

Energía limpia y cuidado del medio ambiente a través de celdas de combustible de amoníaco, avance en el uso de nanomateriales.

Clean energy and care for the environment through ammonia fuel cells, advances in the use of nanomaterials.

Presentación: 10/10/ 2023

Emir Saab

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

Ana Castro Luna

Pertenencia (Institución)
correoelectronico@correo.com

Germán Céspedes

Pertenencia (Institución)
correoelectronico@correo.com

Mariano Asteazarán

Pertenencia (Institución)
correoelectronico@correo.com

Resumen

En el contexto de la investigación para la tesis doctoral titulada "Investigación de Celdas de Combustible de Amoníaco Directo como Fuente de Energía Alternativa y el Desarrollo de Electrocatalizadores para las Reacciones de Electrodo en Medio Alcalino", se llevó a cabo un estudio exhaustivo de nanomateriales electrocatalíticos. Estos nanomateriales desempeñan un papel fundamental en la mejora de la eficiencia y la reducción de los costos asociados con las celdas de combustible de amoníaco. Estas celdas, que emplean el amoníaco como combustible, representan una alternativa altamente prometedora a los sistemas de energía convencionales. Esto se debe a su elevada densidad de energía y a la capacidad de producir amoníaco a partir de fuentes renovables.

El amoníaco, podría ser un candidato perfecto como combustible sin emisiones de carbono para las celdas de combustible. A pesar de sus ventajas, las celdas de combustible de amoníaco directo todavía enfrentan problemas, como una baja actividad catalítica de los electrocatalizadores y dificultades en la oxidación del amoníaco a bajas temperaturas. Por esta razón, es imperativo realizar investigaciones para identificar posibles electrocatalizadores que puedan mejorar la reacción de oxidación del amoníaco.

El objetivo principal de este estudio es resaltar la aplicación y el avance de los electrocatalizadores que poseen una menor concentración de platino, con el propósito de impulsar el desarrollo futuro de las celdas de combustible alcalinas de amoníaco directo (DAAFC).

Palabras clave: Celdas de combustible, Amoníaco, Energía limpia, Nanomateriales.

Abstract

In the context of the research for the doctoral thesis titled "Investigation of Direct Ammonia Fuel Cells as an Alternative Energy Source and the Development of Electrocatalysts for Alkaline Electrode Reactions," a comprehensive study of electrocatalytic nanomaterials was conducted. These nanomaterials play a crucial role in enhancing efficiency and reducing costs associated with ammonia fuel cells. These cells, which utilize ammonia as a fuel, present a highly promising alternative to conventional energy systems due to their high energy density and the ability to produce ammonia from renewable sources.

Ammonia could indeed be an excellent candidate as a carbon-free fuel for fuel cells. Despite its advantages, direct ammonia fuel cells still face challenges, such as low catalytic activity of electrocatalysts and difficulties in ammonia oxidation at low temperatures. Therefore, it is imperative to conduct research to identify potential electrocatalysts that can enhance the ammonia oxidation reaction.

The primary objective of this study is to emphasize the application and progress of electrocatalysts with reduced platinum content, with the aim of driving forward the development of direct ammonia alkaline fuel cells (DAAFC).

Keywords: Fuel cells, Ammonia, Clean Energy, Nanomaterials.

Introducción

El proceso de síntesis empleado para la obtención de catalizadores destinados a la electrooxidación del amoníaco desempeña un papel crítico en el rendimiento de los materiales activos producidos. Las características físicas y químicas del material sintetizado, tales como su composición, nivel de aleación, tamaño de partícula, estructura superficial, morfología, entre otros aspectos, están intrínsecamente ligadas al método de síntesis empleado.

Existen múltiples técnicas de síntesis desarrolladas para la preparación de nanopartículas catalíticas, siendo los métodos de reducción química los más prevalentes. En estos métodos, los precursores metálicos se dispersan en un solvente apropiado y se reducen utilizando agentes como el etilenglicol, NaBH_4 , H_2 , entre otros. De manera común, se añade un agente estabilizador que se adsorbe en la superficie de las nanopartículas para evitar su aglomeración.

En este estudio, se fabricaron electrocatalizadores multicompuestos basados en Pt y Ru, incluyendo PtM y RuM, donde M podría representar elementos como Ir, Ni, Pd, SnOx, Au, Cu, Rh. Estos catalizadores se obtendrán mediante la reducción química de las sales de los precursores metálicos necesarios para lograr el catalizador deseado [Silva 2015, Assumpção 2015, Vidal-Iglesias 2007, Matsuoka 2005]. Se emplearon técnicas de síntesis química como el método del poliol, utilizando etilenglicol como agente reductor [Lomocso 2008, Tao 2008], o el método de microemulsión, que hace uso de borohidruro de sodio como agente reductor [Ganguli 2010, Boutonnet 2008, Vidal-Iglesias 2007]. Los metales preciosos, como platino (Pt), y rutenio (Ru), son ampliamente utilizados como catalizadores en celdas de combustible debido a su alta actividad electrocatalítica. Además, se han estudiado aleaciones y compuestos bimetálicos y trimetálicos. La formación de aleaciones o nanocompuestos de metales preciosos con otros materiales, como metales menos nobles u óxidos metálicos, pueden mejorar aún más las propiedades electrocatalíticas.

Durante el diseño de estos catalizadores para la electrooxidación del amoníaco en medio alcalino, se tomaron en consideración aspectos tales como la composición deseada de los catalizadores, la relación atómica más apropiada entre los elementos que constituirán el catalizador, las características estructurales y dimensionales de las nanopartículas y la cantidad de material activo sobre el soporte conductor, entre otros factores relevantes. [Silva 2015, Zhong 2013, Endo 2004]. Se han investigado una serie de nanomateriales electrocatalíticos para su uso en celdas de combustible de amoníaco, tales como Pt-Cu y Pt-Cu-Ru en comparación con el platino puro y Pt-Ru.

Desarrollo

En este estudio, se realizó la evaluación electroquímica de los catalizadores Pt-Cu y Pt-Cu-Ru /C sintetizados. Esta evaluación se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos que fue diseñada y construida en el laboratorio utilizando material de politetrafluoroetileno (PTFE). Para el electrolito soporte, se empleó una solución de KOH 1 M. La celda electroquímica estaba equipada con un contraelectrodo de lámina de Pt de 1 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl (fabricado en el laboratorio) y un electrodo de trabajo de disco rotante (RDE) de carbón vítreo con un área geométrica de 0,071 cm², sobre el cual se depositó una fina capa del catalizador en estudio.

El procedimiento para preparar los electrodos de trabajo implicó inicialmente dispersar el catalizador Pt-Cu y Pt-Cu-Ru /C en agua destilada. Se pesaron las cantidades requeridas del catalizador, se mezclaron con agua destilada y se agitaron mediante ultrasonidos durante 30 minutos para obtener una dispersión homogénea. Luego, se aplicó una pequeña cantidad de esta dispersión sobre el electrodo de carbón vítreo utilizando una micropipeta automática, asegurando una carga de Pt de 0,019 mg. Posteriormente, se permitió que el electrodo se secase y se recubrió con 84 µL de una solución de Nafion[®] en metanol (0,45:100 Nafion[®] 5 % metanol). De esta manera, una vez que el solvente se evaporó, el electrodo estaba listo para su uso.

Se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ en un rango de potencial desde 0,0 hasta 1,2 V en una solución de KOH 1 M como electrolito soporte, y una concentración de NH₄OH de 0,5 M. Los electrocatalizadores fueron ciclados previamente en KOH 1 M hasta que se obtuvo un perfil estable.

Todos los valores de potencial se refieren al estándar de hidrógeno (SHE), y las densidades de corriente se normalizaron por mgPt. Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando un potenciostato Gamry Reference 3000[®]

Resultados

Con el propósito de comparar el rendimiento del material sintetizado con un electrocatalizador comercial de Pt/C y PtRu/C en la Figura 1 se han solapado los voltamperogramas correspondientes a la Reacción de Oxidación del Amoníaco (AOR) para ambas configuraciones catalíticas, utilizando una concentración de 0,5 M de NH₄OH. Es evidente que la introducción de Cu a los catalizadores de Pt y PtRu provoca un desplazamiento hacia un potencial de inicio de la reacción de oxidación del amoníaco en comparación con el Pt comercial. Además, se observa un incremento en la densidad de corriente pico de la AOR sobre el PtCu/C en comparación con el Pt comercial.

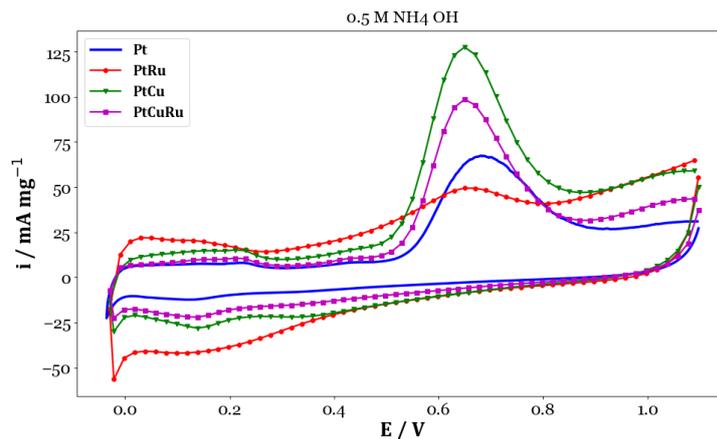


Figura1: Voltamperograma cíclico de electrocatalizadores de Pt/PtRu/PtCu/PtCuRu/C en 0,5 M MNH₄OH + 1 M KOH a 20 mV s⁻¹

Conclusiones

En este estudio, se ha logrado sintetizar con éxito un electrocatalizador a base de platino y platino-rutenio que incorpora cobre con el objetivo de reducir la cantidad de metales preciosos y mejorar la actividad catalítica del material. Los catalizadores PtCu y PtCuRu/C sintetizados han demostrado ser eficaces en la electrooxidación del amoníaco y han exhibido una mayor actividad catalítica para la AOR en comparación con el catalizador comercial de Pt/C, PtRu/C

El amoníaco se perfila como un candidato ideal para impulsar el desarrollo de las celdas de combustible y promover una transición energética global hacia la economía del hidrógeno. Además, podría abordar uno de los desafíos más significativos asociados con la adopción del hidrógeno verde, que es su almacenamiento y transporte eficiente. A pesar de sus ventajas, como combustible en las celdas de combustible alcalinas de amoníaco directo (DAAFC), todavía se requiere la búsqueda de electrocatalizadores con una mayor actividad catalítica hacia la Reacción de Oxidación del Amoníaco (AOR).

Referencias

- 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.
- Boutonnet M., Lögdberg S., Svensson E.E. (2008) "Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis". *Colloid Interface Sci.*13, 270–286.
- 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.
- Ganguli A.K., Ganguly A., Vaidya S. (2010) "Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials". *Chem. Soc. Rev.*, 39, 474–485.
- Lomocso, T. L., & Baranova, E. A. (2011). Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bimetallic PtM (M= Ir, Pd, SnOx) nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8551-8558.
- Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Ogumi Z. (2005) "Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane". *Journal of Power Sources* 150 27–31.
- 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.

Vidal-Iglesias F.J., Solla-Gullon J., Montiel V., Feliu J.M., Aldaz A. (2007). “Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(1 0 0) nanoparticles”. *Journal of Power Sources* 171 448–456.

Zhong C., Hu W.B., Cheng Y.F. (2013). “Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia”. *Journal of Materials Chemistry A*