

Síntesis de Nanocatalizadores para Celdas de Combustible de Metanol Directo

Mariano Asteazarán^{1,2}, Alejandro R. Bonesi¹, Walter E. Triaca¹, Ana M. Castro Luna^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diag. 113 y 64, sn, 1900, La Plata, Argentina, marianoaste@inifta.unlp.edu.ar

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, UTN, Av.60 y 124, sn, 1900, La Plata, Argentina, masteazaran@frlp.utn.edu.ar

Resumen - Las celdas de combustible de metanol directo, DMFCs, permiten una conversión completa de la energía de la reacción química $(CH)_3OH(ac)+3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ en energía eléctrica.

El platino es el catalizador más utilizado en las DMFCs. Para poder generar cantidades aceptables de corriente no se puede prescindir del uso de este metal como catalizador. Como la catálisis se manifiesta a nivel superficial, si se sintetizan nanopartículas catalíticas soportadas sobre negro de carbón se obtendrá una gran área de reacción. El empleo de la nanotecnología y la combinación de Pt con otros metales aumenta la actividad electrocatalítica y reduce el costo de las celdas de combustible.

Se sintetizan y se determinan las actividades electrocatalíticas de nanopartículas en base platino como material de electrodo para el cátodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno en la DMFC.

Palabras claves: nanopartículas, energías alternativas, ORR, DMFC, celdas de combustibles

Synthesis of Nanocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells

Abstract - Direct methanol fuel cells (DMFCs) allow the complete conversion of the chemical energy of the chemical reaction $(CH)_3OH(ac)+3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ into electrical energy.

The most employed catalyst in DMFCs is platinum. The use of platinum is indispensable to get acceptable electric performance. As catalysis is a superficial phenomenon, if it is possible to synthesize carbon supported catalytic nanoparticles it would be feasible to get a large reaction area. Nanotechnology with the combination of Pt with others metals improve the electrocatalytic activity and reduce the cost of the fuel cell.

Supported Pt-base electrocatalytic nanoparticles are synthesized and their electrocatalytic activities are determined to employ as cathode material for oxygen reduction reaction in DMFCs.

Keywords: nanoparticles, alternative energies, ORR, DMFC, fuel cells

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) son dispositivos que transforman la energía química en electricidad de forma limpia y eficiente siendo una alternativa para reemplazar las tecnologías convencionales de generación de electricidad altamente contaminantes. Las DMFCs permiten una conversión

completa de la energía de la reacción química $(CH_3OH(ac) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l))$ en energía eléctrica, a diferencia de las máquinas térmicas en las que su eficiencia se encuentra limitada termodinámicamente. Estas celdas de combustible poseen alta densidad de energía y presentan como ventaja, a diferencia de las celdas de H_2/O_2 , que el combustible es fácil de transportar, almacenar y manipular, por lo que son una alternativa atractiva para suministrar energía eléctrica tanto en dispositivos electrónicos portátiles como también para ser aplicadas para la generación de potencia en los medios de transporte. El desarrollo de estas celdas de combustible resulta de interés tanto desde el punto de vista de la economía como de la contaminación ya que el transporte representa una porción considerable del consumo de energía global y contribuye en un alto grado a la contaminación medioambiental.

Estas celdas de combustible metanol/aire constan de dos electrodos: el ánodo donde se produce la reacción de oxidación del metanol (MOR) y el cátodo donde el oxígeno del aire se reduce a agua (ORR). Estos dos electrodos se encuentran separados por una membrana polimérica Nafion® (electrolito) que permite el pasaje de H^+ .

Las DMFCs poseen aún ciertas limitaciones, básicamente debido a 1) la cinética lenta de la MOR y de la ORR y al 2) pasaje de metanol a través de la membrana por difusión (crossover) hacia el cátodo, lo que genera una reducción del potencial global de la celda. (Aricò et al., 2009; Montiel et al., 2009).

Para que sea factible la comercialización masiva de las celdas de combustible de metanol directo es necesario que su precio sea accesible y que a su vez sean capaces de proporcionar altas densidades de corriente.

Uno de los catalizadores más utilizados para las reacciones de electrodo en las DMFCs es el Platino (Pt) debido a su actividad intrínseca y a su estabilidad en medio ácido. Para poder generar cantidades aceptables de corriente no se puede prescindir del uso de este metal precioso como catalizador, pero debido a su alto costo y a su baja disponibilidad es necesario disminuir su contenido en los electrodos. Como la catálisis se manifiesta a nivel superficial, si se sintetizan nanopartículas catalíticas soportadas se obtendrá una gran área de reacción, por lo tanto se requerirá menor carga metálica. En la actualidad se utilizan nanocatalizadores multi-componentes de metales no nobles en base a Pt lo que reduce el contenido porcentual del mismo. El empleo de la nanotecnología y la combinación de Pt con otros metales genera un efecto sinérgico tanto en la actividad electrocatalítica como en la reducción de costos del electrodo. Esto ha dado origen, en los últimos años, a que se desarrollen numerosos métodos de síntesis de nanopartículas de Pt.

Existen muchos métodos físicos y químicos de síntesis de nanopartículas de Pt soportadas sobre negro de carbón. Los métodos físicos presentan interés debido a una mejor posibilidad de controlar los parámetros de deposición de metal pero a su vez generan grandes pérdidas de material durante el proceso.

Los métodos de síntesis química son los más simples y versátiles con los que se obtienen depósitos de nanopartículas bien distribuidas sobre polvo de carbón. Dentro de estos métodos de síntesis se pueden mencionar, entre los más importantes (Coutanceau et al., 2012):

Método de impregnación-reducción

Consiste en impregnar el polvo de carbón con una solución de una sal del metal a depositar y realizar la reducción con gas (H_2) o por tratamiento térmico bajo atmósfera inerte.

Métodos de intercambio iónico

Se basa en la activación del carbón de soporte con hipoclorito de sodio para generar grupos carboxilos en la superficie del mismo que luego son transformados a sales de amonio previo tratamiento con amoníaco. Los

iones amonios son intercambiados por contacto con un complejo alcalino de platino (por ej. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$), luego el precursor catalítico es reducido a partículas metálicas en una corriente de hidrogeno puro a 300°C . Los catalizadores obtenidos por este método poseen un tamaño de partícula cercano a 2 nm y una buena dispersión en el soporte de carbón, sin embargo la carga metálica está limitada y no puede exceder el 10% en masa ya que es una carga muy pequeña para las DMFCs. Para obtener una mayor carga metálica se debe modificar el protocolo de síntesis. Una modificación para aumentar la carga metálica en el catalizador consiste tratar el carbón de soporte con agua regia para obtener grupos hidroxilos en la superficie del mismo que por acidificación se convierten como OH_2^+ , luego se realiza una reacción de intercambio iónico con el ácido complejo H_2PtCl_6 . Finalmente el precursor es reducido a partículas metálicas en una corriente de H_2 a 300°C . Con esta modificación se obtienen cargas de Pt de hasta 30% en peso que es un valor aceptable para las DMFCs aunque se obtiene una distribución de tamaños de partícula multinomial.

Métodos coloidales

Estos métodos usan un surfactante para estabilizar la suspensión coloidal y controlar el tamaño de partícula. Existen básicamente dos grupos de estos métodos; los no-encapsulados que se basan en el uso de un agente reductor que actúa como surfactante luego de la reducción de la sal metálica (método de Bönemann) y los métodos de microemulsión llamados “agua en aceite” que consisten en la formación de nanogotas de agua donde se encuentra disuelta la sal metálica. Estas nanogotas protegidas por un surfactante actúan como microreactores dispersados en una fase continua de aceite. Luego de agregar el agente reductor (por ej. NaBH_4 , N_2H_2 , H_2 , etc.) se forman las nanopartículas de platino y el surfactante se fija a la superficie del metal formando la suspensión coloidal.

El método de Bönemann se lleva a cabo bajo tratamiento térmico a 300°C en aire y el método de la microemulsión se realiza a temperatura ambiente. Existen otros métodos coloidales como por ejemplo el método de polioliol, que por usar un agente reductor moderado necesita de un tratamiento térmico para activar la reacción. Este calentamiento puede ser realizado de modo convencional o por irradiación de microondas. En el caso del método de polioliol, la reducción y las propiedades ácido-base del solvente permite obtener soluciones coloidales de nanopartículas metálicas protegidas por especies glicolato.

En resumen, se parte de una solución alcalina de etilenglicol (EG) donde coexisten, en un equilibrio ácido-base, especies etilenglicol y glicolatos. Se disuelven por completo las sales metálicas de los precursores en una solución de EG, se forman entonces intermediarios de óxidos e hidróxidos metálicos que tras la reacción de deshidrogenación de EG a acetaldehído produce la reduce completa de los óxidos metálicos.

La reducción de las partículas metálicas por este método comienza con la etapa de nucleación, continua con el crecimiento de las partículas por la colisión y posterior fusión de los gérmenes de los metales lo que disminuye la tensión superficial por el aumento del tamaño de partícula. Finalmente la terminación del crecimiento ocurre por diferentes mecanismos.

La velocidad de nucleación, el mecanismo de crecimiento, y el método de detención de crecimiento influyen en la morfología de las partículas y define el tamaño, su distribución, la forma y su distribución. Debido a que la reacción de reducción por el método polioliol es relativamente lenta favorece una cinética lenta de crecimiento de grano. La terminación de la etapa de crecimiento se debe, en este método, a la combinación de dos fenómenos: por un lado la adsorción de productos sobre la superficie metálica y por otro lado la disminución de la concentración de sales metálicas para ser reducidas. El glicolato interactúa débilmente con los compuestos oxidados de los metales, por lo que la adsorción se da preferencialmente sobre ciertas caras de la superficie de las cristalitas de los metales. De este modo se obtienen nanopartículas facetadas (con orientación superficial preferida).

Este trabajo está enfocado en el estudio de la síntesis de catalizadores soportados (PtCo/C y PtCoRu/C) por el método de poliol empleando como solvente y agente reductor el etilenglicol.

Estos catalizadores fueron preparados para estudiar el rendimiento de la reacción de electroreducción de oxígeno en el cátodo en presencia de metanol (por efecto de crossover).

EXPERIMENTAL

Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron dos catalizadores soportados en negro de carbón. El primero PtCoRu/C por el método poliol convencional que consiste, por una parte, pesar y dispersar una cantidad necesaria de Vulcan® en EG, y por otro lado solubilizar cantidades adecuadas de los precursores metálicos (H_2PtCl_6 , $RuCl_3$ y $CoCl_2$) en EG para que el catalizador obtenido contenga una carga metálica de 40% en peso.

Las soluciones de los precursores se agregan de a una por vez, gota a gota, al dispersado de Vulcan®. La mezcla resultante se agita durante tres horas y se ajusta el pH a 11 con una solución de NaOH 2,5M en EG. Posteriormente se calienta a reflujo por 3 hs a 140°C para garantizar la reducción de los precursores metálicos. Finalmente, y luego de filtrar la mezcla, el sólido se lava reiteradas veces con agua destilada y se seca durante toda la noche a 70°C (Chen et al., 2005).

El segundo catalizador preparado fue PtCo/C con una variante del método anterior en la cual el calentamiento es asistido por irradiación de microondas.

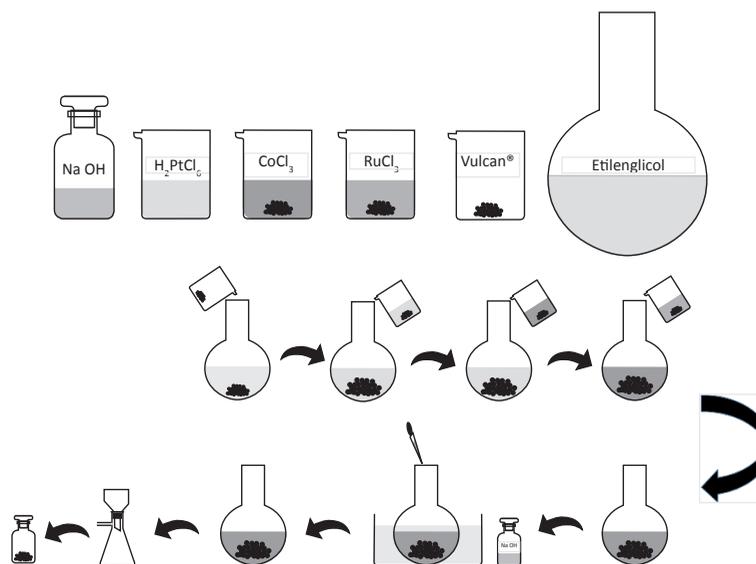


Figura 1 - Esquema ilustrativo de la síntesis de PtCoRu/C

Para la síntesis del PtCo/C se disuelven cantidades adecuadas de los precursores metálicos en EG los que posteriormente se mezclan y se adicionan simultáneamente a una suspensión de Vulcan® en EG. Se ajusta el pH a 11 con una solución de NaOH 2,5M en EG y la mezcla resultante se calienta en un horno de microondas. Luego se filtra la solución y se lava el sólido reiteradas veces con agua destilada. Finalmente se lo seca durante toda la noche a 70°C.

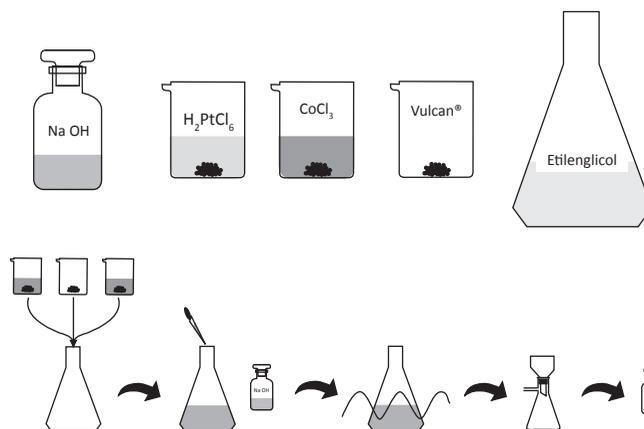


Figura 2 - Esquema ilustrativo de la síntesis asistida por horno de microondas del PtCo/C

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización física

Espectrometría de dispersión de rayos X (EDX)

Se realizaron los espectros de EDX para ambos catalizadores con el fin de obtener la composición másica de los metales. En el caso del (a) PtCoRu/C se encontró que la relación másica porcentual de los componentes fue de 25,44% Pt, 2,45% Co y 8,66% Ru. En el caso (b) PtCo/C se encontró una marcada concentración de Pt, con una relación másica porcentual de 34,48% Pt y 0,2% Co.

Es conveniente considerar que el EDX da cuenta de la composición correspondiente hasta una profundidad de ca. 10 μm , mientras que otras técnicas como espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X, XPS, tiene una penetración de hasta 10 nm (Bonesi et al., 2013).

Caracterización electroquímica

Se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos donde el electrodo de trabajo consiste de un disco rotante con una capa de nanopartículas catalíticas depositada sobre un disco inerte y recubierta de una película delgada de Nafion[®] para simular una hemicelda de combustible (Paulus et al., 2001). El contraelectrodo es una lámina de Pt y el electrodo de referencia es un electrodo de calomelanos saturado: 0,242V vs. ERH (electrodo reversible de hidrógeno). En este trabajo todos los potenciales se expresan vs. ERH.

El electrolito soporte es una solución acuosa de H_2SO_4 0,5M. Esta solución se satura con O_2 de alta pureza cuando se realizan las experiencias de caracterización electroquímica. Para determinar la actividad de los diferentes catalizadores preparados la velocidad de la reacción se expresa como la intensidad de corriente medida referida al área activa del electrodo de trabajo. El área activa para la reacción se determina midiendo la carga de adsorción de hidrógeno considerando que 210 μC es equivalente a 1 cm^2 de área activa. Los métodos electroquímicos utilizados fueron voltametría cíclica y curvas de polarización con uso de disco rotante.

Curvas de polarización

En la Fig. 4 se muestran las curvas de polarización para la ORR a $\omega = 2000$ rpm usando diferentes cata-

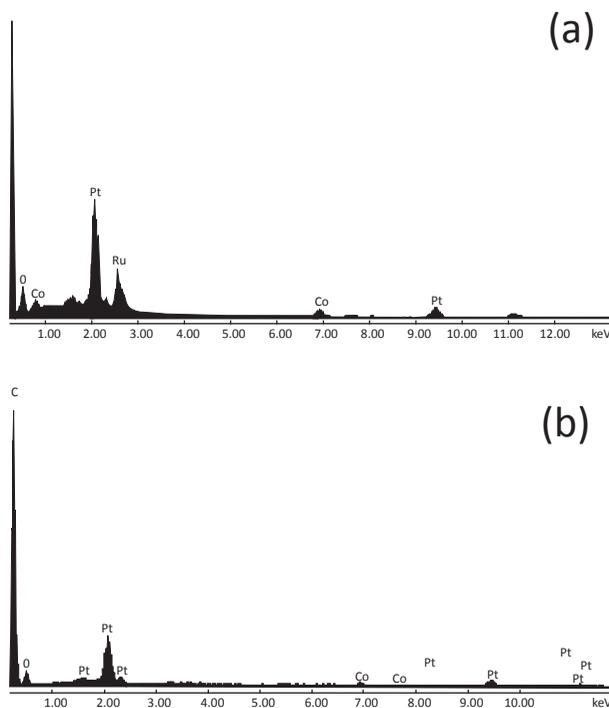


Figura 3 - Espectros EDX (a)PtCoRu/C y (b)PtCo/C

lizadores (a) Pt/C (comercial), (b) PtCo/C y (c) PtCoRu/C con concentraciones variables de metanol en solución. En las inserciones de las Fig. 4 (a), (b), (c) se muestra el comportamiento de cada catalizador para una concentración de CH_3OH 0,1M a $\omega = 2000$ rpm. Se observa que el catalizador más tolerante a la presencia de metanol es PtCoRu/C.

CONCLUSIONES

- 1) El método del poliol y su variación con microondas son adecuados para la síntesis de catalizadores en base platino.
- 2) El catalizador de PtCoRu/C es más tolerante a la presencia de metanol que el Pt/C y PtCo/C.

AGRADECIMIENTOS

M.A. becario de CONICET agradece el apoyo financiero a la UTN-FRLP.

REFERENCIAS

Aricò, Baglio, Antonucci, "Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives". Libro: *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Editor: Hansan Liu & Jiujun Zhang. WILEY-VCH. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32377-7, (2009).

Montiel, Hernández-Fernández, Fierro, Rojas & Ocón, "Effect of Co in the efficiency of the methanol electrooxidation reaction on carbon supported Pt", *Journal of Power Sources*; 191, 280-288, (2009).

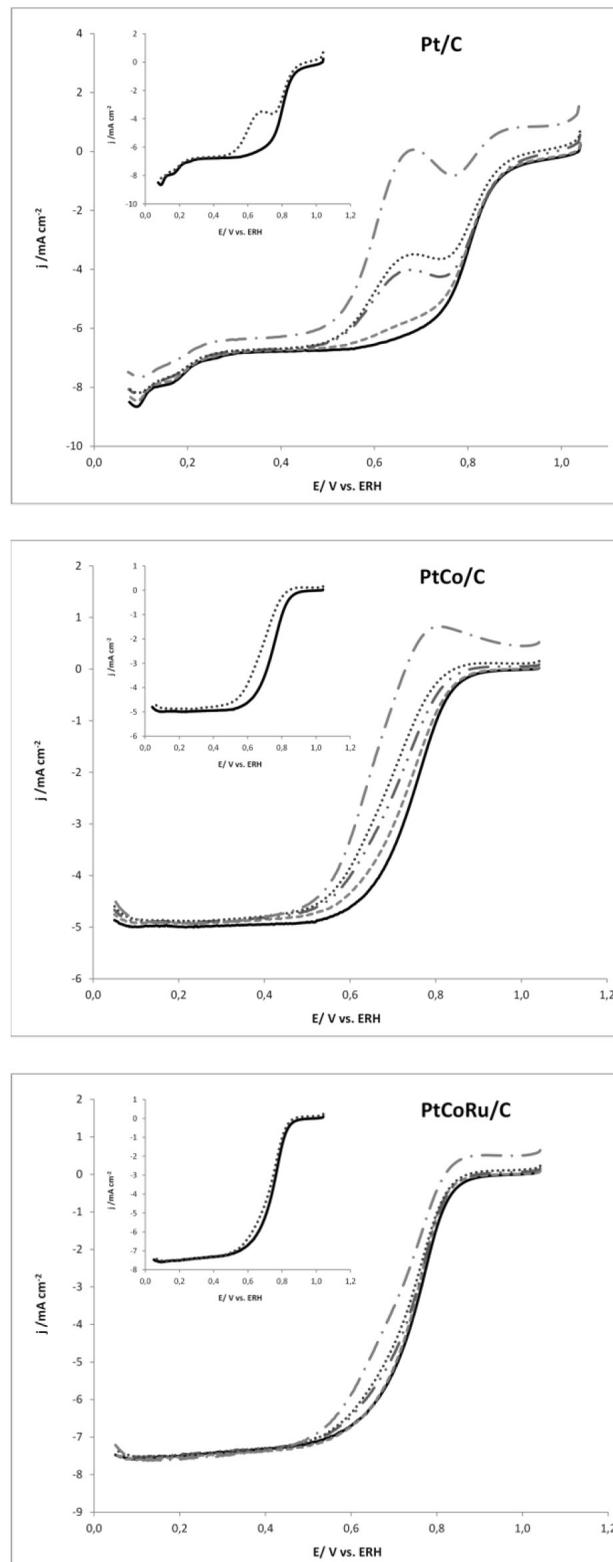


Figura 4 - Curvas de poñarización para ORR en H_2SO_4 0,5M con diferentes concentraciones de CH_3OH . (a) Pt/C, (b) PtCo/C y (c) PtCoRu/C a $\omega=2000$ rpm. Sin CH_3OH —, CH_3OH $10^{-2}M$ ----, CH_3OH $5 \cdot 10^{-1}M$ -·-·-, CH_3OH $10^{-1}M$ ·····, CH_3OH $5 \cdot 10^{-1}M$ -·-·-. En la inserción la concentración de CH_3OH es $10^{-1}M$. Temperatura $25^\circ C$

Coutanceau, Baranton & Napporn, "Platinum Fuel Cell Nanoparticle Syntheses: Effect on Morphology, Structure and Electrocatalytic Behavior". Libro: *Delivery of Nanoparticles*. Editor: Hashim A.A. InTech; Rijeka, Croatia, ISBN 978-953-51-0615-9, (2012).

Chen, Xing, "Polymer-mediated synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black", *Langmuir*; 21, 9334-9338, (2005).

Bonesi, Asteazaran, Moreno, Zampieri, Bengio, Triaca & Castro Luna, "Preparation and evaluation of carbon-supported catalysts for ethanol oxidation", *Journal of Solid State Electrochemistry*; 17, 1823-1829, (2013).

Paulus, Schmidt, Gasteiger, Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495, 134-145, (2001).