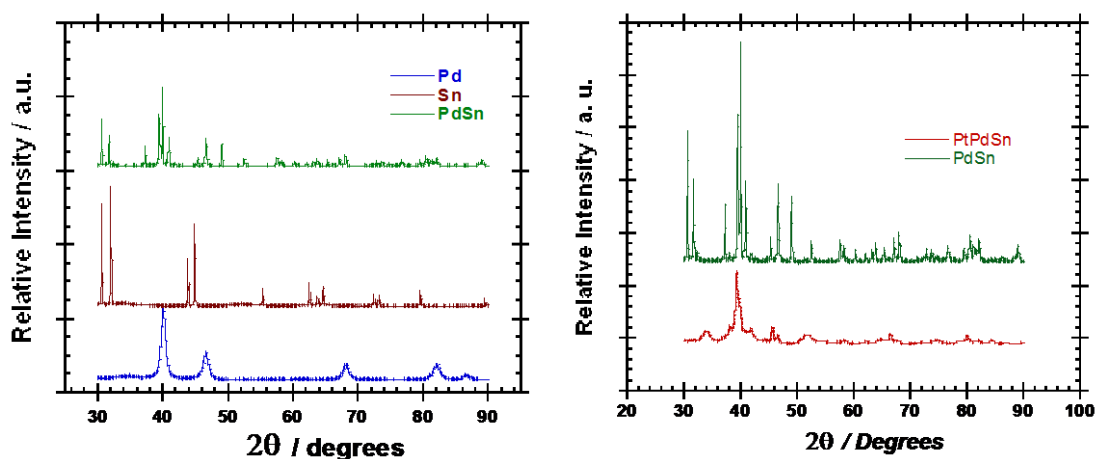


Figura 1. Patrón de DRX de las nanopartículas de Pd, Sn, PdSn y PdPtSn

La figura 2 muestra las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de PdSn y PdPtSn, en la que se puede apreciar aglomerados de partículas o grumos esféricos de aproximadamente 100 nm en ambos casos. Un acercamiento a 40 nm utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) se muestra en la figura 3; se puede observar la presencia de partículas aproximadamente 10 nm, lo que nos sugiere que estas partículas forman parte de conglomerado esféricos de 100 nm observados en SEM y concuerdan con los tamaños de partículas calculados con los datos de difracción de rayos X.

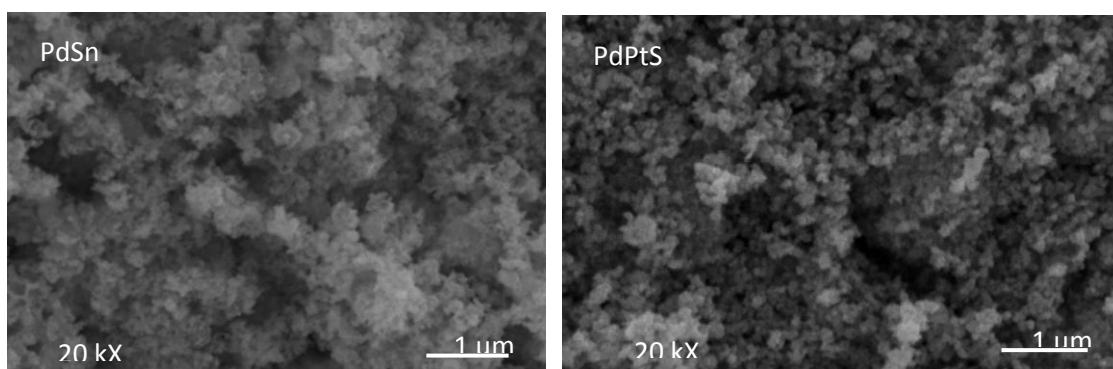


Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de PdSn y PdPtSn.

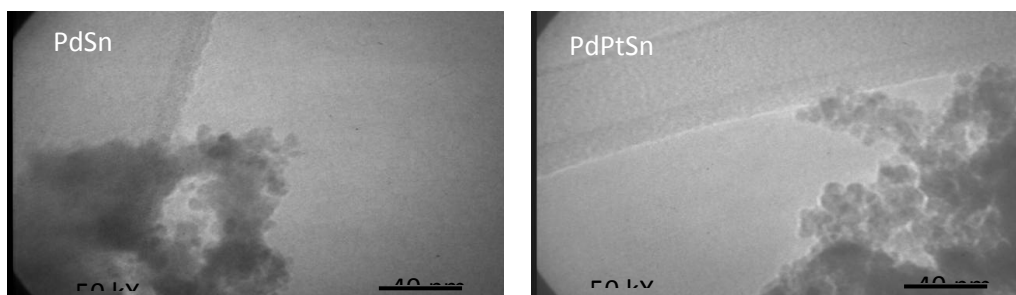


Figura 3. Micrografía electrónica de transmisión de PdSn y PdPtSn

La composición promedio determinada por espectroscopia de dispersión electrónica mostro una composición atómica de 52% de Pd y 48% de estaño. Para el caso del PdPtSn la composición determinada fue de aproximadamente 5% de Pt, 45% de Pd y 50% de estaño, con concordancia con lo estimado en la síntesis.

3.2.- Caracterización electroquímica

La voltamperometría cíclica de PdSn y PdPtSn se llevo a cabo a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en una solución de H_2SO_4 0.5 M previamente desoxigenada con nitrógeno. En este experimento el electrodo fue sometido a 30 ciclos con el fin de eliminar impurezas y obtener reproducibilidad en los voltamperogramas.

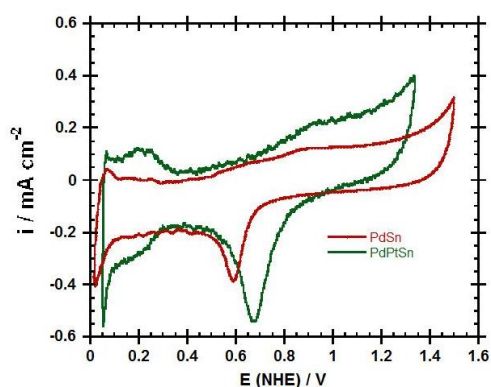


Figura 4. Voltamperogramas de PdPtSn y PdSn en H_2SO_4 0.5 M en atmosfera de Nitrógeno 25°C a una velocidad de barrido de 50 mvs^{-1} .

La figura 4 muestra los voltamperogramas de PdSn y PdPtSn. Para el PdPtSn se puede observar un desplazamiento del pico de reducción de oxígeno a valores positivos así como del potencial de circuito abierto en 0.1 V con respecto a PdSn, de igual forma se observa la formación de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno y el aumento en la densidad de corriente lo cual puede ser atribuido a la adición de pequeñas cantidades de platino.

La voltametría cíclica de PdSn y PdPtSn en presencia de diferentes concentraciones de metanol es mostrada en la figura 5. Se puede notar que para el PdSn no se observan picos atribuidos a la oxidación del metanol, solo se produce un aumento en la densidad de corriente de los picos atribuidos a la reducción de oxígeno y a la adsorción-desorción de hidrógeno con el aumento de la concentración de metanol. El voltamperograma de PdPtSn muestra la ausencia de picos asociados a la oxidación del metanol a las distintas concentraciones de metanol. Sin embargo se puede notar una modificación en la forma del pico de reducción de oxígeno conforme se aumenta la concentración de metanol, esta modificación puede asociarse al envenenamiento de el Pt, sin que dicho envenenamiento sea muy importante puesto que no se observa una caída significativa en los valores de la densidad de corriente.

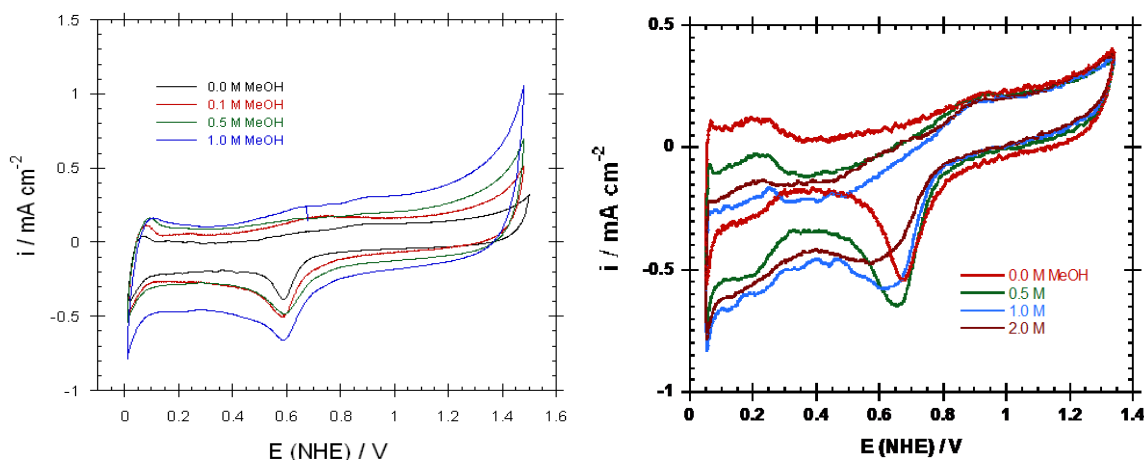


Figura 5. Voltamperogramas de PdPtSn y PdSn en H_2SO_4 0.5 M en atmosfera de Nitrógeno $25^\circ C$ a una velocidad de barrido de 50 mvs^{-1} . En presencia de diferentes concentraciones de metanol.

En la figura 6 muestra las curvas de polarización obtenidas a 100 rpm de los 2 materiales en estudio a diferentes concentraciones de metanol, en una solución de H_2SO_4 0.5 M, saturada con oxígeno a una temperatura de 35°C y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . En el PdSn se puede observar un aumento en la densidad de corriente con forme se aumenta la concentración del metanol, este aumento puede asociarse a la adsorción de metanol sobre la superficie del catalizador, lo cual favorece las propiedades catalíticas de este material al modificarse los efectos sinérgicos en esta aleación bimetálica. Para el caso del catalizador PdPtSn no se observa una modificación de sus propiedades catalíticas a diferentes concentraciones de metanol estudiadas, esto puede deberse a que los efectos sinérgicos generados por el PdSn anulan la disminución del desempeño del material debido al envenenamiento del Pt. Además se observa que la densidad de corriente obtenida para este catalizador es mayor a los obtenidos por el PdSn, por lo cual se procedió a utilizarlo como cátodo en una celda de combustible de metanol directo.

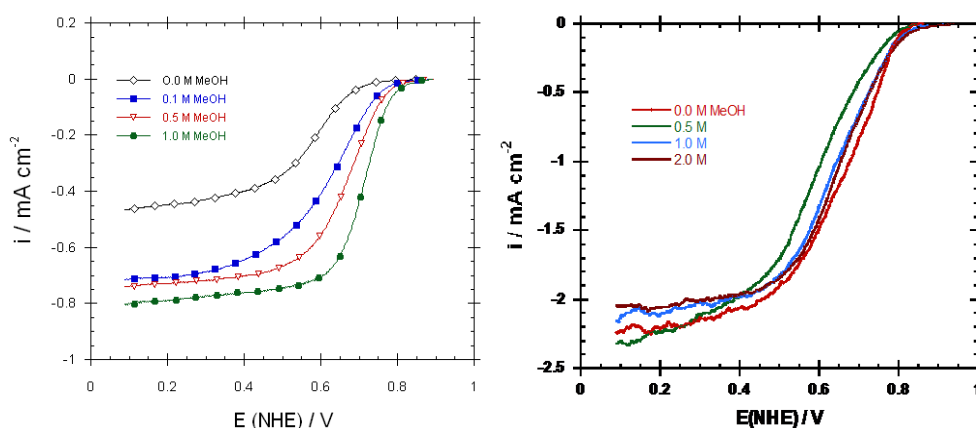


Figura 6. Curvas de polarización de PdSn y PdPtSn en H_2SO_4 0.5 M saturado de oxígeno a una velocidad de rotación de 100 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . A diferentes concentraciones de metanol.

La figura 7 muestra el desempeño de una monocelda de metanol directo, usando como cátodo PdPtSn al 20% en peso de carbón vulcan y como ánodo un catalizador comercial PtRu de la marca Electrochem, los cuales fueron soportados sobre una membrana Nafion® 115. La carga usada fue de 1 mg cm^{-2} de catalizador en ambos casos, con un flujo de $400\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de oxígeno en el cátodo y de 4 L min^{-1} en el ánodo de una solución de metanol 2 M.

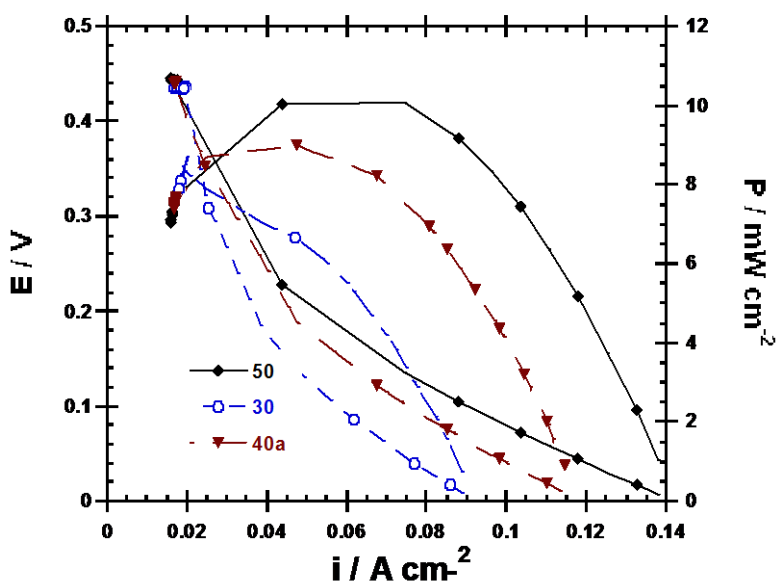


Figura 7. Curvas de desempeño de una monocelda de metanol directo, usando como cátodo PdPtSn sintetizado y ánodo PtRu comercial en una solución de metanol 2 M.

Se puede observar el aumento del desempeño de la celda conforme se realiza el aumento gradual de la temperatura hasta una temperatura de 50 °C, después de dicha temperatura se observó una variabilidad del desempeño lo cual puede ser atribuido a la variación de la concentración de la solución metanol debido a la vaporización de este combustible. La potencia máxima obtenida fue de alrededor de 10 mW cm⁻².

4.- Conclusiones

Los materiales base paladio usados como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno, presentan una alta resistencia a la presencia de metanol, lo cual los hace serios candidatos para ser usados como cátodos en una DMFC. El desempeño mostrado en la monocelda DMFC aún es bajo, lo cual se puede atribuir al alto flujo de la solución en el lado anódico, lo cual no que las moléculas del metanol interaccionaran en gran cantidad con el catalizador PtRu.

5.- Agradecimientos



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto No. 46094.

6.- Referencias

- ¹ A. Sarkar, A. Murugan, A. Manthiram, *J. Mat. Chemistry*, 19, 159 (2009).
- ² X. Wang, N. Kariuki, J.T. Vaughev, J. Goodpaster, R. Kumar, D.J. Myers, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B602 (2008).
- ³ J.J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 172, 229 (2007).
- ⁴ J.J. Salvador-Pascual, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *ECS Transactions*, 15, 3 (2008).
- ⁵ R.G. González-Huerta, J.A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 153 (2006) 11.
- ⁶ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 495 (2001) 134.
- ⁷ S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, S.L. Gojkovic and R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2973 –2982.
- ⁸ K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, S. Durón-Torres, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 171, 381 (2007).
- ⁹ A. Gebert, N. Mattern, U. Kuehn, J. Eckert and L. Schultz, *Intermetallics*, 15, 1183 (2007).
- ¹⁰ N.M. Marcovic, H.A. Gasteiger and P.N. Ross, Jr. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 3411- 3415.
- ¹¹ C. Couteanceau, P. Crouigneau, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 379, 389 (1994).