

Material soporte como posible sustituto del carbón vulcan para la elaboración de tintas catalíticas

GARCÍA-GARCÍA, Raúl*†, CASTILLO-MARTÍNEZ, Luz, OAXACA-JIMÉNEZ, Hada y OROZCO-GAMBOA, Germán.

Recibido Julio 28, 2016; Aceptado Septiembre 1, 2016

Resumen

En este documento se pretende establecer una base, para elaborar electrodos de trabajo utilizando como material soporte zeolita extraída de una mina. Para su posible aplicación en pilas de combustible tipo PEM como alternativa de uso en lugar del Carbón Vulcan. Los polioxometalatos (POMs) son moléculas prometedoras para procesos electro-catalíticos eficientes y limpios, debido a sus propiedades redox, las cuales son muy flexibles. Las formas reducidas de los POM's pueden actuar como donantes o aceptores de varios electrones manteniendo su estructura. Por tal razón, se espera que este comportamiento sirva para que los materiales tengan un aceptable comportamiento electro-catalítico. El material electro-catalizador propuesto es una mezcla $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ácido fosfomolibdico) y de platino. Se espera que las corrientes de intercambio determinadas en esta investigación permitan ser observadas por Voltamperometría cíclica.

POM's, Polioxometalatos, Voltamperometría cíclica, Tinta Catalítica

Citación: GARCÍA-GARCÍA, Raúl, CASTILLO-MARTÍNEZ, Luz, OAXACA-JIMÉNEZ, Hada y OROZCO-GAMBOA, Germán. Material soporte como posible sustituto del carbón vulcan para la elaboración de tintas catalíticas. Revista de Tecnología e Innovación 2016, 3-8: 91-96

Abstract

In this document it is to establish a base, to produce working electrodes using zeolite support as a material extracted from a mine. For possible application in PEM fuel cells as an alternative to use instead Coal Vulcan. The polyoxometalates (POMs) are promising molecules for electro-catalytic processes efficient and clean because of its redox properties, which are very flexible. Reduced forms of POM's can act as acceptors donors or several electrons maintaining its structure. For this reason, it is expected that this behavior serve to have an acceptable materials electro-catalytic behavior. The proposed electro-catalyst material is a mixture $H_3PMo_{12}O_{40}$ (phosphomolybdic acid) and platinum. It is expected that trade flows determined in this research allow to be observed by cyclic voltammetry.

POM's, polyoxometalates, cyclic voltammetry, Catalytic Ink

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: rgarciag@utsjr.edu.mx)

†Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los polioxometalatos son estructuras aniónicas constituidas con metales de transición en su estado más alto de oxidación. Son sustancias notables en varios aspectos, incluyendo sus múltiples propiedades en función de su tamaño, forma, densidad de carga, siendo las estructuras Keggin y Wells-Dawson las más estudiadas en el área de la electroquímica [1].

Los heteropoliácidos (HPA's) son un subconjunto de los polioxometalatos que han atraído la atención para aplicaciones electrocatalíticas [2]. Los HPA's son ácidos de Brønsted muy fuertes, además son muy conocidos por ser buenos conductores de protones. Como todos los POMs presentan un comportamiento redox muy reversible con rápidas transiciones multi-electrónicas, estas propiedades hacen que los HPA's sean candidatos atractivos como electrocatalizadores redox en varios procesos electroquímicos. Los HPA's tienen una estructura Keggin (figura. 1), la cual puede ser representada por la fórmula $[XM_{12}O_{40}]_{x-8}$.

En el centro del compuesto se encuentra el heteroátomo X (donde X = Si, P, etc, con estado de oxidación x), que tiene cuatro átomos de oxígeno unidos de forma tetraédrica. M es el átomo del óxido exterior que suele ser Mo o W. El tetraedro central, que contiene el átomo central o hetero-átomo, se encuentra rodeado por 12 octaedros de composición MO_6 .

La mayoría de átomos de oxígeno son compartidos por el átomo central y los átomos de los óxidos exteriores, a excepción de 12 átomos de oxígeno que están conectados a un solo átomo y son los más exteriores, etiquetados como O_t en la figura 1. Los HPA's pueden actuar como mediadores redox para la oxidación electroquímica de CO, como lo demostró Zhizhina. [3].

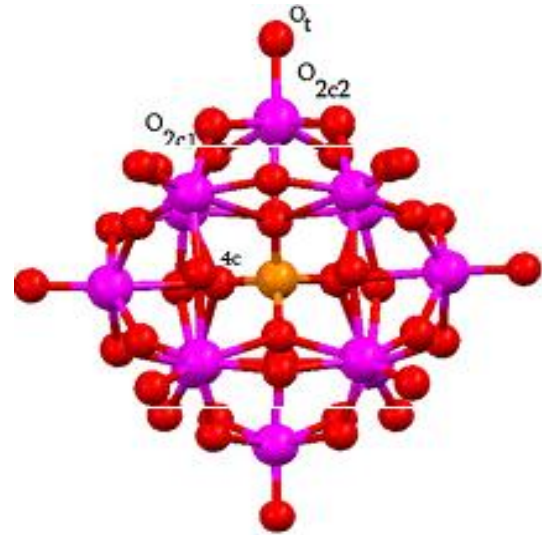


Figura 1 La estructura α -Keggin muestra una deformación geométrica octaédrica. La molécula se compone por átomos de oxígeno (rojos), átomos de Mo (morados) con un átomo de fosforo al centro (naranja). [3]

En el electro-catalizador de Pt-Ru, el Ru reacciona con el agua, produciendo hidroxilos adsorbidos sobre la superficie a potenciales menores que el Pt. La reacción de la especie Ru-OH con el CO enlazado al Pt, promoviendo así la oxidación de CO, lo que justifica el uso de electrodos bimetalicos. Por otra parte, los HPA's han demostrado mejorar la electro-oxidación del metanol en una disolución ácida acuosa en electrodos de Pt,[4] Pt-Ru [5] y Pt-Sn [6].

Además, Nakajima [7] ha combinado Pt con HPA's, observando que estos materiales promueven el proceso de electro-oxidación de metanol. Por lo tanto, el enfoque de mezclar electro-catalizadores bimetálicos y HPA's es exitosa, sin embargo, en la presente investigación se desea contribuir con la determinación de las propiedades electro-catalíticas intrínsecas de los HPA's para oxidar metanol. Se considera que esta estrategia será de menor costo al eliminar las aleaciones.

Desarrollo experimental

La caracterización electroquímica de los electrodos, se realizó por la técnica de voltamperometría cíclica utilizando una celda electroquímica convencional de tres electrodos, con un volumen de 25 ml en un potenciostato BioLogic VSP controlado por el software EC-Lab[®]. El electrodo de trabajo (ET) que se utilizaron minas de Grafito (marca Faber-Castell) con un área geométrica de 0.159042 cm². Un electrodo de Hg|Hg2SO4|K2SO4 fue utilizado como electrodo de referencia (RE) y un alambre de platino (99.99%) en forma de espiral fue utilizado como un contra electrodo (CE). La disolución de soporte que se utilizó de H₂SO₄ 0.5 M, preparada con agua Millipore - Milli-Q Plus.

Todos los reactivos fueron de grado analítico adquiridos de fuentes comerciales y se usaron sin purificación adicional, el ácido sulfúrico (98.08%) de J.T. Baker, Nafión[®] 5% etanol por ElectroChem, Zeolita, gas de N₂ de alta pureza fue adquirido por Infra Praxiar México, ácido fosfomolibdico líquido (POM) Sigma-Aldrich 100%. El platino disperso sobre carbono vulcan Pt 20%w (Pt/CV) fue proveído por E-Tek (USA).

Para cada ET con aglomerado que se preparó se utilizó una mina de grafito distinta. A cada mina de grafito se le cubría homogéneamente la superficie, formando una capa, con una tinta distinta, la cual se colocaba con ayuda de una punta de micropipeta. Las tintas de los aglomerados fueron preparadas de la forma siguiente:

1. Tinta 1: en un volumen de 3 μ L POM +1.8 μ L de Nafión al 5%. Se sumergió la mina lo suficiente como para que por capilaridad todo el líquido cubriera la superficie.
2. Tinta 2: POM + Nafión+zeolita: se mezclaron 1mg de Zeolita, 3 μ L POM + 1.8 μ L Nafión y fueron sonicados durante 20 min.
3. Tinta 3: Pom + Zeolita: Se mezclaron 1mg de zeolita + 3 μ L Nafión. Se sónico por 30 min.
4. Tinta 4: Pt/CV + POM+Nafión: 0.22 mg de Pt/CV al cual se le agregaron 3 μ L POM, 20 3 μ Lde Nafión y 40 μ L de alcohol isopropílico está mezcla se sónico por 30 min.
5. Tinta 5: Zeolita+Pt+ Nafión + POM: a 0.5mg de zeolita se le agrego 3 μ L POM. Se sónica por 15 minutos y se agregan 0.22mg de Pt y30 μ L de Nafión, inmediatamente la nueva mezcla se sonicó por otros 35 min.

Las tintas descritas anteriormente al evaporarse el disolvente forman un aglomerado depositado sobre la superficie de la mina de grafito. La caracterización electroquímica de los electrodos con aglomerados se realizó en el electrolito soporte 0.5 M H_2SO_4 , dicha disolución se burbujeo durante 20 min con gas nitrógeno antes de cada experimento, en los experimento se hizo fluir N_2 como atmósfera en el sobrenadante.

Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra el voltamperograma cíclico de la tinta uno, se observa que a medida que pasan los ciclos, la corriente disminuye. La degradación es rápida en los primeros 15 ciclos, En el ciclo 45 el pico de 0.447 V del ciclo uno ya ha desaparecido, es decir el POM se había degradado en su totalidad.

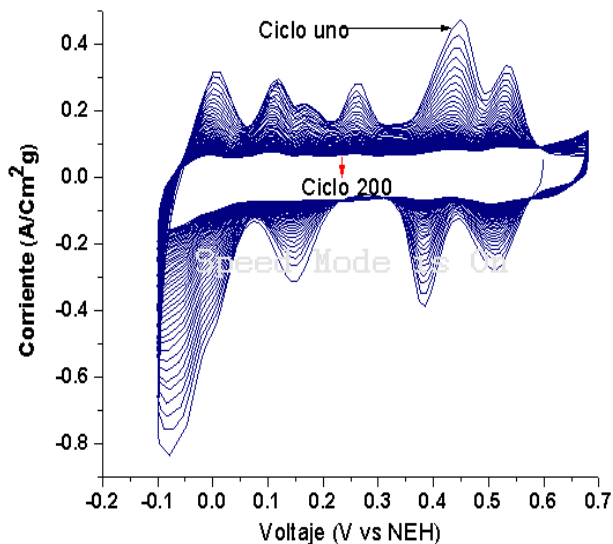


Figura 2 Voltamperograma cíclico del electrodo de trabajo modificado con 1.8 μL de Nafión al 5% y 3 μL de POM en una disolución 0.5M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de $100mV s^{-1}$ y 200 ciclos.

La figura 3 corresponde al voltamperograma cíclico de la tinta dos. Observando una degradación rápida en los primeros 10 ciclos, En este caso ya había desaparecido el pico ubicado en 0.453 V. La corriente de dicho pico siempre fue mayor comparado con el de la figura 2.

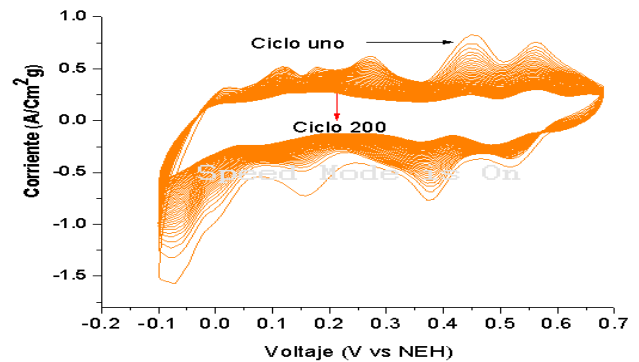


Figura 3 Voltamperograma cíclico del electrodo de trabajo modificado con 1.8 μL de Nafión al 5%, 3 μL de POM y 1 mg de zeolita, en una disolución 0.5M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de $100mV s^{-1}$ y 200 ciclos.

En la figura 4 se observa una degradación rápida en los primeros 30 ciclos, en el ciclo 200 aún se prolonga muy ligeramente el pico localizado en 0.4524 V. La corriente de pico es menor al de la figura 3.

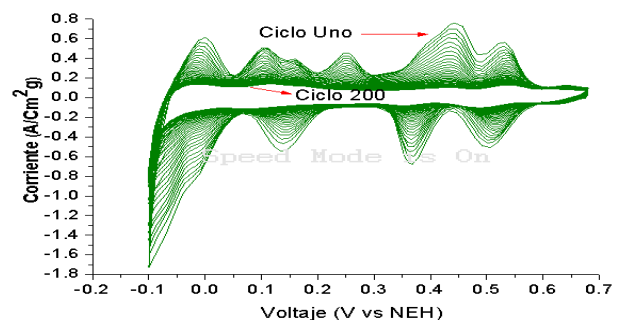


Figura 4 Voltamperograma Cíclico del electrodo de trabajo modificado con 20 μL de Nafión al 5%, 3 μL de POM, 40 μL de alcohol Isopropílico, 0.5 mg de carbón vulcan y 0.215 mg de platino en una disolución 0.5M de H_2SO_4 , velocidad de barrido de $100mV s^{-1}$ y 200 ciclos.

En la figura 5 se muestra el voltamperograma cíclico de la tinta cinco. La cual contiene zeolita en lugar de carbón vulcan. Se observa que existe un comportamiento muy parecido al de la figura 4.

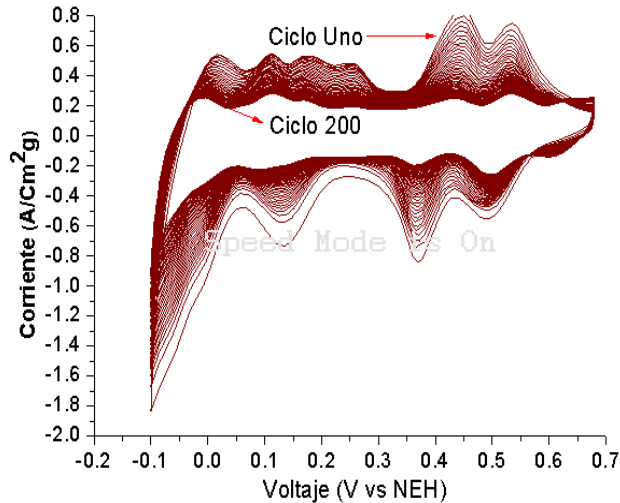


Figura 5 Voltamperograma cíclico del electrodo de trabajo modificado con 30 μL de Nafión al 5%, 3 μL de POM, 1 mg de Zeolita, 0.215 mg de Platino en una disolución 0.5M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 100mV s^{-1} y 200 ciclos.

Conclusiones

En las tintas desarrolladas para el recubrimiento del electrodo de trabajo se obtuvo la mayor intensidad de corriente (0.8417 A/gCm^2) en la tinta cinco correspondiente a zeolita+Pt+Nafion+POM, sin embargo es muy parecido al resultado obtenido (0.8134 A/gCm^2) de la tinta 4 correspondiente Pt/CV+Nafion+POM. Por lo que se puede mencionar que la zeolita utilizada puede ser un sustituto del carbón Vulcan; para la elaboración de tintas catalíticas y a pesar de que la Zeolita es un material que adsorbe, no tiene la capacidad de aglomerarse en la puntilla y permanecer mas tiempo en ella, por lo que es indispensable utilizar el Nafión como medio para aglomerar compuestos y queden impregnados en el desarrollo y evaluación de futuros electrodos para celdas de combustible.

Referencias

- [1] Keyta Bineta, Nadjo Louis. (2007). Polyoxometalate-based homogeneous catalysis of electrode reactions: Recent achievements. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (262), 190 – 215.
- [2] R.Ferrell Jack, Kuo Mei-chen, A. john. (2008). The use of heteropoly acids, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* (53), 4927-4933.
- [3] A.K. Cuentas-Gallegos, C. Frausto, L.A. Ortiz-Frade, G. Orozco. (2011). Raman spectra of hybrid materials based on carbon nanotubes and $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, *Vibrational Spectroscopy* 57 49–54

[4] A. R. J. Kucernak, C. J. Barnett, G. T. Burstein, K. R. Williams. (1995). Tungsten containing electrodes and electrolytes for low temperature methanol electrooxidation, *New Materials for Fuel Cell Systems 1*, Montreal, 337-351

[5] G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams. (1997), Aspects of the anodic oxidation of methanol, *Fuel cells and Catalysis. Today* (38) 425-437.

[6] A.S. Arico, H. Kim, A.K. Shukla, M.K. Ravikumar, V. Antonucci, N. Giordano, (1999), CO and CO/H₂ electrooxidation on carbon supported Pt-Ru catalysist in phosphotungstic acid (H₂PW₁₂O₄₀) electrolyte , *Electrochim. Acta* (28), 881-887.

[7] H. Nakajima, I. Honma, (2013), Electro-catalytic Applications of polyoxometalates, *Environmentally Bening catalysts*, 245-255