

Tecnología de energía sustentable libre de carbono: estudio de electrocatalizadores para las Celdas de Combustible de Amoníaco Directo

Carbon-free sustainable energy technology: study of
electrocatalysts for Direct Ammonia Fuel Cells

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando:

Emir Saab

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAITecS) - Centro de Investigación de Codiseño Aplicado (CODAPLI) -
Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional (UTN – FRLP), Buenos Aires-Argentina.

emirsaab@gmail.com

Directora:

Ana Castro Luna

Codirectores

Mariano Asteazaran y Germán Cespedes

Resumen

El amoníaco, un medio de almacenamiento indirecto de hidrógeno (contiene un 17,8% en peso de H₂), podría ser un combustible libre de carbono ideal para las celdas de combustible. Las celdas de combustible alcalinas de amoníaco directo (DAAFC) emplean membranas alcalinas de intercambio de aniones (AEM). Éstas, además de presentar alta eficiencia energética, son compatibles con catalizadores no preciosos o con bajo contenido de estos, lo que se traduce en un costo menor en comparación con las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones. Las celdas de combustible de amoníaco directo presentan aún baja actividad catalítica de los electrocatalizadores y dificultad de oxidación del amoníaco a bajas temperaturas. Es por ello, que es necesario investigar acerca de los posibles electrocatalizadores que potencien la reacción de oxidación de amoníaco. En este trabajo, se busca mostrar el uso o progreso de los electrocatalizadores desarrollados con bajo contenido de platino para el futuro avance de las DAAFC.

Palabras clave: amoníaco, celdas de combustible, energía sustentable

Abstract

Ammonia, an indirect hydrogen storage medium (containing 17.8 %_{wt} H₂), could be an ideal carbon-free fuel for fuel cells. Direct ammonia alkaline fuel cells (DAAFC) employ alkaline anion exchange membranes (AEM). Besides high energy efficiency, they are compatible with non-precious or low-precious catalysts, which results in lower costs compared to proton exchange membrane fuel cells. Direct ammonia fuel cells still have low catalytic activity of the electrocatalysts and difficulty of ammonia oxidation at low temperatures. Therefore, it is necessary to investigate possible electrocatalysts that enhance the ammonia oxidation reaction. In this work, we seek to show the use or progress of electrocatalysts developed with low platinum content for the future advancement of DAAFC.

Keywords: ammonia, fuel cells, sustainable energy

Introducción

El uso de combustibles fósiles en diversas áreas, como la industria y transporte, han generado algunos problemas para el medio ambiente y salud humana. Alrededor del 0,4% de la concentración de dióxido de carbono se acumula anualmente en la atmósfera, como resultado del consumo masivo de combustibles fósiles y la deforestación (Züttel 2010), lo que puede contribuir al cambio climático, aumentos en el nivel del mar y de la frecuencia de eventos climáticos extremos. Para paliar los efectos adversos del uso de combustibles fósiles, se propone utilizar hidrógeno como una fuente alternativa sostenible, para alcanzar el objetivo de cero emisiones de carbono.

Aunque la electricidad de origen renovable producida, por ejemplo, por un sistema de energía solar y eólica impulsa el proceso de ruptura del agua para formar hidrógeno verde, el almacenamiento rentable de hidrógeno sigue siendo una parte difícil para la economía del hidrógeno, debido a la baja densidad volumétrica del hidrógeno gaseoso (Züttel 2003). El almacenamiento de hidrógeno suele llevarse a cabo mediante la compresión del hidrógeno gaseoso, un volumen de 11 m³ puede almacenar 1 kg de hidrógeno gaseoso a 25 °C y 1 bar de presión (Züttel 2003). En general, el hidrógeno podría almacenarse de forma física o química (Eberle 2010), de forma gaseosa en cilindros a alta presión (Züttel 2003), como hidrógeno líquido (Eberle 2010) y como hidrógeno sólido en materiales tales como los hidruros metálicos (Murray 2009, Jain 2010, Lim 2010).

Además de considerar los materiales que sirven para almacenar hidrógeno, éste también puede ser conservado en medios indirectos de almacenamiento, formando compuestos tales como el amoníaco, metano, metanol, etilenglicol, entre otros (Lan 2012, Pan 2020, Pan 2019). De éstos, solo el amoníaco puede proporcionar energía limpia sin emitir dióxido de carbono a la atmósfera, y además, posee una densidad de energía superior al del hidrógeno comprimido (Zamfirescu 2008). El amoníaco es un candidato ideal como combustible verde. Japón, un país escaso de recursos energéticos naturales, ha considerado al amoníaco como la potencial alternativa energética del hidrógeno. Además, recientemente los países centrales han puesto el foco en Argentina y otros países de la región ya que los consideran actores de gran relevancia para el futuro desarrollo de esta industria verde debido a los extraordinarios recursos renovables, sobre todo por el potencial solar y eólico existente en el noroeste y la Patagonia, respectivamente.

Más allá de las ventajas del amoníaco antes mencionadas, este compuesto químico puede ser un potencial candidato como combustible para la tecnología de celdas de combustible (Zhao 2019). Según varias investigaciones sobre DAAFC en los últimos años (Afif 2016) el amoníaco puede ser un candidato ideal para alimentar estas celdas, tanto de forma directa como por descomposición del mismo para abastecer la celda con hidrógeno. Se han desarrollado numerosos estudios sobre el uso de electrocatalizadores de Pt para la oxidación de amoníaco en electrolitos alcalinos (Müller 1905, Vitse 2005, Endo 2005, Baltruschat 2004, de Mishima 2008, Herron 2015, Liu 2021, Bunce 2011). Sin embargo, el catalizador de metal de Pt puro

presenta un costo elevado, y su actividad sufre los efectos de envenenamiento de la adsorción de nitrógeno N_{ad} . Se ha tratado de mejorar la actividad catalítica mediante la síntesis de electrocatalizadores bimetálicos (Endo 2004, Lomocso 2011, Assumpção 2014, Suzuki 2012, Assumpção 2015).

En este trabajo se presenta el desarrollo de electrocatalizadores basados en platino y combinados para favorecer la reacción de electrooxidación de amoníaco como material de electrodo en una DAAFC.

Desarrollo

En este trabajo, la evaluación electroquímica del catalizador sintetizado PtIr/C, fue llevada a cabo, en una celda electroquímica de tres electrodos, diseñada y construida en el laboratorio con material de politetrafluoroetileno (PTFE), debido al uso como electrolito soporte de una solución de KOH 1 M. Se utilizó como contraelectrodo una lámina de Pt de 1 cm^2 , un electrodo de Ag/AgCl como referencia (construido en el laboratorio) y como electrodo de trabajo un disco rotante (RDE) de carbón vítreo de $0,071 \text{ cm}^2$ de área geométrica sobre el que se depositó una capa delgada del catalizador bajo estudio.

Para preparar el electrodo de trabajo, primero se realizó un dispersado en agua destilada del catalizador sintetizado. Se pesó cantidades necesarias de catalizador, posteriormente se mezcló con agua destilada y se agitó con ultrasonido durante 30 min para obtener un dispersado homogéneo. Con una micropipeta automática se depositó una pequeña cantidad del dispersado sobre el electrodo de carbón vítreo asegurando una carga de Pt de 0,019 mg. Se dejó secar y se cubrió con 84 μL de solución de Nafion® en metanol (0,45:100 Nafion® 5 % metanol). De esta forma, una vez que se evapora el solvente, el electrodo está listo para poder ser utilizado.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en una ventana de potencial desde 0,0 hasta 1,2 V en KOH 1 M como electrolito soporte, y concentraciones crecientes desde 0,01 a 0,5 M de NH_4OH . Los electrocatalizadores fueron previamente ciclados en KOH 1 M hasta obtener un perfil estable. Los experimentos cronamperométricos se llevaron a cabo durante 600 s aplicando un potencial de $E = 0,35 \text{ V}$.

Todos los valores de potencial se encuentran referidos al SHE (electrodo estándar de hidrógeno) y las densidades de corriente se normalizaron por mg_{Pt} . Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando un potenciostato Gamry Reference 3000®.

Resultados

Con el fin de comparar el desempeño del material sintetizado con un electrocatalizador comercial de Pt/C, en la Figura 1, se superponen los voltamperogramas de la AOR sobre ambos catalizadores para una concentración de 0,5 M NH_4OH . Se puede observar que la adición de Ir al catalizador de Pt produce un adelantamiento en el potencial de comienzo de la reacción de oxidación del amoníaco, en comparación con el Pt comercial. Además, sobre el PtIr/C se obtiene un aumento de la densidad de corriente de pico de la AOR.

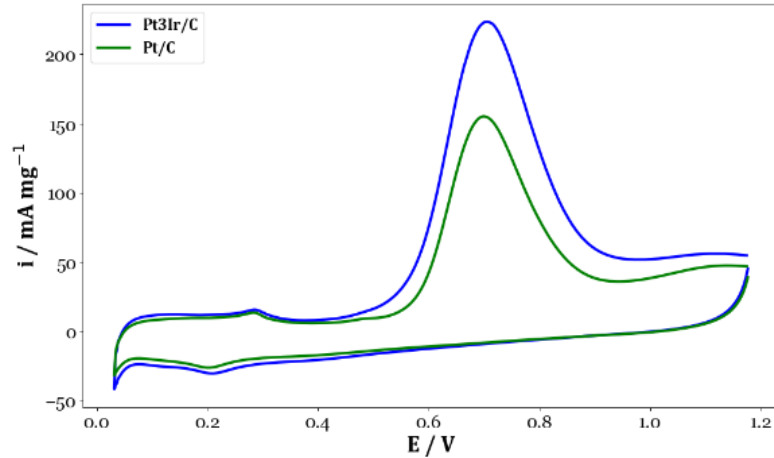


Figura 1: Voltamperograma cíclico de electrocatalizadores en 0,5 M NH_4OH + 1 M KOH a 20 mVs^{-1} .

De las cronoamperometrías a $E=0,35\text{V}$ representadas en la Figura 2, se puede observar que la estabilidad del catalizador de Pt/C es inferior a la del PtIr/C.

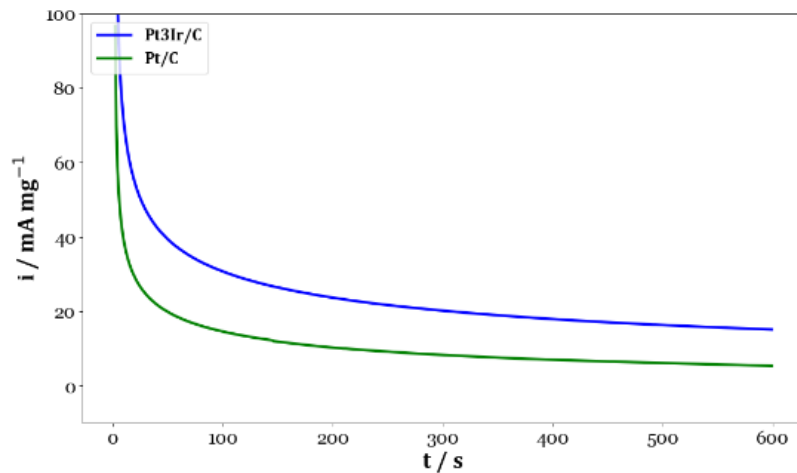


Figura 2: Cronoamperograma de PtIr/C y Pt/C en 0,5 M NH_4OH + 1 M KOH a $E=0,35 \text{ V}$.

Una posible razón del efecto beneficioso de combinar Ir y Pt en el catalizador AOR es que cuanto mayor sea la fuerza de enlace Ir-N, también será mayor la fuerza de enlace Ir-O (H), resultando posiblemente en la competencia por los sitios superficiales de Ir por el OH adsorbido. En consecuencia, el inicio de la AOR podría darse a potenciales bajos sobre los sitios de Pt, y aún más bajos sobre PtIr, facilitado por los sitios de superficie de Ir, con un aumento más fuerte de la actividad del catalizador. (Herron 2015)

Conclusiones

El amoníaco es un candidato ideal para potenciar el desarrollo de las celdas de combustibles y un escenario energético global basado en la economía del hidrogeno. Además, podría permitir resolver uno de los inconvenientes más importantes que presenta la implementación del hidrogeno verde, que es su almacenamiento y transporte. Como combustible de las DAAFC, aun se requiere conseguir electrocatalizadores que presenten mayor actividad catalítica hacia la AOR.

En este trabajo, se ha logrado sintetizar de forma adecuada un electrocatalizador en base a platino que incorpora iridio con el fin de reducir el contenido de Pt y mejorar la actividad catalítica del material. El catalizador de PtIr/C sintetizado ha demostrado ser activo para electrooxidar amoníaco y ha exhibido una mayor actividad catalítica para la AOR que el catalizador comercial de Pt/C.

Referencias

- Afif, A., Radenahmad, N., Cheok, Q., Shams, S., Kim, J. H., & Azad, A. K. (2016). Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 822-835.
- Assumpção, M. H., da Silva, S. G., de Souza, R. F., Buzzo, G. S., Spinacé, E. V., Neto, A. O., & Silva, J. C. M. (2014). Direct ammonia fuel cell performance using PtIr/C as anode electrocatalysts. *International journal of hydrogen energy*, 39(10), 5148-5152.
- Assumpção, M. H., Piasentin, R. M., Hammer, P., De Souza, R. F., Buzzo, G. S., Santos, M. C., ... & Silva, J. C. M. (2015). *Oxidation of ammonia using PtRh/C electrocatalysts: fuel cell and electrochemical evaluation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 136-144
- Baltruschat, H. (2004). Differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15(12), 1693-1706.
- Bunce, N. J., & Bejan, D. (2011). Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8085-8093.
- de Mishima, B. L., & Mishima, H. T. (2008). Ammonia sensor based on propylene carbonate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1), 236-240.
- Eberle, U., & Von Helmolt, R. (2010). Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview. *Energy & Environmental Science*, 3(6), 689-699.
- 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.
- Endo, K., Katayama, Y., & Miura, T. (2005). A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *Electrochimica acta*, 50(11), 2181-2185.
- Herron, J. A., Ferrin, P., & Mavrikakis, M. (2015). Electrocatalytic oxidation of ammonia on transition-metal surfaces: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(26), 14692-14701.
- Jain, I. P., Jain, P., & Jain, A. (2010). Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 303-339.
- Lan, R., Irvine, J. T., & Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1482-1494.

- Liu, D., & Zhao, S. (2021). An efficient combination strategy for high-performance asymmetric-electrolyte metal–air batteries. *Matter*, 4(4), 1090-1092.
- Lim, K. L., Kazemian, H., Yaakob, Z., & Daud, W. R. W. (2010). Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 33(2), 213-226.
- Lomocso, T. L., & Baranova, E. A. (2011). Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M= Ir, Pd, SnOx) nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8551-8558.
- Müller, E., & Spitzer, F. (1905). Elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 38(1), 778-782.
- Murray, L. J., Dincă, M., & Long, J. R. (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294-1314.
- Pan, Z., Bi, Y., & An, L. (2019). Performance characteristics of a passive direct ethylene glycol fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant. *Applied Energy*, 250, 846-854.
- Pan, Z., Bi, Y., & An, L. (2020). A cost-effective and chemically stable electrode binder for alkaline-acid direct ethylene glycol fuel cells. *Applied Energy*, 258, 114060.
- Suzuki, S., Muroyama, H., Matsui, T., & Eguchi, K. (2012). *Fundamental studies on direct ammonia fuel cell employing anion exchange membrane*. *Journal of Power Sources*, 208, 257-262.
- Vitse, F., Cooper, M., & Botte, G. G. (2005). On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 142(1-2), 18-26.
- Zamfirescu, C., & Dincer, I. (2008). Using ammonia as a sustainable fuel. *Journal of Power Sources*, 185(1), 459-465.
- Zhao, Y., Setzler, B. P., Wang, J., Nash, J., Wang, T., Xu, B., & Yan, Y. (2019). An efficient direct ammonia fuel cell for affordable carbon-neutral transportation. *Joule*, 3(10), 2472-2484.
- Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 6(9), 24-33.
- Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., & Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3329-3342.