

Síntesis de nanopartículas bimetalicas Pt-Ag para producción de energía mediante el uso de celdas de combustible

Mario Acosta, Beatriz Ruiz, Omar Martínez, Hector Rodríguez y Jose Medina

M. Acosta, B. Ruiz, O. Martínez, H. Rodríguez y J. Medina
Universidad Politécnica de Guanajuato, Av. Universidad Norte s/n Juan Alonso Cortázar Guanajuato, Mex. 38438.
beatrizr@upgto.edu.mx

M. Ramos., V.Aguilera., (eds.) .Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2014.

Abstract

This paper presents the synthesis of nanoparticles of Pt, Ag and Pt- Ag using ultrasonic irradiation at room temperature. The metal nanoparticles were supported on carbon substrates. A concentration study of alcohol was carried out to determine the kinetic of reduction using UV-vis spectroscopy. The materials synthesized (Pt/C , Ag/C and Pt-Ag/ C) were evaluated on the oxygen reduction reaction (ORR) for be applied as cathodes in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). The electrochemical evaluation of the materials synthesized was performed using a cyclic and linear voltammetry technique in acidic medium and room temperature conditions. The kinetics study indicates that the higher alcohol concentration favors the reduction of the metal precursor. The results demonstrate that the bimetallic electrocatalyst exhibits greater catalytic activity for the ORR compared to the monometallic sample. Pt-Ag/C electrocatalyst can be used as a cathode in a fuel cell.

14 Introducción

La situación energética se ha convertido en una de las grandes preocupaciones de la humanidad. Hoy en día, la energía que se consume en el mundo proviene en su mayor parte (80%) del uso de combustible fósiles. En la actualidad el uso de los combustibles derivados del petróleo producen emisiones contaminantes, provocando el calentamiento global y el deterioro en la salud de los seres vivos. Es por ello que es necesario utilizar energías alternas, como lo son la energía solar, eólica, biomasa, etc., que son mucho más amigables con el medio ambiente (Rodríguez Javier, Solorza Omar & Hernandez Eduardo, 2011).

En un futuro próximo será necesario utilizar vectores energéticos como el hidrógeno y los alcoholes como combustibles que sean generados de forma sostenible y sustentable a partir de recursos naturales, como el agua y la biomasa para la generación de energía limpia, eficiente, fiable y de alta calidad vía celdas de combustible. Una de las mayores ventajas en el uso de las celdas de combustible es el bajo nivel de emisiones contaminantes, siendo esto uno de los principales motivos por lo que se ha impulsado tanto su investigación como su desarrollo. Sin embargo, una de las grandes preocupaciones que se tiene del uso de las celdas de combustible es su alto costo asociado este con los electrocatalizadores que utiliza, como es el Pt/C.

El Platino (Pt) en forma de nanopartículas, gracias a sus interesantes propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas y químicas, en la actualidad, las nanopartículas se aplican en una gran diversidad de campos como biomedicina, catálisis, cosmética, recubrimientos, semiconductores y electrónica, entre otros. (Cedeño Luis & Hernadez Martha, 2013). El Pt se caracteriza por ser un metal noble con carácter electrónico d, que se utiliza como catalizador para diferentes aplicaciones.

En las celdas de combustible donde se utiliza Pt/C como electrocatalizador, se ha identificado un problema de estabilidad del electrodo relacionado con el sustrato de carbón, el cual tiene a corroerse con la temperatura y los potenciales de operación de las celdas. Es por ello que recientemente se esta trabajando en el uso de nanocompositos de óxido-carbon con el objetivo de proporcionar más estabilidad en el carbón.

Ruiz Beatriz et al (2013, 2014) ha reportado mejoras en el uso óxido como el TiO_2 y SnO_2 en combinanci3n con el carb3n, los cuales han sido utilizados como sustratos de nanopartículas de platino para ser utilizados como cátodo tanto en celdas de combustible de hidrógeno como de metanol.

Con el objetivo de reducir costos en los electrocatalizadores, en este trabajo nos enfocamos a sintetizar nanopartículas de Pt y aleaciones de Pt-Ag soportadas en sustratos como el carbón y óxido-carbón con el objetivo de utilizarse como electrocatalizadores para celdas de combustible que tengan un bajo costo. A diferencia de las síntesis convencionales, en esta síntesis se emplea el baño de ultrasónico y se utiliza etanol como agente reductor [6]. Al utilizar esta técnica se pretende evitar el uso de sistemas al vacío, con atmósferas inertes, altas temperaturas, uso de agentes estabilizantes, que requieren operaciones de lavado y gestión de residuos asociados al uso de sustancias tóxicas en métodos tradicionales. Se realizó un estudio de la concentración de agente reductor (etanol) utilizado para disminuir los tiempos de síntesis, disminuir costes de operación y obtener tamaño uniforme de nanopartículas. Los resultados preliminares mostrados en este trabajo nos servirán para posteriormente introducir óxidos a los materiales de metal/carbón sintetizados.

14.1 Materiales y métodos

Materiales y equipos

Carbón XC-72 Vulcan, H_2PtCl_6 (Aldrich), AgNO_3 (JT Baker), etanol (JT Baker), H_2SO_4 agua desionizada. Espectrofotómetro GENESYS UV-VIS 10S (ThermoScientific), Termo-circulador (Branson), Horno (Felisa). Potenciostato-Galvanostato ZRA (Gamry).

Síntesis de nanopartículas de Pt, Ag y Pt-Ag mediante ultrasonido

Se prepararon 20 mL de una solución 1×10^{-3} M de H_2PtCl_6 . A esta solución se le adición etanol como agente reductor en una relación 2:1 y 1:1 (OH:Pt). Ambas soluciones se pusieron en un baño ultrasónico durante 5 horas a temperatura ambiente y atmósfera de N_2 . La reducción de Pt^{4+} a Pt^0 se monitoreo cada hora utilizando un espectrofotómetro UV-Vis. Posteriormente se adicionó el sustrato de carbón en una relación 10wt% Pt/C, se mantuvo en el ultrasonido por 30 min. La suspensión anterior se metió a la estufa a 100°C hasta evaporar el solvente.

En el caso de la síntesis de 10 wt.% Ag/C, se preparó con 20 mL de una solución alcohólica de 7×10^{-3} M de AgNO_3 . Se utilizó la relación de 2:1 (OH:Ag). Se sónico en el ultrasonido por 5 horas y se midieron los espectros de absorción por UV-Vis. Posteriormente se adicionó el carbón, se mantuvo por 30 min en ultrasonido y se metió en la estufa para evaporar el solvente.

La síntesis de nanopartículas bimetálicas Pt-Ag, se prepararon utilizando 50 mL de ambas soluciones 1×10^{-3} M de H_2PtCl_6 y 7×10^{-3} M de AgNO_3 . Se adiciono etanol en una relación 2:1. Se analizaron los espectros UV-vis de la solución cada hora durante 4 h de ultrasonido. Finalmente se adicionó el sustrato (carbón) y se eliminó el solvente por evaporación.

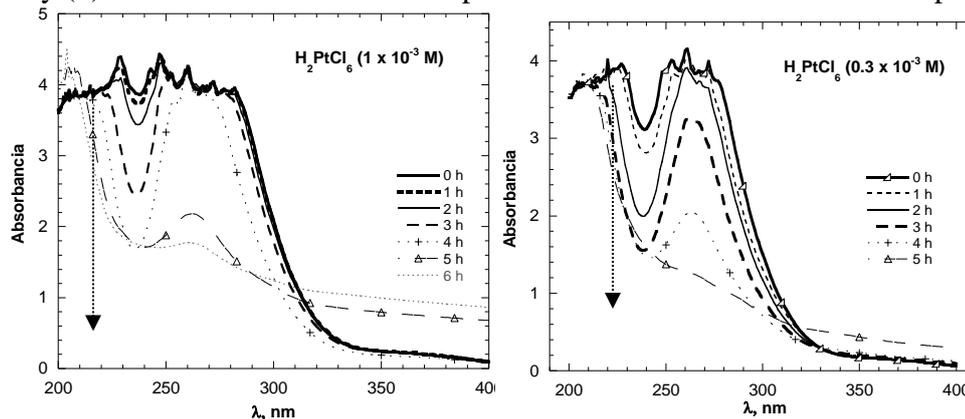
Evaluación electroquímica mediante Voltametría Cíclica y Voltametría Lineal

La actividad electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados de Pt/C y Pt-Ag/C fue analizada para la reacción de reducción de oxígeno utilizando las técnicas de voltametría cíclica y lineal. Para ello se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos sumergidos en un electrólito soporte de ácido sulfúrico 0.5 M. Uno de los electrodos es el de trabajo de 5 mm de diámetro, un segundo electrodo es el de referencia de calomel de Hg y Hg_2Cl_2 en una solución saturada de KCl, cuyo potencial redox es de 0.2415 V vs ENH. El tercer electrodo es el electrodo auxiliar constituido de una barra de grafito. Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato (EG&G PAR mod. 263A) acoplado a un software y un controlador de velocidad de rotación.

14.2 Resultados y discusión

Espectros UV-vis. Se realizó un estudio cinético de la foto-reducción de Pt y Ag para determinar el orden de reacción y constante cinética. Se analizaron los precursores de Pt (H_2PtCl_6) y Ag (AgNO_3). Las concentraciones de estudio para la reducción del platino fue 2:1 y 1:1 en relación alcohol: solución. Tanto para la Ag y Ag-Pt se utilizó una relación 2:1.

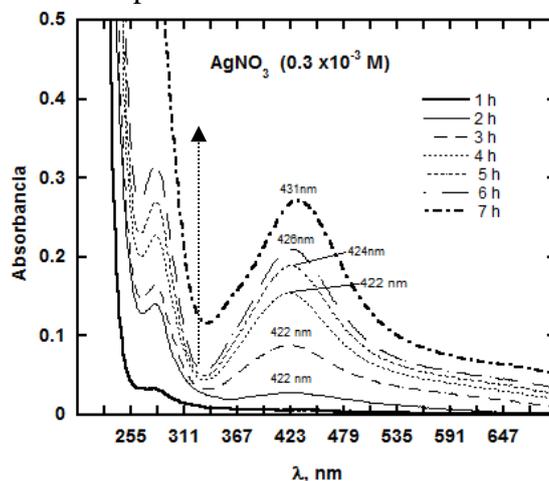
Gráfico 14 Espectros de absorción de la reducción de H_2PtCl_6 en etanol a una concentración (a) 1×10^{-3} M y (b) 0.3×10^{-3} M obtenidos después de ultrasonido a diferentes tiempos



En la Figura, se presentan los espectros de absorción UV-vis de la reducción del H_2PtCl_6 en función de la longitud de onda y de la concentración utilizada. Se observa que los espectros de absorción del H_2PtCl_6 Esta banda está influenciada por la densidad electrónica del Cl^- alrededor del metal (Pt). Al irradiar el complejo se tiene una disminución significativa de la banda con respecto al tiempo, debido a la reducción del $\text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt}^0$ vía Pt^{2+} .

Este proceso puede ser monitoreado por absorbancia de la solución debido al cambio de coloración de la solución original: el complejo inicial de PtCl_6^{2-} es amarillo, el cual al ser irradiado se reduce al PtCl_4^{2-} cuya coloración es anaranjada y finalmente cuando se reduce a Pt^0 cambia a color café oscuro, coloración característica del Pt metálico. El tiempo necesario para obtener la coloración café, depende de la concentración y del precursor utilizado, así como de la intensidad de la luz y la longitud de onda de los fotones. Es importante observar que la disminución de la banda es más rápida en la solución de H_2PtCl_6 0.3×10^{-3} M comparada con la 1.0×10^{-3} M.

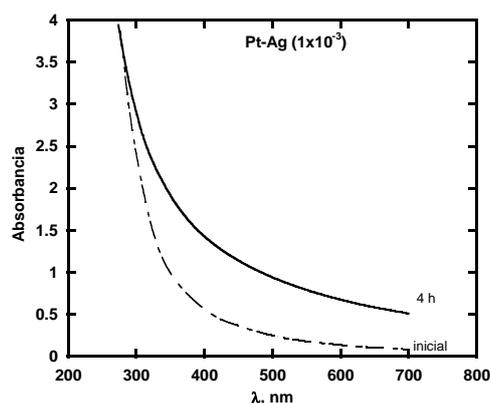
Gráfico 14.1 Espectros de absorción de la reducción AgNO_3 en etanol a una concentración 2×10^{-3} M obtenidos después de ultrasonido a diferentes tiempos



En la Figura 2 se observa el espectro de UV-vis de la plata sintetizada en donde se observa que aparece una banda de absorción a una longitud de onda que varía entre los 420-430 nm aproximadamente lo cual está relacionado con el plasmon de resonancia de las nanopartículas de plata de forma esférica y cuasi-esférica.

En la Figura 3 se presenta el espectro UV-Vis de la muestra antes y después de irradiación por ultrasonido por 4 h. Después de sonicar por 4 h se observó un cambio de coloración, pero no aparece una banda de absorción de la Ag-Pt correspondiente al plasmon de resonancia alrededor de 200-400 nm. Sin embargo la banda de absorción se incrementa después de la radiación con ultrasonido. De acuerdo a lo reportado en la literatura (6) esto se relaciona con el tamaño de las nanopartículas debido a que las nanopartículas son menores a 4 nm, lo cual se reduce a un cambio de sus propiedades electrónicas por lo cual no se observa el espectro de absorción. Esta hipótesis tendría que confirmarse con estudios de caracterización de microscopía para corroborar el tamaño de las nanopartículas.

Gráfico 14.2 Espectros de absorción de la síntesis del material bimetalico Pt-Ag mediante reducción AgNO_3 y H_2PtCl_6 en etanol a una concentración 1×10^{-3} M. Muestra inicial y después de 4 h con el cambio de coloración amarillo-café



Voltametría Cíclica y Lineal

En la Figura 4 se presenta la voltametría cíclica de los catalizadores Pt/C y Pt-Ag/C sintetizados mediante ultrasonido comparados con el catalizador comercial: Pt/C Etek. Los voltamperogramas se llevaron a cabo con el objetivo de activar la superficie electrodo de los materiales, estos se realizaron a temperatura ambiente en medio ácido en una atmósfera de nitrógeno y fueron obtenidos del último ciclo de barridos de potencial en el intervalo de 0.05 a 1.2 V/ ENH. La densidad de corriente está expresada en función del área geométrica del electrodo de trabajo, 0.196 cm^2 .

En los voltamogramas correspondientes se distingue claramente la respuesta típica del platino policristalino (Pt) en medio ácido. En el mismo se pueden distinguir tres regiones principales, la primera zona, denominada de Hidrógeno (H_2), se encuentra entre los potenciales 0.05-0.3 V (ENH) que a su vez está dividida en parte inferior y superior correspondientes a la adsorción/desorción de protones de Hidrógeno (H^+). La región localizada en el intervalo de 0.3 a 0.45 V (ENH), en el barrido anódico corresponde a la región de doble capa, donde solo ocurren procesos capacitivos o no faradaicos, es decir no hay transferencia de electrones.

Finalmente la tercera región (0.5 a 1.2 V vs. ENH), corresponde a la región de óxidos, es decir, a potenciales mayores a ~ 0.8 V la superficie de Pt se oxida a PtOH y PtO_x en el barrido en dirección anódica, mientras que en el barrido catódico los óxidos formados son reducidos. En la Figura 5 se presentan la voltametría lineal de los catalizadores sintetizados a)Pt/C y b)Pt-Ag/C comparada con el catalizador comercial c)Pt-C. La técnica electroquímica fue realizada a un barrido de potencial de 5 mV s^{-1} de 1.0 a 0.05 V/ENH a diferentes velocidades de rotación 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm. En donde se observa que las curvas en los tres sistemas mostraron una respuesta similar, presentan una zona de control cinético de 1 a 0.8 V (ENH) totalmente dependiente de la transferencia de electrones, ya que se observa que la densidad de corriente no se ve afectada por la velocidad de rotación del electrodo, en esta zona las corrientes son similares a las diferentes velocidades de rotación, es por ello que las curvas presentan el mismo comportamiento.

Gráfico 14.3 Voltametría cíclica de Pt/C y Pt-Ag/C comparados con Pt/C Etek. H₂SO₄ 0.5 M, T= 25°C y 50 mV s⁻¹

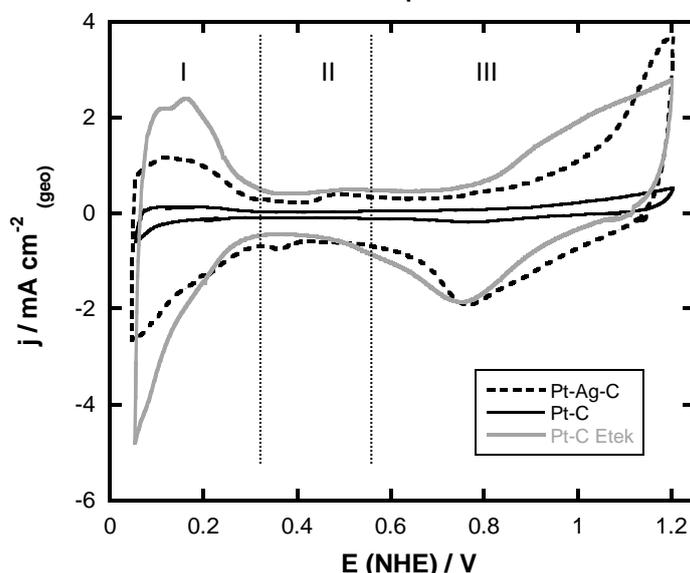
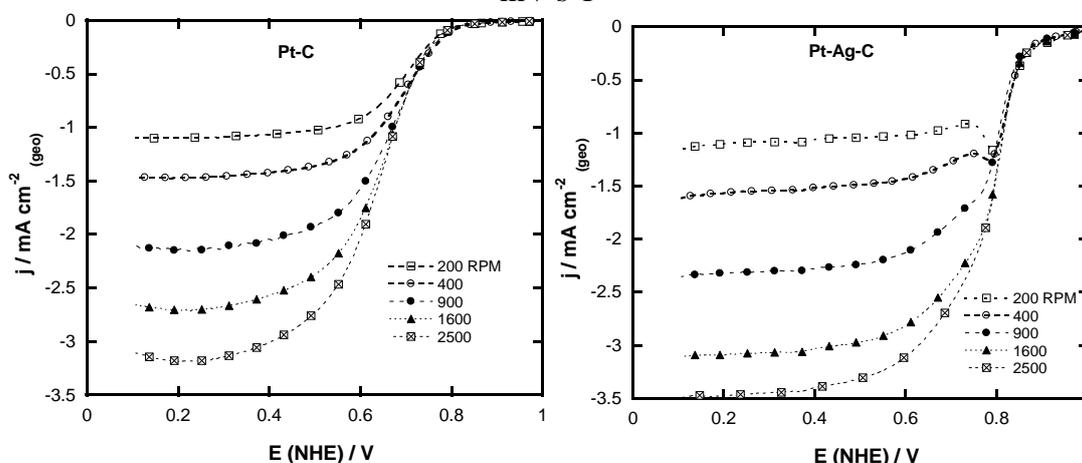
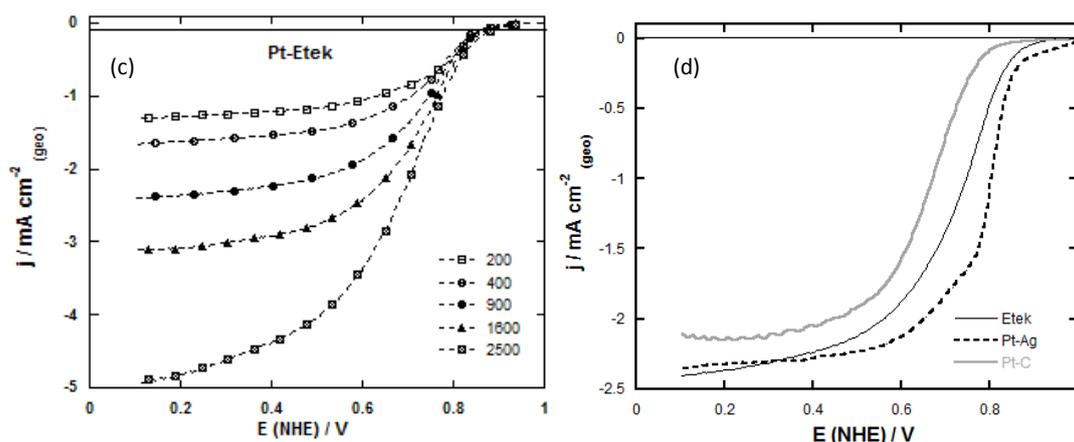


Gráfico 14.4 Voltametría Lineal de los catalizadores sintetizados a) Pt/C y b) Pt-Ag/C comparados con el catalizador comercial c) Pt/C-Etek. d) Comparación a 900 rpm. H₂SO₄ 0.5 M, T= 25°C y 50 mV s⁻¹





La zona de control mixto o de transición de 0.8 a 0.5 V donde ambos fenómenos, transporte de masa y transferencia de electrones están presentes, entonces se puede decir que la ausencia de una meseta horizontal indica que aunque el proceso está controlado por el transporte de oxígeno a la superficie del electrodo vía difusión, la transferencia electrónica contribuye a la corriente.

Y finalmente la zona de control difusional o de transporte de masa, entre 0.5 y 0.05 V, aquí las densidades de corriente son totalmente dependientes de la velocidad de giro del disco y se observa claramente en las curvas como se desplazan hasta una densidad de corriente límite al aumentar el número de revoluciones del electrodo. En la Figura 5-d se muestra un comparativo del resultado de las curvas de polarización de los tres catalizadores, evaluados en las mismas condiciones experimentales, a una velocidad de rotación de 900 rpm.

Se observa que las 3 zonas están bien definidas, lo que indica que poseen una buena actividad electrocatalítica. Todos los catalizadores mostraron densidades de corriente similares en la zona de difusión, con una pequeña variación. Sin embargo, en la región cinética el catalizador bimetalico Pt-Ag/C presenta un mayor corrimiento hacia valores positivos, lo que indica un menor sobrepotencial y mayor actividad hacia la RRO.

14.3 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas monometálicas y bimetalicas del Ag y Pt. De acuerdo a los resultados de actividad electroquímica el catalizador bimetalico Pt-Ag sintetizado por ultrasonido presenta mejores propiedades catalíticas para ser utilizados como cátodos en celdas de combustible, la presencia de Ag metálica modifica las propiedades electrónicas del Pt favorablemente para llevar a cabo la RRO. Es necesario realizar estudios de caracterización física como microscopía electrónica y difracción de rayos X para complementar la investigación realizada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al departamento de Ingeniería en Energía de la Universidad Politécnica de Guanajuato y al proyecto PROMEP 103.5/12/3400.

Referencias

Cedeño, L., Hernandez, M.L. (2013). *Aplicaciones Selectas en Catálisis*: 179-212, España, Editorial Academia Española. ISBN 978-3-659-06802-7

Chaodong, H., Lanlan, L., Zeguo, F., Jia, L., Jingao, G., Jie, W. (2014) Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 21, 542-548.

Rodríguez, F.J., Solorza, O., Hernández, E. (2011). *Celdas de Combustible: 17-50*, USA, Charlestone, S.C. ISBN 978-0-9809915-2-9.

Ruiz, B.; Rodriguez, H. Medina, J.; Alvarez O. (2014). Platinum deposited on TiO₂-c and SnO₂-C composites for methanol oxidation and oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 120, 344 - 349.

Ruiz, B., Valenzuela, M.A., González, R., Suarez, K., Canton, S.E., Pola, F. (2013). Electrochemical and XAS investigation of oxygen reduction reaction on Pt-TiO₂-C catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12648-12656.

Ruiz, B., Morais, C., Valenzuela, M.A., Alonso, N. (2013). Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. *Catalysis Today*, 202, 36-43.