

# Electrocatalizadores nanoestructurados para celdas de combustible

## Introducción

Actualmente, la búsqueda de alternativas tecnológicas para la generación de electricidad *in situ*, ha colocado a las celdas de combustible en un escenario atractivo en la investigación científica. Debido a su eficiencia, no usan combustibles fósiles y además presentan un impacto ambientalmente amistoso.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización físicoquímica de nanopartículas de platino soportadas en nanoestructuras de carbón, tales como volcán XC72R (CV) y nanotubos de pared múltiple (NTCPM) para generar electrocatalizadores que pueden ser aplicados como cátodos en la celda de combustible de membrana de electrolito polimérico.

Los materiales nanoestructurados que se presentan son nanopartículas metálicas de Pt, Pt modificado con S y Pt modificado con W y S, depositadas sobre CV y NTCPM como soportes electrocatalíticos, este último es sintetizado por el método de aspersión pirolítica (Aguilar et al., 2006 y Arango-Perdomo, B. J., 2013). La caracterización física se realizó por microscopía electrónica de transmisión y la caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante técnicas voltamperométricas cíclica y lineal (Gochi-Ponce, Y., 2007 y Arango-Perdomo, A. A., 2013). Los mejores resultados electrocatalíticos se obtuvieron para el Pt/NTCPM, sin embargo de los calcogenuros el mejor electrocatalizador fue Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>S<sub>z</sub>/C.

Uno de los usos de los combustibles fósiles es en la generación de energía eléctrica, que es empleada en múltiples aplicaciones, desde el nivel industrial para el funcionamiento de equipos y maquinaria pesada hasta el nivel básico para la operación de dispositivos portátiles y herramientas de uso común. Sin embargo, a pesar de que en la actualidad se ha implementado el uso de energías alternas para la generación de electricidad, tales como hidráulica, eólica, geotérmica, solar y nuclear, aún no superan la cantidad de energía eléctrica generada por combustibles como el diesel y el carbón (Pooya Azadi et al., 2014).

Los aspectos mencionados sugieren la urgente necesidad de ampliar el desarrollo de las fuentes alternas de energía; una opción viable que ha adquirido importancia en los últimos años son las celdas de combustible tipo PEM (por sus siglas en Inglés, Polymer Electrolyte Membrane), que mediante la combinación de hidrógeno y oxígeno producen energía eléctrica a partir de energía química, estas celdas ofrecen mayor eficiencia eléctrica que los procesos tradicionales, su operación es silenciosa y la emisión de contaminantes es nula o mínima. Debido a estas características, las celdas de combustible representan una elección atractiva para la generación de energía eléctrica, la investigación y el desarrollo de nuevos dispositivos aplicados en el campo de las energías renovables.

Sin embargo, a pesar de ser una alternativa que ocasiona poca o nula contaminación, la mayoría de las celdas de combustible hasta ahora desarrolladas

utilizan platino (Pt) como electrocatalizador (Mezallira y Bron 2013); aunque es un excelente material que presenta altos rendimientos como cátodo en la reacción de reducción de oxígeno (RRO), el platino es un metal escaso y por ende resulta muy costoso, razón por la cual en la actualidad se estudian otros materiales para disminuir la carga de este metal o así mismo, para sustituirlo con la finalidad de obtener buenos rendimientos en la reacción catódica y así lograr una reducción en los costos de producción del electrocatalizador.

Existen diferentes métodos de síntesis de electrocatalizadores catódicos, sin embargo la mayoría de los procedimientos reportados utilizan temperaturas elevadas y condiciones experimentales drásticas en la obtención de electrocatalizadores con características específicas. En este trabajo se utiliza un método sencillo a partir de reacciones químicas a temperatura ambiente, el cual ha sido reportado anteriormente (Gochi et al., 2006) para la obtención de calcogenuros de platino eficientes como electrocatalizadores para la RRO. Por otra parte, se han utilizado diferentes sustratos de carbón como soportes electrocatalíticos (Kou et al., y Antolloni 2009), actualmente se estudian precursores electrocatalíticos basados en nanopartículas de metales de transición y NTCPM para diversas aplicaciones (Arango-Perdomo, B. J., 2013). Se ha comprobado que el rendimiento es mucho mayor cuando los catalizadores se encuentran en forma nanoestructurada, debido a que las partículas a escala nanométrica presentan superficies activas elevadas por unidad de volumen y masa que aumentan su actividad como mencionan Calvo, G. (2009), Lewera, A. et al (2011) y Jiwei Ma (2013). Uno de los materiales que más ha llamado la atención en la comunidad científica son los nanotubos de carbono (NTCs), desde los estudios reportados por Sumio, I. (1991) hasta la actualidad en aplicaciones específicas que dependen de su morfología y estructura, las que influyen directamente en sus propiedades finales, como lo ha descrito Arango-Perdomo, B. J (2013).

En los métodos de síntesis de NTCs tales como ablación láser, descarga de arco y depósito químico también se ha demostrado que la variación de las condiciones de síntesis (temperatura, presión, concentración de la disolución precursora, gas de acarreo) permiten obtener NTCs con diferente forma

y estructura (Enkeleda et al., 2009), las cuales afectan directamente en su comportamiento y en aplicaciones tales como en las celdas de combustible, rellenos en materiales compuestos, sensores de gas, biosensores y otras fuentes de generación de energía (Lau et al., 2006 y Rafaele et al., 2005).

La mayoría de los métodos de síntesis utilizados en la obtención de los materiales nanométricos requieren de una infraestructura especializada y tienen un costo elevado de operación, por lo que se persiste en la búsqueda de un método que sea fácil de implementar, que tenga un bajo costo de operación y que se puedan variar las condiciones de síntesis de una forma sencilla.

## Metodología

En este trabajo se presentan los electrocatalizadores catódicos nanométricos: Pt/C comercial, PtxWySz/C, PtxSy/C soportados en carbón vólcan y Pt/NTCPM, este último es soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple rectos. La cantidad de precursor electrocatalítico en relación con el soporte fue de 20 % en peso del total del electrocatalizador.

## Síntesis de catalizadores de platino

La síntesis y el depósito de nanopartículas metálicas de Pt sobre NTCPM se llevó a cabo utilizando la técnica propuesta por Alonso-Núñez, G. et al (2011). Por otra parte, los calcogenuros de platino fueron preparados de acuerdo con el procedimiento reportado por Gochi-Ponce, Y. (2007) y Arango-Perdomo, A. A. (2013) para catalizadores de rutenio.

Los NTCPM utilizados fueron sintetizados por la metodología de Arango-Perdomo, B. J. (2013) basada en estudios previos de Aguilar-Elguézabal A, et al (2006) y Alonso-Núñez G. et al (2006). Antes de depositar las nanopartículas metálicas se eliminó el hierro contenido en las paredes externas de los NTCPM mediante la adición de una disolución de HNO<sub>3</sub> en reflujo a 90 °C por 4 horas.

Por otra parte, en la síntesis de la sal organometálica de platino (CTA)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> se disolvieron 0.1469 g. de hexacloroplatinato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en 20 ml de agua desionizada y posteriormente se adicionó en una disolución acuosa de 0.185 g de bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) y 15 ml de agua desionizada a temperatura ambiente. La disolución resultante se

mantuvo en agitación hasta tener una precipitación completa del  $(\text{CTA})_2\text{PtCl}_6$  la cual se filtró, se limpió con agua desionizada en un sistema de vacío y por último el producto se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas.

El depósito de las nanopartículas de platino sobre la pared externa de los NTCPM fue in situ. En la primera etapa se dispersaron 0.1 g de NTCPM en 50 ml de isopropanol y en un baño de ultrasonido por una hora. En la segunda etapa, los NTCPM dispersados en la disolución se adicionaron a 50 ml de una disolución acuosa que contenía la sal organometálica de platino  $(\text{CTA})_2\text{PtCl}_6$ . En la tercera etapa, a la disolución de los NTCPM y la sal de platino se le adicionaron 10 ml de una disolución acuosa de 0.005g de la sal reductora  $\text{NaBH}_4$ . En la cuarta etapa, la disolución se mantuvo en agitación por 2 horas y por último en la quinta etapa se filtró la disolución y el material se secó a 100 °C por 1 h.

La morfología y algunas características físicas de los catalizadores fueron determinadas usando técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET). Las micrografías se obtuvieron en dos METs, un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo del CIMAV, S. C., marca Jeol, modelo JEM-2200FS y otro del CNyN-UNAM, marca Philips, modelo CM200, ambos operados a 200 kV.

### Preparación de los electrodos

Se prepararon dos tintas, la primera se obtuvo por dispersión acuosa de los catalizadores con una concentración de 5 g/L, la segunda se preparó con una mezcla 50:50 % V/V de nafion y agua desionizada. Las tintas se depositaron en carbón vítreo de 3 mm de diámetro y se secaron en una atmósfera de nitrógeno, antes de realizar la caracterización electroquímica.

### Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos y una disolución 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con un electrodo de trabajo en forma circular de carbón vítreo (área geométrica = 0.07 cm<sup>2</sup>), sujetado por un cilindro de Nylamid, un electrodo de referencia de hidrógeno y un electrodo auxiliar de carbón vítreo. El equipo utilizado fue un potenciostato EG&G Princeton Applied Research Model 263 controlado por computadora, un radiómetro, una unidad de control

de velocidad y un electrodo de disco rotatorio (EDR). Los experimentos de Voltamperometría Cíclica (VC) se hicieron a temperatura ambiente en un flujo de gas nitrógeno; los experimentos de Voltamperometría Lineal (VL) se realizaron a temperatura ambiente y en un flujo de oxígeno. Las pruebas anteriores se llevaron a una velocidad de 20 mV/s para las pruebas de VC y de 5 mV/s para las pruebas de VL.

## Resultados y discusión

Las micrografías de la Figura 1 corresponden a los electrocatalizadores nanoestructurados, la Figura 1a) es el electrocatalizador Pt/C comercial, se puede observar una buena dispersión de partículas metálicas en el carbón, sin embargo en la Figura 1b) el material Pt/NTCPM presenta nanopartículas semiesféricas de platino con una mayor dispersión sobre las paredes de un nanotubo de carbón recto, cuyo diámetro es en promedio de 5 nm. En la Figura 1c) que presenta el electrocatalizador de PtxWySz/C, se observa una mayor concentración de nanopartículas metálicas y un tamaño homogéneo, ligeramente varía entre 5 y 7 nm. Sin embargo, es un tamaño aceptable para aplicaciones electrocatalíticas. La Figura 1d) que corresponde al PtxSy/C presenta una similitud en relación a la variabilidad del tamaño en promedio es de 2 nm, debido a este tamaño, no se distinguen claramente la cantidad y el número de nanopartículas. Este resultado coincide con estudios previamente reportados (Gochi et al., 2006).

En las Figuras 2a) a 2d) se presentan los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores sintetizados.

El comportamiento electroquímico de estos electrocatalizadores con respecto al Pt/C comercial es comparable con estudios reportados por Gochi-Ponce, Y. (2007). El voltamperograma de Pt/C de la Figura 2a) presenta picos característicos anódicos entre 0.0-0.2 V que se atribuyen a la desorción del hidrógeno en el Pt. En la región llamada de la doble capa (0.2-0.8 V) no se observan cambios significativos. En la región de 0.8-1.2 V comienza la formación de óxidos en la superficie de Pt; el pico catódico a 0.7 V se atribuye a la reducción de óxidos de Pt y el pico a partir de 0.2-0.05 V es debido a la adsorción de hidrógeno en Pt.

Las Figuras 2b) y 2c) presentan un comportamiento electroquímico similar, estos resultados sugieren la

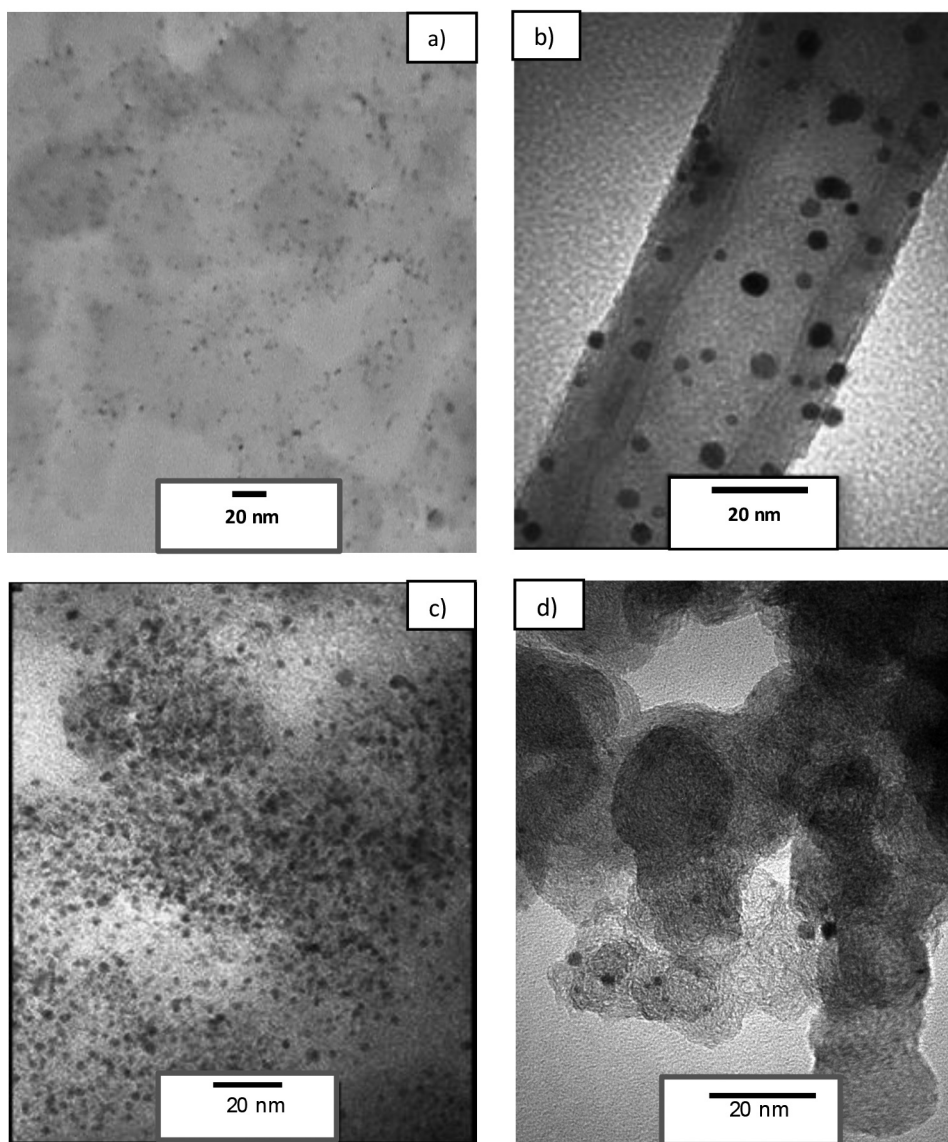


Figura 1. Electrocatalizadores nanoestructurados: a) Pt/C, b) Pt/NTCPM, c) PtxWySz/C y d) PtxSy

modificación de platino por el calcógeno ( $S_x$ ). En la zona de hidrógeno, la cuantificación superficial de los sitios electroquímicamente activos del platino aparentemente es difícil, la desorción se observa muy atenuada si se compara con los resultados obtenidos en las Figuras 2a) y 2d), esto no significa que la reacción de ROH no se esté llevando a cabo en la superficie de la fase activa de Pt.

En la Figura 2d) se presenta el voltamperograma cíclico del electrocatalizador sintetizado de Pt/NTCPM, se pueden apreciar los procesos de oxidación que comienzan positivamente a partir de 0.7 V hasta 1.3 V y reducción del oxígeno que aparecen con corrientes negativas a partir de 1.3 V hacia 0.62 V. Sin embargo, es importante considerar la naturaleza de

las nanopartículas de Pt e interacción con las paredes de los NTCPM, adicionalmente el efecto del soporte debe considerarse que la morfología y la estructura de los NTCPM también juegan un papel crucial en la movilidad y la transferencia electrónica, por lo tanto, es necesario realizar estudios complementarios de caracterización física para determinar las condiciones que favorezcan la generación de corriente y su relación con el tipo de nanopartículas y NTCPM en condiciones ácidas.

En la Figura 3 se presentan los voltamperogramas lineales de los materiales sintetizados PtxWySz/C, PtxSy/C y Pt/NTCPM con respecto al Pt/C comercial, a 1600 rpm con una ventana de potencial de 0.3 a 1.0 V/RHE. En estos VL se observan las curvas de

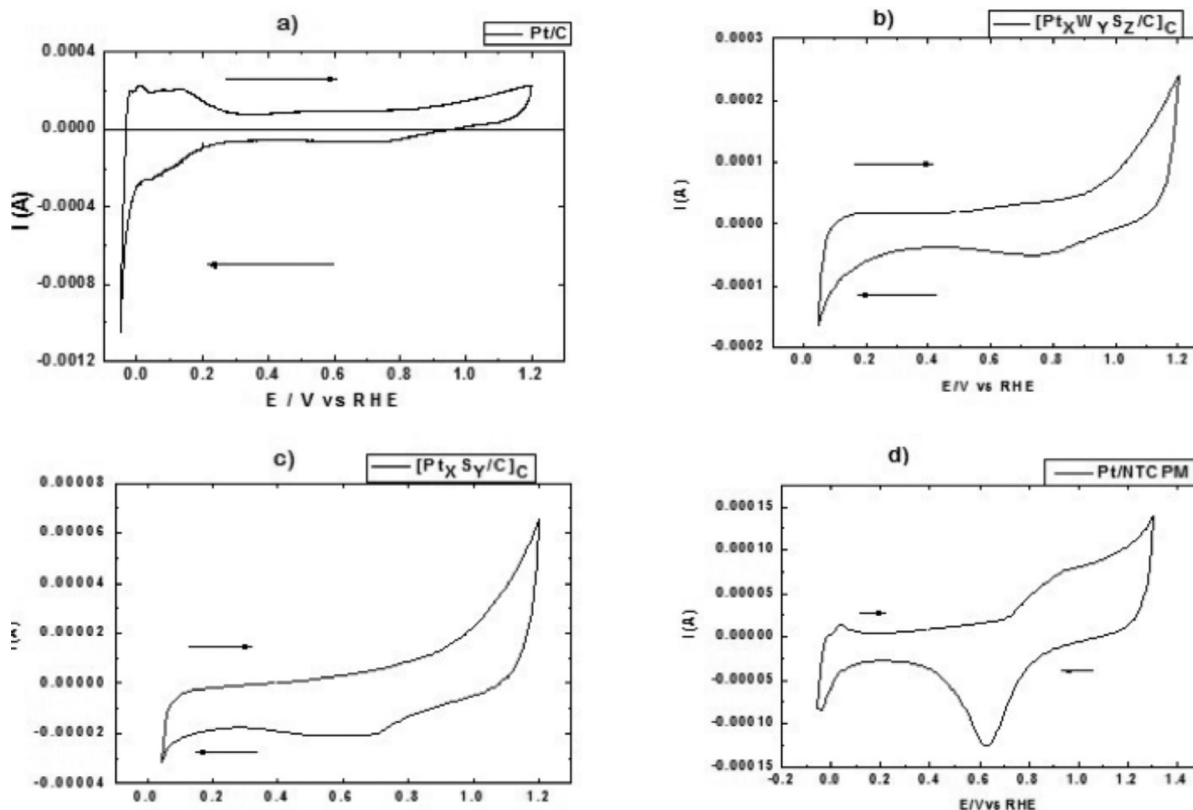


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores: a) Pt/C, b) Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>S<sub>z</sub>/C, c) Pt<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/C y Pt/NTCPM en 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20 mV/s

corriente-potencial (I-E) obtenidas por la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR) para cada uno de los electrocatalizadores. En las curvas de polarización se presentan la zona de control cinético de 0.9 a 1.0 V, similar en todos los materiales excepto en el electrocatalizador de Pt<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/C, en donde la cinética es muy lenta, se observa un desfase de aproximadamente 0.2 V; la zona de control mixto se considera de 0.8-0.9 V excepto en el material de Pt<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/C, que se sugiere 0.5-0.83 V. El comportamiento para la RRO se lleva a cabo mediante un control mixto de transferencia electrónica y transporte de masa en todos los electrocatalizadores, sin embargo, la transferencia de electrones es más lenta en electrocatalizador de Pt<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/C, en relación al transporte de masa y esta etapa lenta es la determinante del proceso global de una celda de combustible tipo PEM.

Este proceso se atribuye a diferentes factores, en este estudio se puede atribuir a una aglomeración de partículas que inhibe los sitios activos.

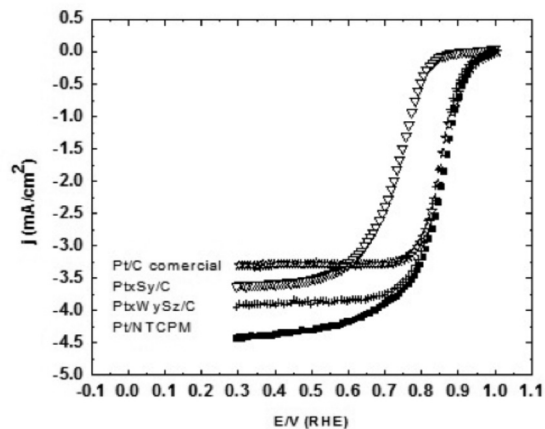


Figura 3. Voltamperogramas lineales de ★ Pt/C comercial, ▽ Pt<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/C + Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>S<sub>z</sub>/C, y ■ Pt/NTCPM.


La comparación del comportamiento de las curvas de polarización en los materiales sintetizados Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>S<sub>z</sub>/C, Pt<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/C y Pt/NTCPM con respecto al Pt/C comercial de la Figura 3 indica que todos los electrocatalizadores tienen un comportamiento similar al Pt/C comercial, aunque la corriente que generan es significativamente diferente, los electrocatalizadores sintetizados presentan mayor generación de corriente

respecto al material de referencia. De acuerdo con el análisis de resultados, en relación a los electrocatalizadores basados en calcogenuros, el material de Pt<sub>x</sub>WySz/C presenta el mejor resultado para la RRO en medio ácido, es decir, presenta un intervalo menor en la zona de control cinético; lo que indica que se lleva a cabo más rápido la RRO. Por otra parte, el electrocatalizador de Pt/NTCPM presenta el mejor resultado de todos los electrocatalizadores analizados respecto a la actividad electrocatalítica, este resultado puede atribuirse al tamaño de las nanopartículas de Pt y una alta dispersión de las mismas soportadas aleatoriamente sobre las paredes de los nanotubos. Adicionalmente, el arreglo de la red hexagonal de los átomos de carbono en los NTCPM puede favorecer los mecanismos de transferencia electrónica y acelerar la cinética del electrodo catódico.

## Conclusiones

En este trabajo, los resultados por voltamperometría lineal confirmaron que los nanoelectrocatalizadores sintetizados son eficientes para la reacción de reducción del oxígeno molecular. El electrocatalizador de Pt/NTCPM presenta una alta dispersión y homogeneidad de nanopartículas metálicas de platino, este material presenta el mejor comportamiento electrocatalítico para la RRO. Por otra parte, el electrocatalizador de Pt<sub>x</sub>Sy/C presentó la cinética más lenta de todos los materiales analizados, este resultado se atribuye a la formación de aglomerados que inhiben algunos sitios activos.

En la búsqueda de electrocatalizadores de platino modificados, el electrocatalizador de Pt<sub>x</sub>WYsZ/C sintetizado es un buen candidato catódico para la RRO, debido a que genera mayor densidad de corriente eléctrica que el Pt<sub>x</sub>Sy/C. Sin embargo, es necesario realizar más estudios fisicoquímicos para determinar la naturaleza de la especie activa.

Adicionalmente, la modificación en la superficie del platino y la interacción por los calcogenuros de Sx, representan un área que requiere mayor precisión de estudio para conocer el comportamiento de los elementos que favorecen a la RRO, considerando también, el efecto del arreglo atómico del carbono en los NTCPM como un componente estructural que favorece los resultados obtenidos 

## Bibliografía

- Aguilar-Elguézabal A., Antúnez W., Alonso G., Paraguay Delgado F., Espinosa F., Miki-Yoshida M. (2006). Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Spray Pyrolysis and Model of Growth. *Diamond & Related Materials*. 15. 1329-1335.
- Alonso-Núñez G., Valenzuela-Muñiz A. M., Paraguay Delgado F., Aguilar A., Verde Y., (2006). New Organometallic Precursor Catalysts Applied to MWCNT Synthesis by Spray Pyrolysis. *Optical Materials*. 29. 134-139.
- Alonso-Núñez, G., Morales de la Garza, L., Rogel-Hernández, E., Reynoso, E., Licea-Claverie, A., Felix-Navarro, R. M., Berhault, G., Paraguay-Delgado, F. (2011). New organometallic salts as precursors for the functionalization of carbon nanotubes with metallic nanoparticles, *J. Nanopart Res.* 13:3643–3656.
- Antolloni, A. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis. B: Env.* 88. 1–24.
- Arango-Perdomo, A. A. (2013). Estudio y aplicación de nanoestructuras de calcogenuros. Tesis de Doctorado en Ciencias en Desarrollo Regional y Tecnológico. ITO, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Oaxaca, Oaxaca, México.
- Arango-Perdomo, B. J. (2013). Estudio morfológico y estructural de nanotubos de carbono. Tesis de Doctorado en Ciencias en Desarrollo Regional y Tecnológico. ITO, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Oaxaca, Oaxaca, México.
- Calvo-Gómez, J. (2006). Utilización de nanopartículas en tribología, generación de energía y catálisis. *Tec. Ind., Ing. y hum.* 262. 40-44.
- Enkeleda D., Zhongrui L., Yang X., Viney S., Alexandru R. B., Dan L., Alexandru S. B. (2009). Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications, *Part. Sci. and Tech.* 27: 107-125.
- Gochi-Ponce, Y. (2007). Síntesis y caracterización de nanoestructuras a base de calcogenuros de metales de transición M'(MS<sub>2</sub>)<sub>x</sub> como electrocatalizadores en la celda de combustible de membrana polimérica. Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales. CIMAV, Departa-

- mento de catálisis, Chihuahua, Chihuahua, México.
- Gochi-Ponce, Y., Alonso-Núñez, G., Alonso-Vante, N. (2006). Synthesis and electrochemical characterization of a novel platinum chalcogenide electrocatalyst with an enhanced tolerance to methanol in the oxygen reduction reaction, *Electrochemical Communications*. 8. 1487–1491.
- Kou, R., Shao, Y., Wang, D., Engelhard, M. H., Kwak, J. H., Wang, J., Viswanathan, V., Wang, Ch., Wang, Y., Aksay, I. A., Liu, J. (2009). Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction, *Electrochemical Communications*. 11. 954–957
- Lau K. T., Lu M., Hui D. (2006). Coiled Carbon Nanotubes: Synthesis and their Potential Applications in Advanced Composite Structures, *Comp. Part C: Eng.* 37. 437-448.
- Lewera, A., Timperman, L., Roguska, A., and Alonso-Vante, N. (2011). *Journal of Physical and Chemical C*. 1154 (1). 20153–20159.
- Mezalira, D., Bron, M. (2013). High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes, *Journal of Power Sources*. 231.113-121.
- Jiwei Ma, (2013), Développement de catalyseurs cathodiques nanométriques sélectifs à l'environnement organique pour leur utilisation dans une pile microfluidique, Thèse de Docteur, l'Université de Poitiers, UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers.
- Pooya Azadi, George Brownbridge, Sebastian Mosbach, Andrew Smallbone, Amit Bhave, Oliver Inderwildi, Markus Kraft, (2014), The carbon footprint and non-renewable energy demand of algae-derived biodiesel, *Applied energy*. 113, 1632-1644.
- Rafaelle R. P., Landin B. J., Harris J. D., Bailey S. G., Hepp A. F. (2005). Carbon Nanotubes for Power Applications. *Mat. Sci. & Eng.* 116:233-243.
- Sumio, I. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354:56-58.

**Yadira Gochi Ponce<sup>1</sup>,**  
**Gabriel Alonso Núñez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Oaxaca

<sup>2</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM, Ensenada, B.C.