

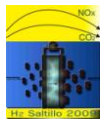
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PdAg COMO CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO.

D. C. Martínez-Casillas, G. Vázquez-Huerta, O. Solorza-Feria

Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

Tel: 57473800 ext 4473, fax: 57 47 33 89, mail: dcmartinez@cinvestav.mx

En este trabajo se presentan la síntesis del compuesto binario PdAg y su caracterización electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido. El catalizador se obtuvo a partir de la reducción de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 con NaBH_4 en THF. El compuesto sintetizado se caracterizó físicamente por microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) de polvos. Se realizaron estudios electroquímicos para determinar la actividad catalítica y las propiedades intrínsecas del material de PdAg para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido, utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica (VC), electrodo disco rotatorio (EDR) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), en una solución de H_2SO_4 0.5 M a 25°C . Las respuestas electroquímicas corriente-potencial fueron comparadas con las del paladio y platino. Los resultados cinéticos mostraron un incremento en el desempeño del electrocatalizador bimetalico conteniendo Ag en comparación con el Pd puro, pero menor al obtenido con Pt nanométrico. Las pendientes de Tafel que se obtuvieron son cercanas a los 120 mV dec^{-1} semejante a lo reportado para Pt y Pd y para otros electrocatalizadores base Ru.



1.- Introducción

La demanda energética se incrementa cada día y actualmente es cubierta en su mayoría gracias a los combustibles fósiles que producen alta cantidad de contaminantes. Actualmente los problemas ambientales y la escasez del petróleo nos demandan la búsqueda de fuentes alternas de energía que presenten poca o nula emisión de contaminantes. Una opción viable son las pilas de combustible que emplean hidrógeno, puesto que estos dispositivos son capaces de producir energía eléctrica eficientemente y solo emiten agua y calor al ambiente. En una pila de combustible se llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), de las cuales la RRO es la reacción determinante. Los electrocatalizadores son uno de los componentes más costosos, ya que el más empleado para la RRO es el platino¹. El alto precio del platino debido a su relativamente poca disponibilidad en el planeta nos indica el rumbo a seguir, es decir buscar nuevos catalizadores sin dicho metal o con el menor contenido posible.

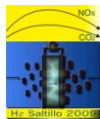
El paladio metálico presenta actividad catalítica para la RRO en medio ácido que procede preferencialmente por la vía de 4 electrones, no obstante dicha actividad es pobre en relación a las del platino y rutenio en el mismo medio^{2,3}. También se ha observado que la combinación del paladio con otros metales mejora su desempeño como catalizador en comparación a la del metal puro^{4,5,6}.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar un catalizador de PdAg y estudiar su actividad catalítica para la RRO en medio ácido. El material se sintetizó mediante reducción de sales con NaBH_4 en THF. El catalizador obtenido fue caracterizado físicamente por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Se aplicaron las técnicas de voltamperometría cíclica (VC), electrodo disco rotatorio (EDR) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para obtener los parámetros cinéticos para la RRO y las propiedades intrínsecas del PdAg en medio ácido.

2.- Parte experimental

2.1.- Síntesis del electrocatalizador por reducción con NaBH_4 .

El compuesto se produjo mediante la reducción de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 en THF con NaBH_4 según lo reportado en la literatura^{3,7,8,9}. Una solución con las sales y el THF fue preparada y agitada vigorosamente hasta la solvatación de estas, posteriormente se adicionó carbón Vulcan XC-72 y enseguida se agregó NaBH_4



para reducirla. El catalizador obtenido fue lavado y filtrado para eliminar el exceso de NaNO_3 formado y después se deja secar a temperatura ambiente.

2.2.- Caracterización Física.

La difracción de rayos X de polvos (DRX) fue empleada para determinar la fase presente en los materiales sintetizados. Para la realización de las mediciones se empleó un difractómetro Bruker (D8 Advance) con radiación de Cu ($K\alpha = 1.789007 \text{ nm}$), en un intervalo de medición de 30° a 90° con un paso de 0.02° y 15 segundos de tiempo de conteo. Los espectros obtenidos fueron analizados con el software Topas Academic para determinar el tamaño promedio de las partículas.

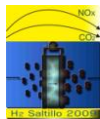
La imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1200 EX, operado a 120 kV y 70 μA , con una longitud de cámara de 100 mm. La MET se utilizó para determinar la forma, tamaño y distribución de las partículas sintetizadas.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó principalmente con el fin determinar la forma, tamaño, distribución y topografía de las partículas de PdAg sintetizadas por reducción química. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido FEI (Sirlion XL30) de cañón de campo operado a 5kV.

2.3.- Caracterización Electroquímica

La actividad catalítica de cada compuesto fue evaluada en H_2SO_4 0.5 M en una celda electroquímica de doble compartimento con 3 electrodos. El electrodo de trabajo de carbón vítreo con una película depositada de una tinta catalítica, el contraelectrodo de platino y el electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (0.68 V vs ENH) se mantuvieron en el mismo compartimento. Todos los potenciales están referidos al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Los electrodos de trabajo se prepararon de acuerdo al método reportado previamente^{9, 10}.

Para preparar la tinta catalítica de PdAg sintetizado por reducción química, se mezclaron 40 μl de etanol grado espectroscópico, 5 μl de Nafion® (5 wt. %, Du Pont 1000EW) y 1 mg de una mezcla de electrocatalizador y carbón Vulcan XC-72 al 10% en peso de PdAg. Posteriormente se depositaron 4 μl de tinta en un electrodo con diámetro de 3 mm, la cantidad estimada de catalizador es de 0.12 mg cm^{-2} .



Antes de iniciar las voltamperometrías cíclicas se burbujeo N_2 durante 30 minutos para desoxigenar la solución, después con el fin de eliminar impurezas y activar el electrodo se realizaron 30 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mV s^{-1} . Posteriormente se saturó el electrolito con oxígeno y se realizaron las voltamperometrías lineales con EDR, con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y a diferentes velocidades de rotación entre 100 y 900 rpm.

Para los experimentos de impedancia el electrodo se activo de la misma manera pero en atmósfera de O_2 . Los espectros de impedancia de la interface (PdAg/C)/ H_2SO_4 0.5 M fueron obtenidos inmediatamente después de la aplicación de un paso de potencial (E) de 180 segundos. Los espectros fueron obtenidos al mismo valor de potencial, durante todo el experimento el electrodo de trabajo estuvo rotando a 1000 rpm. La aplicación de potencial y la rotación del electrodo se realizaron con la finalidad de lograr un estado pseudo-estacionario. Las mediciones de impedancia fueron desarrolladas a diferentes valores de E (es decir, 0.65 V, 0.60 V, 0.53 V, 0.46 V, 0.43 V, 0.38 V, 0.30 V y 0.21 V vs ENH), con una perturbación en la señal de 10 mV.

3.- Resultados y Discusión

3.1.- Caracterización Física

El espectro de difracción de PdAg obtenido se muestra en la Figura 1 y se compara a manera de referencia con el paladio. El patrón seguido por el compuesto indica que la fase cristalina del paladio hexagonal (fcc) está presente en forma mayoritaria (JCPDC card 00-046-1043). La adición de plata condujo a una disminución en el tamaño de partícula estimado en el ancho de los picos y de lo reportado en compuestos de Pd conteniendo níquel⁹, al calcular el tamaño de partícula con el software Topas Academic para el material obtenido da un resultado de 9 nm. Se puede apreciar un desplazamiento a la izquierda de los picos del PdAg respecto a los picos del paladio solo indicando que se formó la aleación. También se observa una disminución en el porcentaje de cristalinidad, que al ser evaluada con el software Eva se obtiene un valor de 35 %. Estudios previos¹¹ indican que la disminución en el porcentaje de cristalinidad de un electrocatalizador está relacionada con el aumento en la actividad catalítica hacia la RRO.

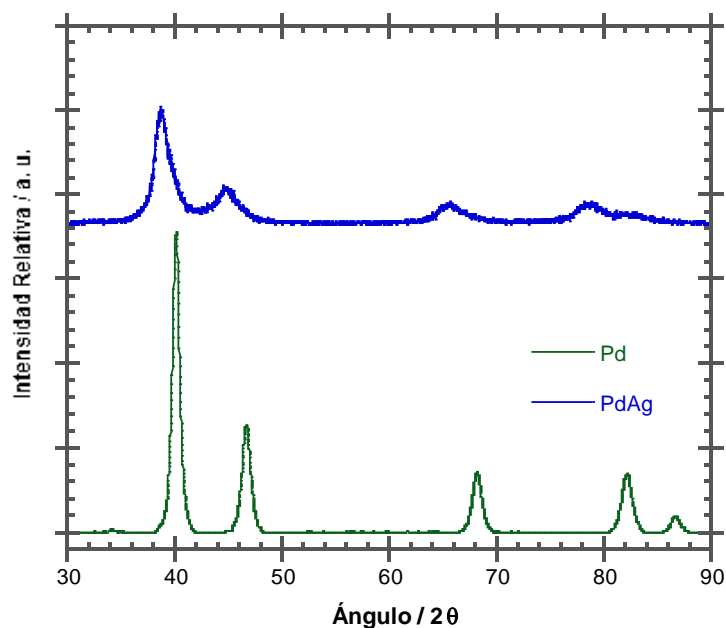


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de polvos.

En la Figura 2 a se presenta la imagen MET y en la Figura 2 b se muestra el patrón de difracción obtenido por MET. Podemos observar que el PdAg forma agregados de entre 50 y 100 nm de tamaño, constituidos por partículas de ~10 nm confirmando lo calculado a partir de DRX. Se trata de un material policristalino según el patrón en forma de anillos obtenido.

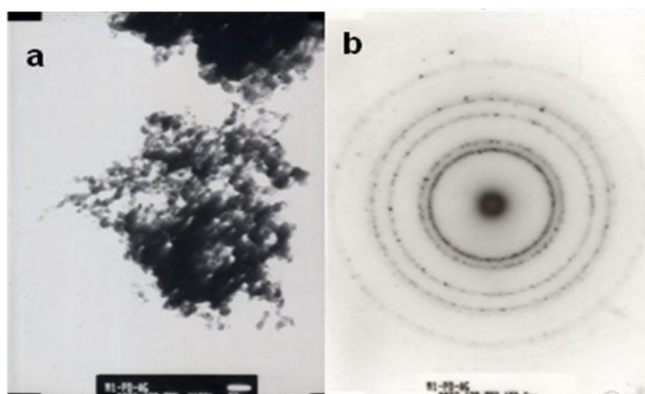


Figura 2. a) Micrografía Electrónica de Transmisión, c) Patrón de Difracción.

La micrografía obtenida para el PdAg se muestra en la Figura 3. Se puede observar que este catalizador presenta una morfología irregular con tamaños de agregados de entre 50 y 150 nm aproximadamente. Las observaciones obtenidas por MEB son consistentes con los resultados obtenidos de MET.

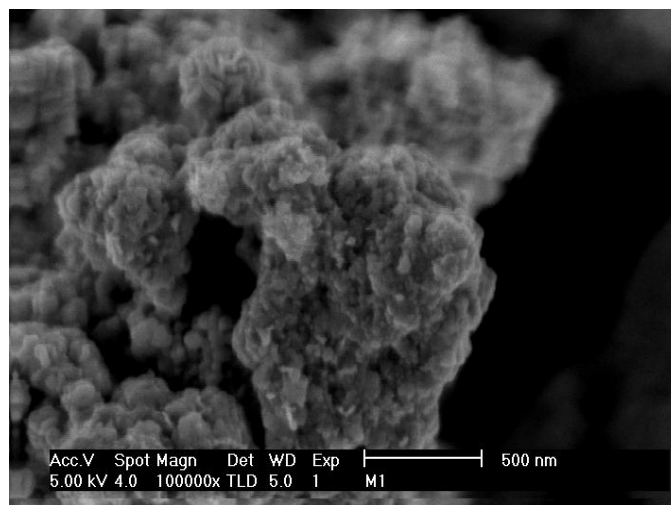


Figura 3. Imagen MEB de PdAg.

3.2.- Caracterización Electroquímica

En la Figura 4 se presentan los voltamperogramas cíclicos del catalizador y del paladio, se puede apreciar un evidente aumento de un orden de magnitud en la densidad de corriente respecto al Pd. También se observa un ligero desplazamiento hacia potenciales negativos del pico la reacción de reducción del PdAg respecto al pico del paladio sólo.

Las corrientes cinéticas obtenidas de PdAg versus potencial se comparan con las respuestas que presentan Pd sintetizado por el mismo método y Pt comercial nanoparticulado en la Figura 5. Se observa que la incorporación de la plata incrementa la actividad catalítica del paladio hacia la RRO. Insertada en la Figura 5 se muestran las curvas de polarización obtenidas a diferentes velocidades de rotación donde se aprecia un potencial de circuito abierto de 0.85 V y que no existe una zona bien definida donde sólo predomine el control por el transporte de masa.

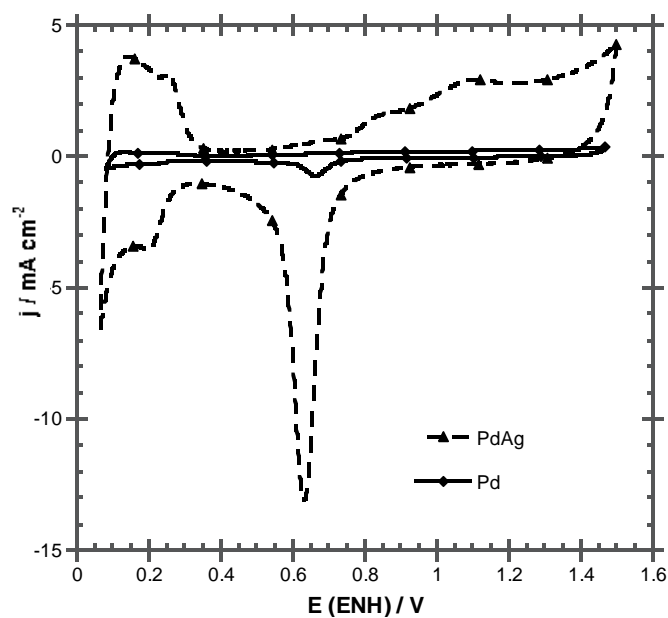


Figura 4. Voltamperogramas de Pd y PdAg en H_2SO_4 0.5 M a 100 mV s^{-1} , en atmósfera de N_2 .

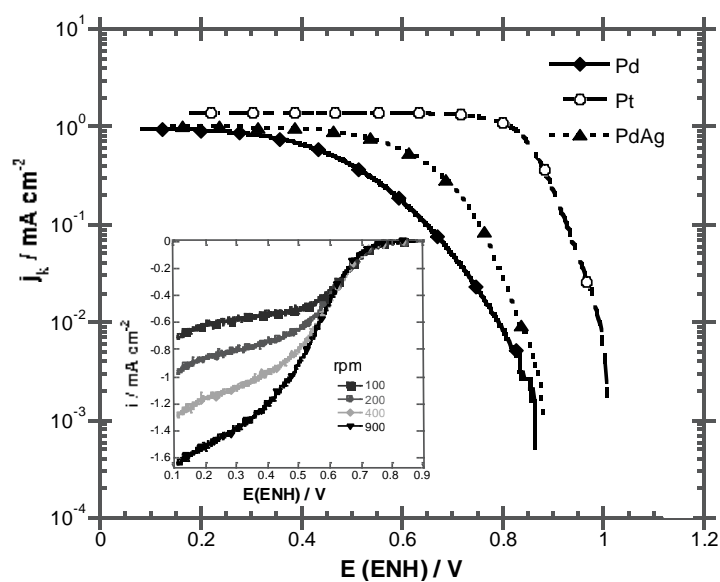


Figura 5. Gráfica de Tafel para la RRO a 25°C . Insertado se muestra las curvas de polarización para el PdAg en estado estacionario e H_2SO_4 0.5M.

En la Tabla I se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de la corrección por transporte de masa de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación. Puede observarse que el catalizador presenta una pendiente de Tafel, $-b$ cercana a los 0.120 V dec^{-1} lo que indica que la etapa determinante de la reacción cinética es la transferencia del primer electrón hacia el oxígeno adsorbido¹². Comportamiento semejante al reportado para Pd y Pt. Respecto a la densidad de corriente se obtiene un valor de $1.317 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$, valor en el orden de lo reportado para algunos catalizadores nanométricos conteniendo Ru o Pd^{9,13}.

Tabla I. Parámetros cinéticos obtenidos a 25°C para la RRO en medio ácido.

	Pt	Pd	PdAg
$-b / \text{V dec}^{-1}$	0.121	0.126	0.122
$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$	5.055×10^{-4}	3.003×10^{-6}	1.317×10^{-6}
α	0.49	0.47	0.48

En la Figura 6 se presentan los espectros de impedancia del electrocatalizador de PdAg obtenidos experimentalmente y los simulados. Los diagramas de impedancia presentan dos comportamientos dependiendo del potencial, i) Los espectros adquiridos a $E > 0.48 \text{ V}$ muestran un bucle (figura 6a) asociado a un solo proceso; en la figura 6a se observa que las componentes real e imaginaria de los diagramas de Nyquist disminuyen conforme el potencial se vuelve más negativo. De manera similar en los diagramas de fase para $E > 0.48$ se puede observar la forma de una constante de tiempo (figura 6b). En el caso ii) $E \leq 0.48$ los diagramas de Nyquist muestran dos bucles (figura 6c) lo cual puede ser asociado a dos procesos. Los correspondientes diagramas de fases también presentan dos constantes de tiempo (figura 6d), ambas constantes se observan a frecuencias medias. De la literatura, se sabe que en medio ácido el Pd procede preferencialmente por la vía de 4 electrones para la RRO^{2,3} formando H_2O y que en la Ag la reducción se lleva a cabo principalmente vía 2 electrones¹⁴. Del voltamperograma cíclico se observa que el comportamiento del catalizador PdAg es similar al del Pd; por lo cual se puede asociar la primera constante de tiempo a la reducción del O_2 a H_2O . La segunda constante de tiempo puede ser asociada a un segundo proceso, probablemente a la reducción del H_2O_2 formado. Sin embargo, es necesaria más experimentación para confirmar la hipótesis.

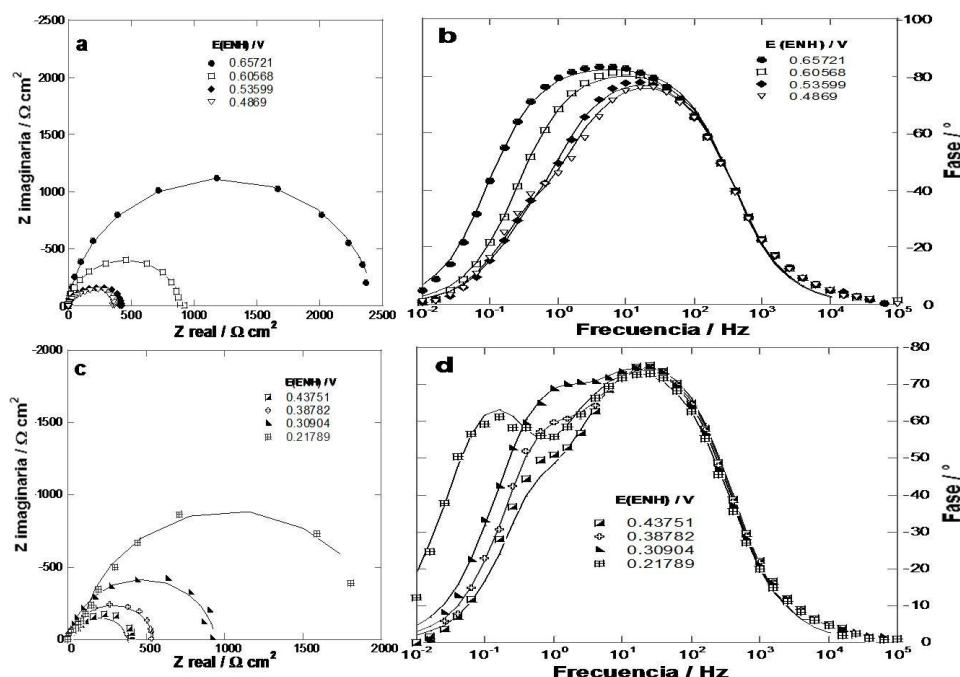


Figura 6. Espectros de Nyquist y Bode del electrocatalizador de PdAg, en H_2SO_4 0.5M saturado de O_2 . Los marcadores son los espectros obtenidos experimentalmente y las líneas continuas representan lo obtenidos de la simulación.

Con el fin de obtener información cuantitativa de los diagramas de impedancia, se emplearon los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 7. En esta figura, la R_{sol} es la resistencia de la solución la cual es aproximadamente constante para ambos comportamientos y tiene un valor de $1 \Omega \text{ cm}^{-2}$, C_{dc} se modelo como un elemento de fase constante pero dado que n dio valores muy cercanos a 1 se asocia a la capacitancia de la doble capa en los 2 casos. Las R_{tc} y R_{tc1} en ambos circuitos representa la resistencia de la transferencia de carga asociada al primer proceso de formación de H_2O . La R_{tc2} del circuito ii representa la resistencia de la transferencia de carga asociada a la formación de H_2O_2 . La C está asociada a la capacitancia de la adsorción de intermediarios.

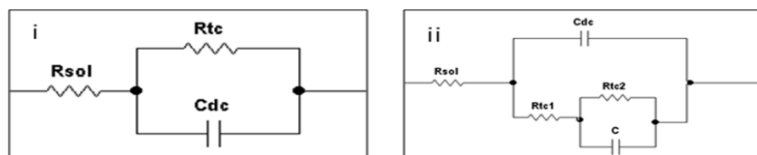


Figura7. Circuito eléctricos utilizados para modelar los espectros de impedancia del PdAg con el software Boukamp para i) $E > 0.48 \text{ V}$ y ii) $E \leq 0.48$.

Los valores de R_{tc} y R_{tc1} pueden ser usados para determinar los parámetros cinéticos de la RRO de manera similar a como se hace en las gráficas de Tafel obtenidas de la técnica de EDR. La Figura 8 muestra el comportamiento $\eta = E - E_{CA}$ versus $\text{Log } 1/R_{tc,1}$. (E_{CA} es el potencial de circuito abierto ~ 85 V). La pendiente de Tafel obtenida de esta manera $-b$ es 0.126 V dec^{-1} y el coeficiente de transferencia de carga α es 0.46 ambos valores similares a los obtenidos mediante EDR.

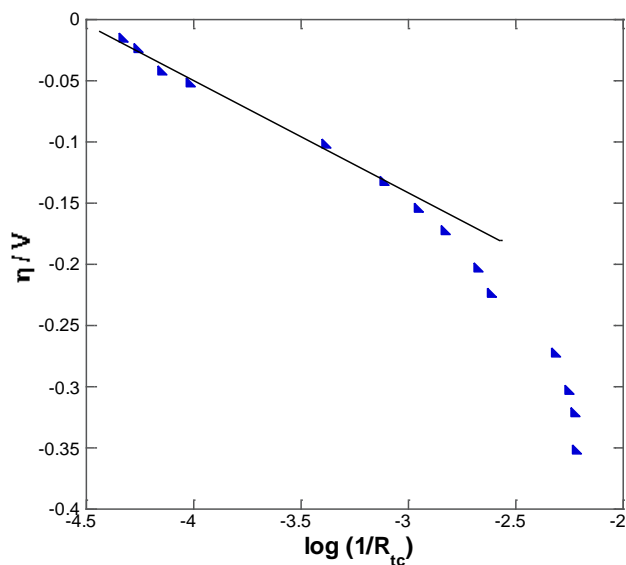
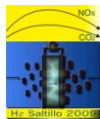


Figura 8. Variación de η vs $\text{Log } 1/R_{tc}$ de PdAg en una solución de H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 .

4.- Conclusiones

Este estudio demuestra que es posible sintetizar compuestos bimetalicos de tamaño nanométrico por el método de reducción de sales. La caracterización física muestra la formación de partículas de 9 nm promedio de un material policristalino.

La evaluación electroquímica indica que el material sintetizado presenta actividad catalítica para la RRO. Se observa que la adición de Ag mejora el desempeño del Pd como catalizador de la RRO. La EIE permite la determinación de los parámetros cinéticos con valores semejantes a los obtenidos por EDR.



5.- Agradecimientos

Los autores agradecen a Dr. Gerardo Cabañas, Dr. José Chávez, Dr. H. Yee-Madeira y M. C. Juan Antonio Jiménez por la asistencia técnica y al ICYTDF (OCF-OSF) por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este proyecto. DCMC agradece al CONACYT por la beca doctoral otorgada.

6.- Referencias

-
- ¹ M. Gustavsson, H. Ekstroem, P. Hanarp, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, *J. Power Sources* 163 (2007) 671.
 - ² L. D. Burke, J. K. Casey, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1284.
 - ³ J. J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 172 (2007) 229.
 - ⁴ J. L. Fernández, D. A. Walsh, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 357.
 - ⁵ K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K.-I. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A20.
 - ⁶ M. Shao, P. Liu, J. Zhang and R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 6772.
 - ⁷ J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 5245.
 - ⁸ B. Veisz, L. Tóth, D. Teschener, Z. Paál, N. Gyorffy, U. Wild, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 238 (2005) 56.
 - ⁹ G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3596.
 - ¹⁰ R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar and O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 153 (2006) 11.
 - ¹¹ R.G. González Huerta, *Síntesis y Estudio Electrocatalítico de Compuestos de Rutenio para su Aplicación en una Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico*, Tesis doctoral, CINVESTAV, México (2005).
 - ¹² E. Yeager, *Electrochimica Acta* 92 (1984) 1527.
 - ¹³ K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 192 (2009) 165.
 - ¹⁴ B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2264.