

# Catalizadores para la Reacción de Electrooxidación de Amoníaco: Estudio con Diferentes Concentraciones de $\text{NH}_4\text{OH}$

Catalysts for the Electrooxidation Ammonia Reaction: Analysis with different  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrations

Presentación: 6-7/10/2020

Doctorando:

**Emir Saab**

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAITecS), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina  
emirsaab@gmail.com

Directora:

**Ana Castro Luna**

Co-directores:

**Mariano Asteazarán y Germán Céspedes**

## Resumen

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química proveniente de una reacción en energía eléctrica. La búsqueda de un combustible limpio, sustentable y con alta energía ha llevado a la creciente consideración de combustibles basados en nitrógeno, como el amoníaco.

El amoníaco líquido se puede almacenar en grandes tanques a temperatura ambiente de forma segura como los actuales combustibles fósiles. Cada año se producen más de 200 millones de toneladas de amoníaco y se distribuyen a nivel mundial a través de tuberías, y camiones cisterna lo que hace que el amoníaco esté disponible y sea barato.

El platino (Pt), es el catalizador por excelencia en las celdas de combustible debido a su alta electroactividad. Sin embargo, este metal precioso no es abundante en la naturaleza y su costo es elevado, lo que provoca que el desarrollo de celdas de combustible no sea comercialmente atractivo (Céspedes et al., 2016). El Departamento de Energía de EE. UU. (DoE) ha estimado que para hacer un uso masivo de las celdas el precio debería reducirse a unos 40 USD/kW en sistemas de 80 kW (Qaseem et al., 2016). Para reducir el costo asociado con el uso de Pt se sintetizan catalizadores nanoestructurados, aumentando así en gran medida la superficie específica y el número de átomos que se encuentran en la superficie del catalizador. Además, el Pt se suele combinar con otros elementos para potenciar su actividad catalítica (Zhong et al., 2013). La actividad catalítica de los materiales a preparar depende fuertemente del método de síntesis a implementar, ya que puede controlar el tamaño, forma y composición de las nanopartículas catalíticas. En los últimos años se han desarrollado métodos sintéticos reproducibles. De esta forma, se pueden obtener nanopartículas combinando diferentes metales en forma de aleación. Se evaluaron electrocatalizadores conocidos como el ya mencionado Pt, en su forma comercial Pt-EOTEK a distintas concentraciones de amoníaco y bimetalicos del tipo PtM (con M = Ni, Ru) dispersos sobre un soporte conductor de alta superficie, preparados utilizando métodos de síntesis que implican la reducción química de los precursores metálicos para el catalizador en cuestión.

**Palabras clave:** celda de combustible, tecnologías del hidrogeno, energías renovables, energías alternativas

## Abstract

Fuel cells are electrochemical devices that convert directly chemical energy in electrical energy. The search for a clean, economical and sustainable fuel with high density energy has led to the growing consideration of fuels based on nitrogen, such as ammonia.

Ammonia is an excellent source of hydrogen in its liquid form. Liquid ammonia can be stored in large tanks at room temperature and is safer than propane and as safe as gasoline. More than 200 million tons of ammonia are produced each year and distributed globally via pipelines, tankers & trucks, making ammonia readily available and cheap.

Platinum (Pt) is the catalyst par excellence in fuel cells due to its high electroactivity. However, this precious metal is not abundant in nature and its cost is high, which causes the development of fuel cells is not commercially attractive (Cespedes et al., 2016). The US Department of Energy (DOE) has estimated that to make the mass use of the cells the price should be reduced to about 40 USD/kW in 80 kW systems (Qaseem et al., 2016). To reduce the cost associated with the use of Pt are synthesized nanostructured catalysts, thereby greatly increasing the surface area specific and the number of atoms found on the surface of the catalyst. Additionally, the Pt is usually combined with other elements to enhance the catalytic activity thereof (Zhong et al., 2013). The catalytic activity of the materials to be prepared strongly depends on the method of synthesis to be implemented, since it can control the size, shape and composition of the catalytic nanoparticles. In recent years reproducible synthetic methods have been developed. In this way, nanoparticles can be obtained by combining different metals in alloy shape, core-shell, etc.

Electrocatalysts known as the aforementioned Pt, in its commercial form Pt-EOTEK to different concentrations of ammonia, and bimetallic of the PtM type (with M = Ni, Ru) dispersed on a high-surface conductive support were evaluated using synthetic methods that involve the chemical reduction of the metallic precursors for the catalyst in question.

**Keywords:** fuel cell, hydrogen technology, renewable energy, alternative energy

## Introducción

Para la síntesis de electrocatalizadores empleados en la reacción de oxidación de amoníaco (AOR), el método utilizado, juega un papel muy importante en la performance de los materiales activos producidos. La actividad catalítica de los materiales a preparar depende fuertemente del método de síntesis a implementar, ya que éste puede controlar la composición, grado de aleación, tamaño de partícula, estructura superficial, morfología, forma y composición de las nanopartículas catalíticas (Park et al., 2015; Qaseem et al., 2016; Shao et al., 2016).

Se desarrollaron y evaluaron electrocatalizadores dispersados sobre un soporte conductor de alta área superficial, en este caso carbón VULCAN® empleando un método de síntesis que involucra la reducción química de los precursores metálicos para el catalizador en cuestión, empleando agentes surfactantes para controlar el tamaño y forma de la nanopartícula y como agente reductor etilenglicol (método poliol), borohidruro de sodio, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a altas temperatura, etc. (Asteazaran et al., 2015).

En la determinación de los catalizadores para la electrooxidación de amoníaco en medio alcalino se tuvo en cuenta la composición de los catalizadores deseados, la relación atómica más adecuada entre los elementos que conformarán el catalizador, la estructura y tamaño de las nanopartículas, la carga de material activo sobre el soporte conductor, etc. (Endo et al., 2004; Silva et al., 2015; Zhong et al., 2013).

La evaluación electrocatalítica de los materiales sintetizados para la AOR incluyó una serie de parámetros tales como la Actividad Másica (MA) y la Actividad Específica (SA), la densidad de corriente normalizada por el Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA), durabilidad, es decir, la habilidad del electrocatalizador a resistir cambios permanentes de la performance en el tiempo (Katayama et al., 2015; Zhong et al., 2013). Los catalizadores sintetizados, fueron producidos por un método de impregnación modificada (Asteazaran, 2018). Estos materiales se han estudiado como potenciales catalizadores para la electrooxidación del amoníaco y se emplearon técnicas como voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

## Desarrollo

El platino es el catalizador más activo para el proceso de oxidación de amoníaco, sin embargo, es caro y se inactiva fácilmente por la adsorción de nitrógeno. Se han investigado catalizadores mono y bimetalicos. Para hacer que las celdas de combustible de amoníaco sean comercialmente atractivas, la cantidad de metales preciosos debe reducirse. Esto se puede lograr utilizando electrocatalizadores como nanopartículas dispersas en soportes conductores de alta área de superficie, por ejemplo, negro de carbón VULCAN®.

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos soportados sobre dicho carbón, tales como PtRu y PtNi utilizando un método de impregnación modificado (Asteazaran et al., 2015; Asteazaran, 2018). Estos materiales sintetizados han sido estudiados como potenciales catalizadores para la electrooxidación de amoníaco.

Se utilizaron técnicas como CV y CA para la caracterización electroquímica. Estos estudios para la AOR se llevaron a cabo en una celda de PTFE de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo un electrodo de disco rotante (RDE) de carbón vítreo ( $0,07 \text{ cm}^2$ ), sobre el que se depositó una capa delgada de catalizador, una gran superficie de Pt (chapa de Pt de  $1 \text{ cm}^2$ ) como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia ( $E=0,22 \text{ V}$ ). Se utilizó KOH 1 M como electrolito soporte, al que se agregaron cantidades crecientes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, previa desoxigenación con  $\text{N}_2$  de la solución electrolítica, utilizando un potenciostato Gamry Reference 3000®.

Para la preparación del electrodo de trabajo se pulió el carbón vítreo con una suspensión de alúmina y se limpió de forma adecuada. Se utilizó agua ultra pura obtenida de un sistema Milli-Q® en todos los procedimientos experimentales. La tinta catalítica se preparó dispersando el polvo del electrocatalizador en agua. La misma se ultrasonicó durante 30 min. Posteriormente, se depositaron  $12 \mu\text{l}$  del dispersado sobre la superficie del RDE y una vez seco se adicionaron una micro cantidad de solución de Nafion® al 5 % en metanol. Se empleó como referencia el comportamiento de un catalizador comercial de Pt E-TEK®.

Se realizaron CV a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  en KOH 1 M, como electrolito soporte, y concentraciones crecientes de 0,05 a 0,5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Los resultados para los diferentes catalizadores se muestran en las **Figura 1**, **Figura 2** y **Figura 3**, para Pt-E-TEK, PtNi y PtRu, respectivamente. Los electrocatalizadores fueron previamente ciclados en KOH 1 M hasta obtener un perfil estable. Los experimentos crono-amperométricos se llevaron a cabo durante 600 s a  $E= 0,35 \text{ V}$  (**Figura 4**). Todos los gráficos fueron normalizados respecto a la carga de Pt.

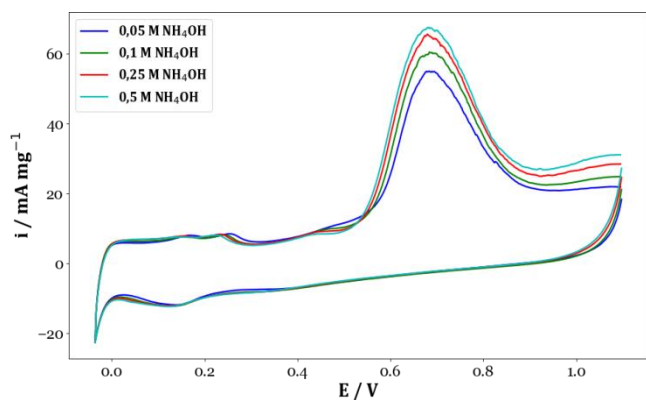


Figura 1: CV a 20 mVs<sup>-1</sup> del Pt-E-TEK a diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>OH

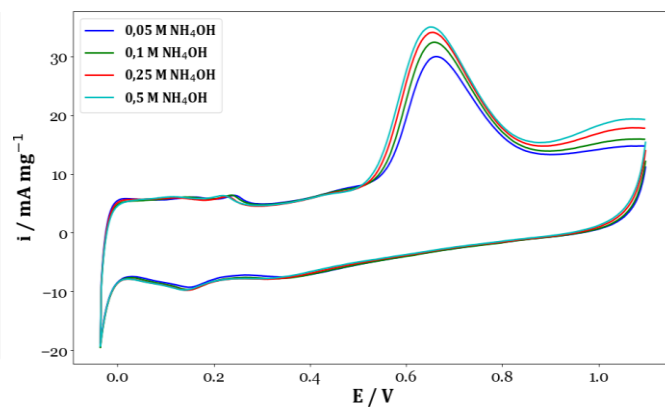


Figura 2: CV a 20 mVs<sup>-1</sup> del PtNi a diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>OH

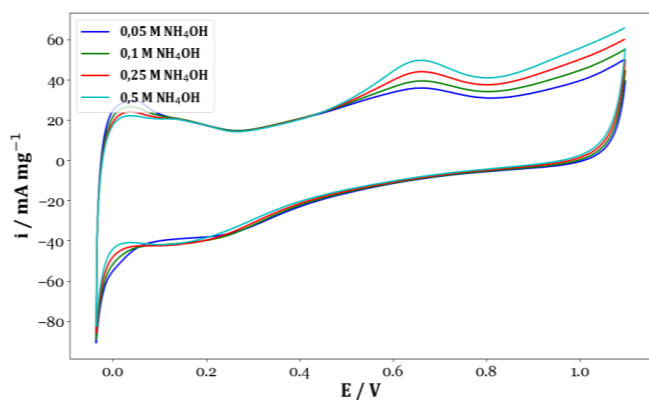


Figura 3: CV a 20 mVs<sup>-1</sup> del PtRu a diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>OH

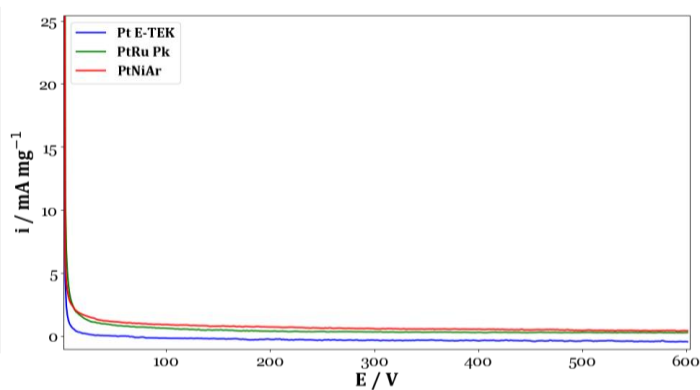


Figura 4: CA a E= 0.35 V de Pt-E-TEK, PtRu, PtNi durante 600 s a una concentración de NH<sub>4</sub>OH 0.5 M

## Conclusiones

Se logró sintetizar de forma adecuada materiales nanoestructurados con buenas propiedades electrocatalíticas frente a la AOR en medio alcalino. El método de impregnación modificado ha mostrado ser muy adecuado para la obtención de este tipo de material de electrodo para la celda de combustible de amoníaco directa. De los materiales sintetizados, el PtRu, resultó ser el material menos activo para electrooxidar amoníaco. Así también, se observa que una concentración de NH<sub>4</sub>OH 0,5 M es muy apropiada para la evaluación de la AOR ya que se aprecia una pequeña diferencia entre las concentraciones más altas de amoníaco.

## Referencias

Asteazaran, M. (2018). Preparación y caracterización de materiales catalíticos para una Celda de Combustible de Metanol Directo. Análisis del desempeño de un prototipo. (Tesis doctoral). Universidad Tecnológica Nacional 409.

Asteazaran, M., Cespedes, G., Moreno, M. S., Bengió, S., & Castro Luna, A. M. (2015). Searching for suitable catalysts for a passive direct methanol fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42), 14632-14639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.134>

German Cespedes, Mariano Asteazaran, & Ana M. Castro Luna. (2016). Effect of Water Content in the Gas Diffusion Layer of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM Fuel Cell. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 6(4). <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2016.7-8.004>

Endo, K., Nakamura, K., Katayama, Y., & Miura, T. (2004). Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode. *Electrochimica Acta*, 49(15), 2503-2509. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.025>

Katayama, Y., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., & Eguchi, K. (2015). Electrochemical Oxidation of Ammonia over Rare Earth Oxide Modified Platinum Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(17), 9134-9141. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01710>

Park, S.-A., Lee, E.-K., Song, H., & Kim, Y.-T. (2015). Bifunctional enhancement of oxygen reduction reaction activity on Ag catalysts due to water activation on LaMnO<sub>3</sub> supports in alkaline media. *Scientific Reports*, 5(1), 13552. <https://doi.org/10.1038/srep13552>

Qaseem, A., Chen, F., Wu, X., & Johnston, R. L. (2016). Pt-free silver nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Catalysis Science & Technology*, 6(10), 3317-3340. <https://doi.org/10.1039/C5CY02270C>

Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P., & Chenitz, R. (2016). Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*, 116(6), 3594-3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>

Silva, J. C. M., da Silva, S. G., De Souza, R. F. B., Buzzo, G. S., Spinacé, E. V., Neto, A. O., & Assumpção, M. H. M. T. (2015). PtAu/C electrocatalysts as anodes for direct ammonia fuel cell. *Applied Catalysis A: General*, 490, 133-138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.015>

Zhong, C., Hu, W. B., & Cheng, Y. F. (2013). Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia. *J. Mater. Chem. A*, 1(10), 3216-3238. <https://doi.org/10.1039/C2TA00607C>