

Síntesis de Nano-materiales Bimetálicos para Aplicaciones en Energía.

Pérez Díaz, Perla Judith (1), Ruíz Camacho, Beatriz (2), Medina Ramírez, Adriana (3).

1 [Ingeniería Química, Facultad de ciencias Químicas, Xalapa, Universidad Veracruzana] | Dirección de correo electrónico: pejupeidio30994@hotmail.com

2 [Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: beatriz.ruiz@ugto.mx

3 [Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: adriana.medina@ugto.mx

Resumen

Las celdas de combustible son un dispositivo capaz de generar energía eléctrica de manera directa y limpia, capaz de sustituir a las pilas convencionales y hasta motores. Electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol directo fueron evaluadas en este trabajo. Para la preparación del electrocatalizador se realizó una síntesis de un compuesto de zeolitaX-Carbón 75:25 como sustrato de nanopartículas monometálicas de Pt y bimetálicas de Pt:Sn 1:1 con el objetivo de probar el efecto del estaño en la actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de metanol en medio ácido. Se comprobó que la disminución del platino en el electrocatalizador reduce la conductividad generada, sin embargo, la presencia del estaño (Sn) favorece la oxidación directa del metanol reduciendo la formación de intermediarios, así mismo se logra disminuir el costo final de la celda al utilizar un segundo metal y es aquí en donde recae la importancia de un material bimetálico para la construcción de los electrocatalizadores para las celdas de combustible.

Abstract

Fuel cells are devices capable of generating electric power in a direct and clean way, capable of substituting the conventional batteries even the engines. Electrocatalysts for direct methanol fuel cells were evaluated in this work. For the preparation of the electrocatalysts, a zeoliteX-carbon 75:25 was synthesized as substrate of Pt and Pt:Sn 1:1 nanoparticles with the objective of test the effect of the tin in the electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction (MOR) in acidic medium. It was proved that the decrease of the platinum in the electrocatalyst reduced the generated conductivity, nevertheless, the tin presence favors the methanol direct oxidation generating less intermediary, also this addition of the second metal diminish the final cost of the cell and it is here where is the importance of a bimetallic material for the construction of the electro catalyst for fuel cells.

Palabras Clave

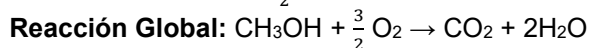
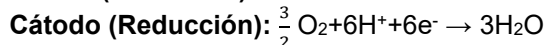
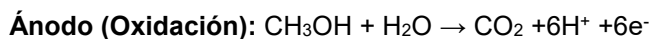
Celda de combustible; oxidación de metanol; compuesto; zeolita; Pt-Sn.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la energía es tan importante como para decir que es la base del crecimiento económico, así como del mejor estilo de vida, de tal manera que se prevé que para el año 2030 la demanda energética incrementará a más de 150% [1], sin embargo, la producción convencional de la energía conlleva efectos secundarios como lo son la contaminación ambiental debido a los productos de combustión entre los cuales figuran los productos cancerígenos y los formadores de smog [2]. Las celdas de combustible son una alternativa para producir energía eléctrica de manera más limpia y eficiente que los métodos convencionales que involucra el uso de combustibles fósiles.

Una celda de combustible es una pila galvánica capaz de transformar la energía libre de un compuesto en energía eléctrica. El combustible puede ser una sustancia orgánica, un gas o un líquido en solución, y la cantidad de energía que puede suministrar es proporcional a la cantidad de material que reacciona en la celda [2] por lo que la eficiencia que alcanza puede ser muy alta, sumando que al no tener partes en movimiento no se desgasta y es silenciosa [3]. Una celda de combustible está compuesta por tres elementos: ánodo (electrodo de combustible), cátodo (electrodo de oxígeno) y electrolito.

Las celdas de combustible de metanol directo (DMCF por sus siglas en inglés) han llamado la atención de los investigadores, debido a las ventajas que posee el metanol como combustible de oxidación. Este tipo de celda de combustible genera energía eléctrica a través de la reacción de oxidación del metanol, el cuál puede proceder en dos direcciones una ruta directa para formar CO₂ y una ruta intermediaria donde se producen intermediarios como el CO. Las reacciones que ocurren en una celda de combustible de metanol directo son las siguientes:



Se ha demostrado que los catalizadores basados en platino (Pt) son esenciales para las celdas de combustible, tanto para el rendimiento como para la durabilidad [4]; pero esto tiene implicaciones en el costo debido al alto precio del metal precioso. Desde el punto de vista material, la carga de Pt puede reducirse mejorando la actividad catalítica o el área de superficie activa electroquímica (EASA).

Las propiedades fisicoquímicas del material de soporte pueden influir en gran medida en la dispersión, el tamaño de partícula, la cristalinidad y la morfología de los composites de metal/soporte [3]. El sustrato base carbón vulcan tiende a corroerse en medio ácido a las condiciones de operación de la celda de combustible, formando CO y CO₂ [5]. Actualmente, se investigan nuevos sustratos de Pt tales como nanotubos de carbón, carbonos mesoporosos ordenados, grafeno, fibras de carbón, etc. Es por ello que en este trabajo se propuso sintetizar un composite base carbón-zeolita como sustrato alternativo del Pt para ser utilizado como electrocatalizador en el ánodo de celdas DMFC.

La zeolita X se caracteriza por tener una relación de Si/Al media, lo que le permite tener alta estabilidad térmica y química, lo que la hace apta para usarse como soporte para diversas reacciones. Además posee una alta capacidad de intercambio iónico y una alta área superficial. Posee una estructura tridimensional interconectada que le permite ser selectivo por forma y tamaño, al ser utilizado como catalizador [6].

Un segundo problema que resolver para los combustibles, como el hidrógeno que contienen carbono es que la eficiencia se ve afectada por la formación de los intermediarios, en específico de CO debido a que esta molécula queda fuertemente adsorbida sobre el Pt [7] y solo puede oxidarse a CO₂ a potenciales altos [1], fenómeno conocido como “envenenamiento del catalizador”. Por esa razón, este trabajo pretende demostrar que con el empleo de un material bimetalico (Pt:Sn) la formación de intermediarios es menor y por tanto la oxidación de CH₃OH se lleva favorablemente hacia la formación de CO₂.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de compositos zeolita-carbón

Se realizó la síntesis del composito zeolita-carbón utilizando una relación zeolita:carbón 75:25. La mezcla de zeolita y carbón se homogeneizó en 10 mL de agua agitando por 10 min. Transcurrido el tiempo se pasó a un baño ultrasonido por 10 min. Posteriormente, se colocó en agitación y se añadió 0.0021g de hidróxido de aluminio y se dejó en agitación por 24 h. Posteriormente, se filtró y se secó a 60°C por 24 h. Se sometió a un tratamiento térmico en mufla a 300°C por 3 horas utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Finalmente se recuperó el sólido [8], correspondiente al sustrato zeolita-carbón al que se le hará el depósito de Pt.

Incorporación de Pt a composito carbón-zeolita mediante ultrasonido.

Se prepararon 50 mL de una solución 1×10^{-3} M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a la cual se le agregó 85 mg del composito zeolita-carbón, a esta suspensión se le añadió 60 ml de Alcohol Isopropílico al 98%. Esta solución se colocó en un baño ultrasonido por 2h. En seguida, se evaporó el solvente en una parrilla eléctrica, quedando un polvito no muy fino, cuyo peso final incrementó a 0.1012 g.

Caracterización física.

Para conocer los patrones de difracción de las muestras, se caracterizaron utilizando un difractómetro de rayos X modelo PANalytical con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) en el rango de $10\text{-}80^\circ 2\theta$.

Caracterización electrocatalítica.

La actividad electrocatalítica se determinó utilizando las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría. La voltametría cíclica se realizó utilizando un electrolito de H_2SO_4 0.5 M para el blanco y en un electrolito de H_2SO_4 más MetOH 0.5M a 50 mV/s, mientras que la estabilidad fue medida por Cronoamperometría en medio ácido en presencia de metanol a una corriente constante de 0.55 Volts por 1800 segundos, ambos, en una atmosfera saturada de nitrógeno, utilizando un potenciostato/galvanostato GAMRY Instrument reference 1000 T [8]. Las pruebas electrocatalíticas fueron realizadas mediante el sistema de tres electrodos, el cual consiste en una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia y un disco de carbono vítreo como electrodo de trabajo (5 mm de diámetro). Para la preparación del electrodo de trabajo, 6 mg del polvo catalizador se dispersó mediante ultrasonido por 2 horas en una solución de 500 μl de isopropanol y 50 μl de nafión, de la cual 11 μl fueron depositados sobre la superficie del electrodo de trabajo dejándose secar a temperatura ambiente por alrededor de 10 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización electrocatalítica.

La Imagen 1 muestra la comparación de la voltametría cíclica en medio ácido de Pt (muestra 1) y Pt:Sn 1:1 (muestra 2) soportados sobre un sustrato de zeolita-carbón de relación zeolita:carbón 75:25. Ambos materiales presentan la respuesta característica del Pt en medio ácido. Sin embargo, la muestra 1 presenta una mejor definición de los picos de adsorción y desorción de hidrogeno (H^+) en la región que comprende de 0 a 0.3 Volts. En el rango de 0.6 a 1.2 Volts se tiene la región de óxidos. En todo el rango de potencial de estudio se observa que la respuesta de la muestra 2 presenta una mayor intensidad de corriente, lo cual puede ser asociado a la presencia del Sn. En la Imagen 2 se observan las curvas de la reacción de oxidación del metanol (MOR por sus siglas en inglés) utilizando como electro catalizadores las muestras de Pt y Pt:Sn en el mismo sustrato zeolita-carbón en un medio ácido. En este gráfico logramos ver dos picos, el primero se asocia a la oxidación de metanol mientras que el segundo está relacionado con la electro-oxidación de intermediarios. El máximo pico de MOR obtenido se logró con el material de Pt/zeolitaX-C, el cual se

encuentra en 0.86 V, $14.19 j_{f1}$ (mAcm^{-2}) mientras que para la muestra 2, Pt:Sn/zeolitaX-C se localizó en 0.87 V, $9.24 j_{f2}$ (mAcm^{-2}). No obstante, al hacer una comparación contra los picos de la curva que representa la formación de intermediarios del metanol en cada muestra entre sí, se observa que el pico de electro oxidación de la muestra 1 es mayor al de la oxidación del metanol ($16.11 j_{b1}$), mientras que para la muestra 2 el pico de oxidación se encuentra al mismo nivel ($9.24 j_{b2}$). De esta manera se demuestra que, si bien la presencia del estaño reduce la conductividad, también reduce la formación de intermediarios favoreciendo la oxidación completa del metanol.

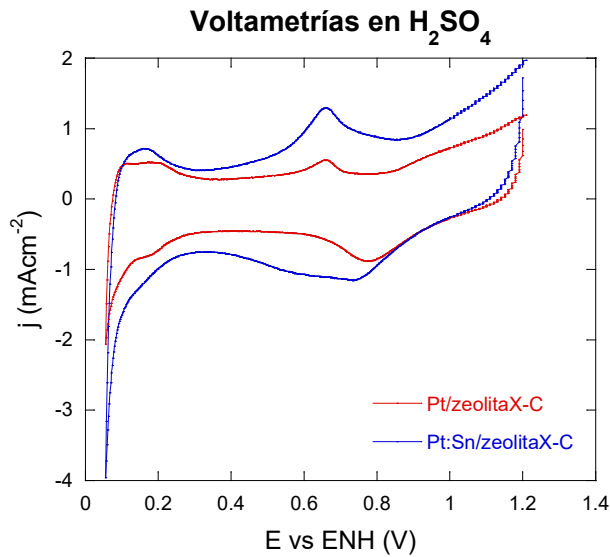


Imagen 1. Voltametrías cíclicas en H₂SO₄.
 j1: Pt/zeolita-Carbón 75x25C. j2: Pt:Sn/zeolitaX-Carbón 75x25C. 50 mV/s. Atmosfera de N₂.

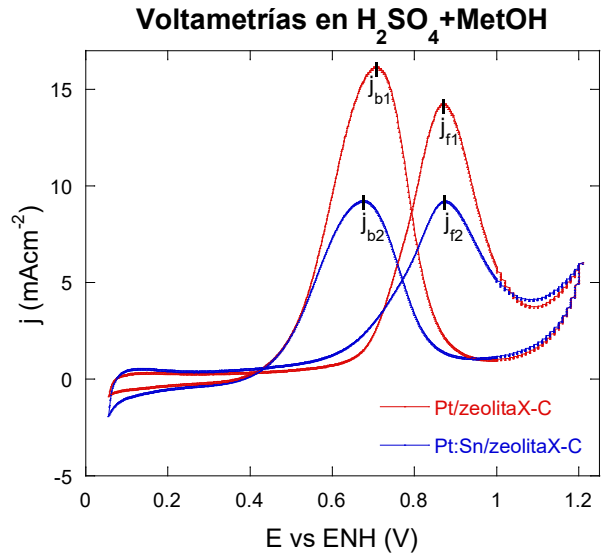


Imagen 2. Voltametrías cíclicas en H₂SO₄+MetOH.
 j1: Pt/zeolita-Carbón 75x25C. j2: Pt:Sn/zeolitaX-Carbón 75x25C. 50 mV/s. Atmosfera de N₂.

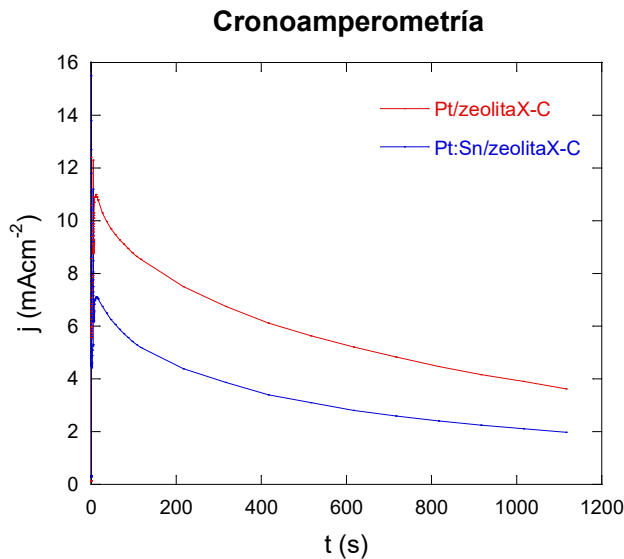


Imagen 3. Cronoamperometría en H₂SO₄+MetOH.
 j1: Pt/zeolita-Carbón 75x25C. j2: Pt:Sn/zeolitaX-Carbón 75x25C. 0.55 V. Atmosfera de N₂.

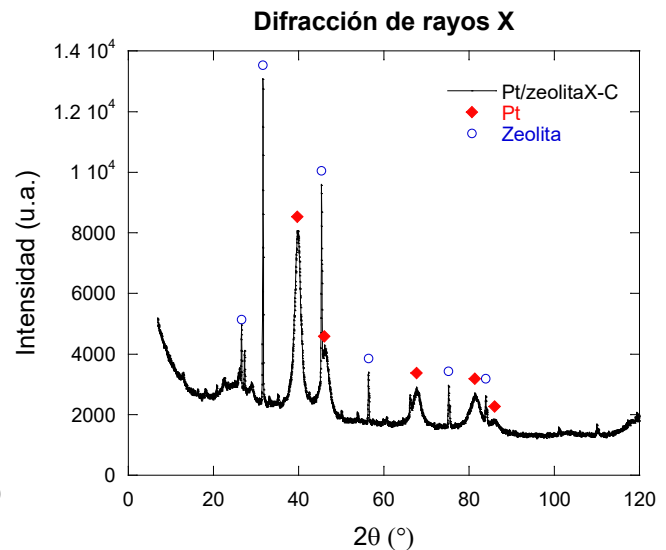


Imagen 4. Difracción de rayos X de Pt/zeolitaX-C

La Imagen 3 presenta los resultados de la cronoamperometría obtenidos de las muestras 1 y 2, representando la respuesta en tiempo real de la variación de la corriente contra el tiempo a un pulso de potencial de 0.55 V, la cual fue llevada a cabo durante 1800 s en un medio de ácido sulfúrico más metanol 0.5 M. Haciendo la comparación se aprecia como la muestra 1 se logra estabilizar antes que la muestra 2, así como que presenta una mayor densidad de corriente a 1117 segundos siendo de 3.59 mA cm⁻² contra una densidad de 1.98 mA cm⁻² de Pt:Sn/zeolitaX-C.

La Imagen 4 muestra la caracterización física de la muestra 1 mediante la técnica de difracción de rayos X, cuya forma corresponde a un compuesto cristalino. El patrón de difracción de Pt/zeolitaX-C presenta los picos a 2θ del Pt alrededor de los valores de 39.66°, 46°, 67.66°, 81.33°, 86° correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt (indicadas con un rombo). Los picos marcados por el círculo corresponden a la zeolita tipo Faujasita NaX de acuerdo con la base de datos de la carta JCPDS-39-0218.

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de dos compósitos Pt y Pt:Sn soportados en un sustrato de zeolitaX-C para ser utilizado como electro catalizador anódico en celdas de combustible de metanol directo. Este trabajo demostró que la presencia de Sn en el compuesto permite disminuir la cantidad de Pt presente favoreciendo la oxidación directa del metanol hasta CO₂, logrando una disminución de la formación de intermediarios, tales como el CO, además, que con la adición de este segundo metal se disminuye el costo final de la celda de combustible. Mediante resultados de difracción de rayos X, se corroboró la estructura cristalina del Pt, de la zeolita y del carbón.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Guanajuato por brindarme la oportunidad de participar en este Verano de la Investigación Científica 2018. A la Dra. Beatriz Ruiz por haberme aceptado en su proyecto, al igual que la Dra. Adriana Medina, todos los conocimientos y momentos compartidos. A la Universidad Veracruzana por ser mi alma mater y, por último, pero no menos importante, a mis padres por el apoyo incondicional y la motivación de seguir adelante.

REFERENCIAS

- [1] Daas, B. M., & Ghosh, S. (2016). Fuel cell applications of chemically synthesized zeolite modified electrode (ZME) as catalyst for alcohol electro-oxidation - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 783, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.004>
- [2] Arvia, A.J., & Giordano, M. C. (1983). *Introducción a la electrocatalisis-Monografía*.
- [3] Antolini, E. 2007. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources* 170:1–12
- [4] Moghaddam, R. B., Shahgaldi, S., & Li, X. (2017). A facile synthesis of high activity cube-like Pt / carbon composites for fuel cell application, 11(3), 245–253.
- [5] Mu, X., Xu, Z., Ma, Y., Xie, Y., Mi, H., & Ma, J. (2017). Graphene-carbon nanofiber hybrid supported Pt nanoparticles with enhanced catalytic performance for methanol oxidation and oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 253, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.029>
- [6] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K (2004). *Dutta, Handbook of zeolite Science and Technology*, American Chemical Society.
- [7] Hoyos, B., Sanchez, C., & Gonzalez, J. (2007). Celdas de combustible de etanol Pt - based anode catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells, 74(Cc), 195–202.
- [8] Medina Ramirez, A., Ruiz Camacho, B., Villicaña Aguilera, M., Galindo Esquivel, I. R., & Ramírez-Minguela, J. J. (2018). Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction. *Applied Surface Science*, 456(February), 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.105>