

Caracterización electroquímica de nanoestructuras core-shell Pd-Mo y PdMo-Pd y efecto de Mo en el área superficial real

Romero Hernández Adrián^{1*}, Manríquez Ramírez María Elena², Ezeta Mejía Araceli¹, Arce Estrada Elsa Miriam¹

¹Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalúrgica y Materiales, UPALM, Edi. 7. Zacatenco. Ciudad de México, C.P. 07738. México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación en Físicoquímica y Materiales, UPALM, Edi. 7. Zacatenco. Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: adrianrh.fo@gmail.com

Recibido:

29/febrero/2020

Aceptado:

11/diciembre/2020

Palabras clave:

ECSA,
core-shell, adsorción-
desorción de CO

Keywords:

ECSA,
core-shell,
CO stripping

RESUMEN

Estudios de nanoestructuras core-shell Pd-Mo y PdMo-Pd como electrocatalizadores son de gran importancia por su posible actividad electrocatalítica en reacciones involucradas en las celdas de combustible de hidrógeno debido a que el área superficial real, ASR, de las nanoestructuras presentan un efecto significativo en las densidades de corriente generadas. La formación de las nanoestructuras core-shell fue analizada por voltamperometría cíclica, VC. La ASR se determinó a través de técnicas electroquímicas, tales como la adsorción-desorción de CO e H₂, la electrodeposición de Cu y por el pico de reducción PdO. Se determinó que la presencia de Mo sobre el ARS de las nanoestructuras core-shell, altera la coraza y la densidad de corriente. La diferencia entre una coraza de Pd y de Mo es caracterizada por los procesos de oxido-reducción de cada metal.

ABSTRACT

Studies of core-shell nanostructures Pd-Mo and PdMo-Pd as electrocatalysts are of great importance to increase the electrocatalytic activity of reactions involved in hydrogen fuel cells. The real surface area, RSA, of the nanostructures has a significant effect on the current densities obtained. The core-shell nanostructures formation was analyzed by cyclic voltammetry, CV. The RSA was determined by electrochemical techniques, such as the CO and H₂ adsorption-desorption process, the Cu electrodeposition and the PdO reduction peak. The Mo effect on the ARS of core-shell nanostructures is to alter the shell and the current density. The difference between Pd and Mo shell was characterized by the oxide-reduction processes of each metal.

Introducción

La producción de energía eléctrica es una de las problemáticas a nivel mundial más importante debido a los innumerables dispositivos que actualmente necesitan de su suministro. La forma de obtención de la energía eléctrica se da a través de diversas formas, siendo las fuentes renovables y amenas con el medio ambiente las que actualmente tienen un interés mundial debido a sus procesos de obtención. Por ello, una de las alternativas para obtener energía sustentable se deriva de la transformación electroquímica entre diversos combustibles (tales como el hidrógeno, el metanol, el etanol y el ácido fórmico, entre otros) y el oxígeno proveniente del aire, para la obtención de electricidad, agua y menos emisiones de gases nocivos para el ambiente. La producción de energía eléctrica es posible a través diversos mecanismos de reacción que dependen principalmente del tipo de combustible utilizado, el electrocatalizador y del oxígeno. Uno de los dispositivos que realizan tal proceso son las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (Protonic Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). En el caso del hidrógeno como combustible, no hay emisiones de CO_2 , tan solo de agua y electricidad (Acosta et al., 2014).

Las PEMFCs son flexibles ya que pueden utilizar componentes orgánicos como los alcoholes como combustibles. Claramente en este caso, existe la producción de CO_2 agua y electricidad. El uso del combustible brinda la oportunidad de ser adaptadas a diferentes situaciones de trabajo y operación. La electrocatalisis es de gran importancia para el estudio de las reacciones modelo que ocurren en una PEMFC, así mismo los materiales usados como electrocatalizadores deben ser evaluados para establecer su impacto en la operación de la celda. Existen diversas reacciones para cada celda, sin embargo, en todos los casos en el lado del cátodo sucede la Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO. Para el ánodo, la reacción de oxidación dependerá del combustible alimentado, así se presentan por ejemplo la Reacción de Oxidación de Hidrógeno, ROH, la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico, ROAF, la Reacción de Oxidación de Metanol, ROM, y la reacción de Oxidación de Etanol, EOR. Las reacciones anteriores tienen diversas características y problemáticas que el electrocatalizador debe ser capaz de resolver de una manera estable y eficiente (Acosta et al., 2014; Cao, 2004).

En la actualidad, los metales nobles son la solución en la mayoría de las reacciones, siendo Pt el metal más ampliamente utilizado debido a su buena eficiencia. Sin embargo, este es costoso y poco abundante en la naturaleza, por lo que se han realizado numerosos

estudios tendientes a minimizar o evitar su uso en estos dispositivos. Por otro lado, se han desarrollado diversas investigaciones sobre diversos tipos de materiales como aleaciones, bimetálicos, trimetálicos y nanopartículas de metales de transición, entre otros para su evaluación en la electrocatalisis de una PEMFC. Sin embargo, el incremento en estudios en la nanotecnología, han permitido que se desarrollen nuevos materiales en base a estructuras que permitan la viabilidad de controlar el tamaño, forma y propiedades superficiales necesarias para incrementar la actividad electrocatalítica en las reacciones de interés (Melinon et al., 2014). Además, otros factores como la composición y la interacción entre sus componentes pueden generar efectos sinérgicos que mejoren la transferencia electrónica en la nanoestructura.

El uso de materiales a base de metales nobles y de transición ha permitido obtener diversos resultados favorables para diferentes reacciones modelo, mitigando o disminuyendo el uso de platino en la composición. A través de un buen diseño y elección de metales adecuada, es posible obtener cinéticas con elevados valores de densidades de corriente de intercambio en las reacciones modelo. Por lo tanto, las características a considerar para una nanoestructura óptima, radica la superficie expuesta durante las reacciones de una celda de combustible (Nag et al., 2014; Niu et al, 2012; Niu et al, 2013).

Uno de los factores más importantes en el estudio de un electrocatalizador es su área electroquímicamente activa (ECSA) la cual es determinada a partir de diversos métodos de caracterización electroquímica, tales como la adsorción-desorción de CO e H_2 , la electrodeposición de Cu y por el pico de reducción los óxidos de un metal noble, entre otros. El impacto en el aumento de sitios activos de una nanoestructura como electrocatalizador permite conocer el efecto que tiene la superficie total de un material considerando aquellos poros formados por el acomodo de las nanoestructuras en la película encima del electrodo durante la evaluación electroquímica.

La cuantificación esta dada por el área superficial real y esta es determinada indirectamente por la cuantificación de carga eléctrica observada en un voltamperograma.

En este trabajo se seleccionó al paladio como un metal activo además de molibdeno como un metal de soporte para aumentar los efectos electrónicos en la superficie de Pd. Por lo tanto, se diseñó un material core-shell con núcleo de Pd y coraza de Mo inicialmente. Después este core-shell PdMo fue recubierto por Pd nuevamente para la obtención de un core-shell PdMoPd.

Metodología

Materiales

La síntesis se llevó a cabo usando como precursores cloruro de paladio en polvo (PdCl_2 , 99% Aldrich), ácido tetracloroaurico trihidratado ($\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Aldrich), como surfactantes cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, 98%, Aldrich), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 96%, Fluka Analytical), como agentes reductores borohidruro de sodio (NaBH_4 , 98.9%, Fermont) y yoduro de potasio (KI, CP Baker Analyzed). Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron. A través de método de crecimiento por semilla se obtuvieron nanopartículas core-shell con núcleo de Pd y coraza de Mo y posteriormente con Pd mediante un control de la etapa de nucleación y crecimiento para cada metal.

Síntesis de núcleos de Pd

Se preparó una solución 2.5×10^{-4} M de PdCl_2 y 0.1 M de CTAC para un volumen de 10 ml. Después se adicionaron 400 μL de una solución congelada 0.02 M de NaBH_4 con agitación. Una vez obtenida la solución semilla se procedió a la formación de los núcleos de Pd.

Se prepararon dos soluciones A y B con 0.1 M de CTAC y se mantuvieron en un baño de agua a 30 °C. Con agitación y temperatura constante se adicionaron los siguientes volúmenes en el orden indicado a cada solución A y B, 250 μL de una solución 10 mM de PdCl_2 , 0.1 mL de una solución 10 mM de KI y 0.14 mL de una solución 40 mM de AA. Finalmente las soluciones A y B se tornan marrón con un volumen final de 10 ml.

Finalmente, de la solución semilla de Pd se obtuvieron 0.1 mL y se adicionaron a la solución A con agitación constante hasta obtener un color uniforme. Después a la solución B se adicionaron 0.1 mL de la solución A previamente agitada. La solución B se agita por 10 segundos para luego detener la agitación y mantener en reposo 25 min. De la solución B se obtienen los núcleos al centrifugar los polvos por 1 hora a 3600 rpm. Los núcleos se disuelven en 1.5 mL de la misma solución residual de la centrifugación.

Síntesis de core-shell PdMo

Para la síntesis de las nanoestructuras core-shell PdMo se preparó una solución con 0.055 g de CTAB y 7.48 mL de agua desionizada a una temperatura de 35 °C y con agitación contante. Después se agregaron 0.5 mL de la solución de núcleos de Pd. Cuando la solución se homogeneizó se adiciona de una solución 0.01M de MoCl_5 1 mL y 0.5 mL para la formación del core-shell $\text{PdMo}_{0.1}\text{Pd}$ y $\text{PdMo}_{0.2}\text{Pd}$, respectivamente. Se mantuvo la agitación

constante durante 30 minutos. Luego se añadió 1 mL de una solución de ácido ascórbico 0.1 M.

La reacción continuó con agitación constante durante 12 h a 35 °C. Finalmente la solución obtenida se centrifugó por 1 hora a 3600 rpm y posteriormente lavó con etanol y acetona 3 veces más para la eliminación del surfactante. Por otro lado, para la obtención del core-shell PdMoPd es necesario concentrar los polvos obtenidos del primer lavado en 1.5 ml de la misma solución residual.

Síntesis de core-shell PdMoPd

La obtención del core-shell PdMoPd se realizó a partir de una solución con 0.055 g de CTAB y 6.8 mL de agua desionizada a una temperatura de 35 °C y con agitación contante. Después se agregaron 1.5 mL de la solución de nanoestructuras core-shell PdMo obtenidas anteriormente. Cuando la solución fue homogénea se adicionaron 0.7 mL de una solución 0.01M de HPdCl_4 con agitación constante durante 20 minutos. Luego se añadió 1 mL de una solución de ácido ascórbico 0.1 M y se mantuvieron las condiciones por 12 horas. Finalmente, los polvos fueron centrifugados y lavados para su análisis.

Evaluación electroquímica

Como electrodos de trabajo, se usaron cilindros de carbón vítreo embebidos en un cilindro de teflón, sobre el cual se depositó la tinta de los electrocatalizadores sintetizados. En la preparación de la tinta se utilizó Carbón Vulcan como conductor eléctrico y soporte, Nafion® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) utilizado como aglutinante y acetona como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 30 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre el carbón vítreo formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 20 min. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como capa fina de la tinta sobre carbón vítreo), electrodo de referencia de calomel saturado, ECS, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ($E = 0.2415$ V/ENH), colocado dentro de un capilar de Luggin y por último una malla de platino como electrodo auxiliar. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M HClO_4 preparada con agua desionizada ($18.6 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Todos los potenciales empleados son referidos al electrodo de normal de hidrógeno.

Los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza mediante voltamperometría cíclica (VC) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a -0.01 V en sentido catódico y hasta 1.4 V en sentido anódico en una disolución saturada de N_2 en 0.5 M de HClO_4 .

Posteriormente, una VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial para activar la superficie del electrodo. Una vez limpios y activados los electrodos, se llevó a cabo la técnica de adsorción-desorción de CO al burbujear CO en el electrolito, así como imponiendo un potencial de 0.05 V/ENH por 15 minutos. Al finalizar se burbujearon la misma solución del electrolito con N_2 por 15 minutos. Finalmente se realizó una voltametría cíclica por 2 ciclos para observar los procesos de adsorción-desorción iniciando del OCP de cada material.

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta los voltamperogramas para los materiales analizados mediante la técnica de adsorción-desorción de CO después de las etapas de limpieza y activación descritos anteriormente.

Se observa en la Figura 1a que para la nanoestructura core-shell $\text{PdMo}_{0.1}$ no existe proceso de adsorción y desorción de CO sobre la superficie de Mo debido a la ausencia de picos entre el ciclo 1 y 2. En la Figura 1b la nanoestructura core-shell $\text{PdMo}_{0.1}\text{Pd}$ mostró un pico de oxidación del CO adsorbido a aproximadamente a 0.9 V/ENH en el ciclo 1. En el ciclo 2, los procesos de reducción de los óxidos de Pd y la adsorción-desorción de H_2 se presentaron mostrando así que el CO fue desorbido en su totalidad de la superficie de las nanoestructuras. La Figura 1c muestra a la nanoestructura core-shell $\text{PdMo}_{0.2}\text{Pd}$ con mayor composición másica de Mo y presentó un perfil similar al de $\text{PdMo}_{0.1}\text{Pd}$ con aumento en las intensidades de corriente para sus procesos característicos.

Finalmente, la Figura 1d mostró el comportamiento de nanopartículas de Pd sin formar core-shell. Se puede observar que la inclusión de Mo como parte de una nanoestructura core-shell modifica los procesos electroquímicos en la superficie debido a las diferencias en cada voltamperograma entre las nanoestructuras core-shell con Mo y Pd.

La Tabla 1 contiene los valores de área superficial real y ECSA para cada nanoestructura core-shell y nanopartículas de Pd. Para $\text{PdMo}_{0.1}$ no es posible obtener sus valores al no existir la adsorción-desorción de CO. Se puede observar que la nanoestructura core-shell $\text{PdMo}_{0.2}\text{Pd}$ obtuvo la mayor ASR y ECSA entre todos los materiales mejorando incluso la del Pd. Incluso con una nanoestructura core-shell $\text{PdMo}_{0.1}\text{Pd}$ fue mayor que Pd y su ECSA fue similar.

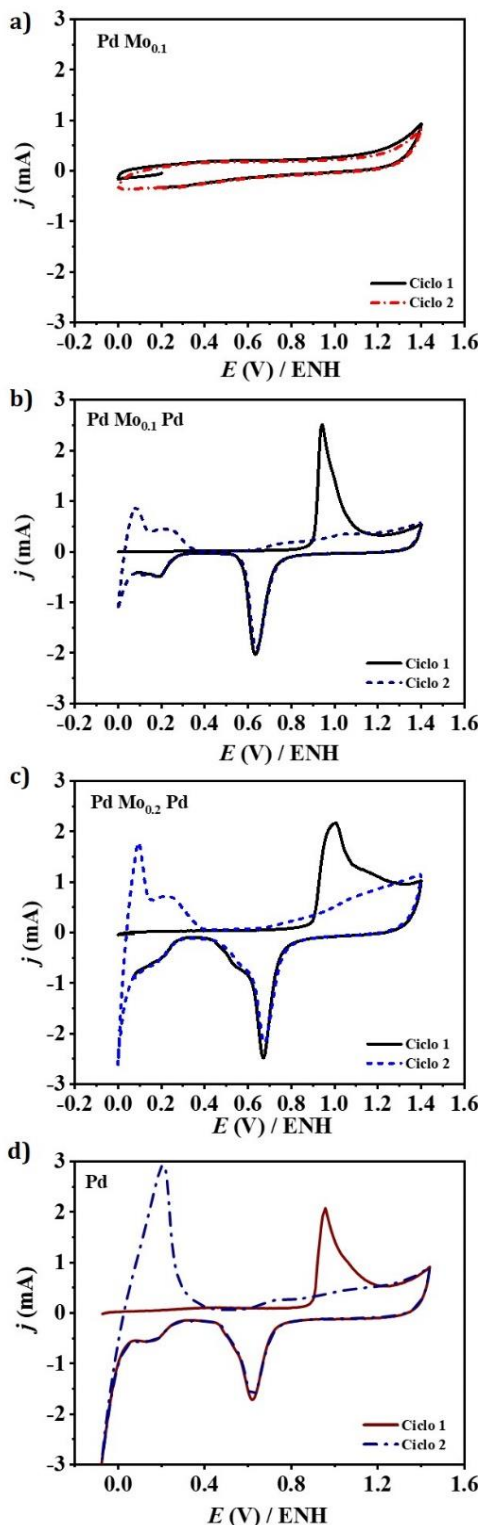


Figura 1. Voltametría cíclica en una solución 0.5 M HClO_4 a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} para la adsorción-desorción de CO por 2 ciclos. a) core-shell $\text{PdMo}_{0.1}$, b) core-shell $\text{PdMo}_{0.1}\text{Pd}$ c) core-shell $\text{PdMo}_{0.2}\text{Pd}$ y d) nanopartículas de Pd.

Tabla 1. Área superficial real y ECSA para cada nanoestructura core-shell y nanopartículas de Pd como referencia.

Electrocatalizador	ASR (cm ²)	ECSA (cm ² g ⁻¹ Pd)
PdMo _{0.1}	-	-
PdMo _{0.1} Pd	12.0	3.37
PdMo _{0.2} Pd	15.8	4.43
Pd	11.5	3.38

Conclusiones

Molibdeno como coraza en una nanoestructura core-shell no presenta los procesos de adsorción-desorción de CO sobre su superficie a pesar de contener un núcleo de Pd, mitigando así incluso sus procesos electroquímicos característicos debido al acomodo del core-shell formado por núcleo de Pd y coraza de Mo. Sin embargo, al agregar una segunda capa de Pd sobre PdMo, es posible modificar la ASR y ECSA favorablemente en comparación con las nanopartículas Pd sin formar core-shell. EL aumento ASR y ECSA al incrementarse el contenido de Mo en el core-shell puede ser debido al efecto sinérgico entre Mo y Pd modificando la superficie de Pd y aumentando así, sus sitios activos involucrados en las reacciones de interés de las celdas de combustible.

Referencias

Acosta M., Ruiz B., Martínez O., Rodríguez H., Medina J. (2014). Síntesis de nanopartículas bimetalicas Pt-Ag para producción de energía mediante el uso de celdas de combustible. Universidad Politécnica de Guanajuato, México.

Cao G. (2004). Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & Applications. Imperial College Press. London. p. 42.

Melinon, P., Begin-Colin, S., Duvail J., Gauffre F., Boime N., Ledoux G., Warot-Fonrose B. (2014). Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 543(3):163-197.

Nag A., Kundu J., Hazarika A. (2014). Seeded-growth, nanocrystal-fusion, ion-exchange and inorganic-ligand mediated formation of semiconductor-based colloidal heterostructured nanocrystals. *Crystengcomm.*, 16(4):9391-947.

Niu W.X., Zhang L., Xu G. (2012). Seed-mediated growth method for high-quality noble metal nanocrystals. *Science China Chemistry*, 55(11):2311-2317.

Niu W., Zhang L., Xu G. (2013). Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: Crystal growth and shape control. *Nanoscale*, 5(8):3172-3181.