

Core Shell PdNi@Pd en la evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico

Izquierdo Colín Mishel Jacob, Tirado López Cindy Xanath, Romero Hernández Adrián, Ezeta Mejía Araceli*

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM. Ed. 7, 07830, CDMX, México.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:

28/febrero/2020

Aceptado:

31/octubre/2020

Palabras clave:

Core-shell,
ROAF,
CsCAF

Keywords:

Core-shell,
FAOR,
DFAFCS

RESUMEN

Se sintetizaron estructuras *core-shell* con núcleo de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} obtenida por aleado mecánico durante 30 horas de molienda y coraza de Pd mediante la técnica de crecimiento de semilla la cual se caracterizó estructural y morfológicamente por las técnicas de DRX y MEB. La actividad electrocatalítica y la estabilidad del *core-shell*, se evaluó en la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico a partir de una tinta del electrocatalizador soportado en carbón vulcan XC-72R y depositado sobre carbón vítreo en una solución de H₂SO₄ 0.5M + HCOOH 1.0M, empleando las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Cronomperometría. Como resultados electrocatalíticos, se observó que la estructura *core-shell* PdNi@Pd presenta mejor actividad hacia la FAOR que la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475}, lo cual confirma que las estructuras *core-shell* incrementan los sitios activos, favorecen la transferencia electrónica, aumentan la velocidad de reacción y mejoran la estabilidad.

ABSTRACT

Core-shell structures were synthesized with Ni_{0.525}Pd_{0.475} alloy core obtained by mechanical alloy during 30 hours of grinding and Pd shell by the seed growth technique which was structurally and morphologically characterized by DRX and MEB techniques. The electrocatalytic activity and *core-shell* stability was evaluated in the Formic Acid Oxidation Reaction using an electrocatalyst ink supported on vulcan carbon XC-72R and deposited on vitreous carbon in a solution of 0.5M H₂SO₄ + 1. M HCOOH, using the Cyclic Voltammetry and Chronomperometry techniques. As electrocatalytic results, it was observed that the *core-shell* structure PdNi@Pd presents better activity towards FAOR than the Ni_{0.525}Pd_{0.475} alloy, which confirms that *core-shell* structures increase active sites, favor electronic transfer, increase reaction speed and improve stability.

Introducción

Las Celdas de Combustible de Alcohol Directo (DAFCs, Direct Alcohol Fuel Cells), son ampliamente estudiadas ya que su manipulación es sencilla y se reducen los inconvenientes que presenta el uso de hidrógeno en su generación, almacenamiento y distribución (Melon, 2008), de entre ellas, las que emplean ácido fórmico (AF) como combustible (DAFCs) han generado gran interés ya que el AF es un electrolito líquido que facilita el transporte electrónico y de protones en el ánodo, posee densidad energética alta, es económico, la membrana de Nafion sufre un envenenamiento moderado, la oxidación comienza a potenciales menos positivos que la de metanol, posee propiedades químicas favorables a temperatura ambiente, es seguro y no explosivo (Yu y Pickup, 2008). Sin embargo, la reacción de oxidación de AF, debe ser electrocatalizada para llevarse a cabo de manera más eficiente siendo el Pt, el material más empleado para este fin, pero debido a su escases y elevado costo, se han realizado numerosos estudios tendientes a minimizar o evitar su uso en estos dispositivos.

Se han desarrollado diferentes tipos de materiales como aleaciones, bimetálicos, trimetálicos y nanopartículas de metales de transición, entre otros, sin embargo, el incremento en estudios de nanotecnología, han permitido que se desarrollen nuevos materiales en base a nanoestructuras que permitan la viabilidad de controlar el tamaño, forma y propiedades superficiales necesarias para aumentar la actividad electrocatalítica, así como controlar la composición e interacción de sus componentes para generar efectos sinérgicos que mejoren la transferencia electrónica (Tao et al., 2008). Las nanoestructuras *core-shell* que son formaciones de nanopartículas ordenadas que a través de un proceso de nucleación y crecimiento pueden generar diferentes configuraciones de uno o más elementos, poseen las características necesarias para actuar como electrocatalizadores para las DAFCs y particularmente en la reacción de oxidación del ácido fórmico (ROAF). En las estructuras *core-shell*, el núcleo puede ser metálico o de una aleación que esté rodeado por una coraza de otro metal más activo que puede ser un solo elemento o de varios, generando, nanopartículas *core-shell* multimetálicas o heteroestructuradas (Kim., et al, 2014). Es por eso que, en este trabajo, se sintetizaron estructuras *core-shell* por el método de crecimiento de semilla, con un núcleo de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475}, obtenida por aleado mecánico de alta energía y una coraza de Pd, probando su eficiencia electrocatalítica en ROAF.

Metodología

Síntesis de estructuras *Core-Shell*

Formación de Núcleos (*Core*)

Para la síntesis de los núcleos, se emplearon polvos de Pd y Ni con tamaños de orden micrométrico y con una pureza de 99.99 %. La síntesis se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex a 1200 rpm y a una velocidad de 5 ms⁻¹. Se emplearon contenedores de acero grado herramienta y bolas de zirconia como medio de molienda con tamaños de 3/8" y 3/16". La relación de polvos Pd-X, fue de 2:1 y la relación bolas/polvos de 4:1. Se empleó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA) y la carga de polvos, bolas y PCA se hizo dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de argón. El tiempo de molienda fue de 30 horas.

Formación de Coraza (*Shell*)

Para la formación de la coraza, se partió de una solución de Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB (96%) como surfactante y agua desionizada a 35°C, bajo agitación magnética fuerte y constante, hasta que esta fuera transparente. Posteriormente, se la adicionó una solución 0.1 M de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} y una solución de H₂PdCl₄ 0.01 M como precursores, agitando durante 20 minutos para formar el complejo entre el precursor y el surfactante. Finalmente se adicionó de ácido ascórbico como agente reductor y se dejó en agitación constante durante 13 horas para lograr el crecimiento de la coraza de Pd sobre el núcleo de la aleación.

Caracterización de las estructuras *Core-Shell*

Para determinarla la morfología del *core-shell* sintetizado, se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS- Energy Dispersive Spectrometer).

Evaluación Electroquímica

Preparación de los electrodos de trabajo

La preparación de los electrodos de trabajo (ET) fue a través de la tinta del electrocatalizador con carbón Vulcan como conductor eléctrico, Nafion® (monómero al 5% en peso en etanol) como soporte y acetona como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 20 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre un disco de carbón vítreo embebido dentro de un cilindro de teflón, formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 24 horas.

Montaje electroquímico

Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como una capa fina de la tinta sobre carbón vítreo con un área geométrica de 0.1963 cm^2), referencia, Calomel Saturado (todos los potenciales en este trabajo son referidos a este electrodo) y como electrodo auxiliar, grafito. El electrodo de referencia se colocó en un capilar de Luggin para separarlo del electrolito conductor. El electrolito soporte utilizado fue H_2SO_4 0.5 M y en el estudio de la ROAF, se empleó H_2SO_4 0.5 M y HCOOH 1.0M.

Evaluación electroquímica

Los electrodos de trabajo se sometieron a una etapa de limpieza por medio de una Voltamperometría Cíclica (VC) durante 20 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de -0.24 a 1.16 V , en una disolución saturada de N_2 en H_2SO_4 0.5 M. Posteriormente, los electrodos se activaron por VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial.

Para el estudio de la ROAF, se empleó una solución de H_2SO_4 0.5 M burbujeada con N_2 a la que posteriormente se le agregó HCOOH 1.0 M, llevándose a cabo una VC a 20 mVseg^{-1} en un intervalo de potencial de -0.24 a 1.15 V .

Finalmente, se realizó una cronoamperometría (CA) a un potencial de 0.7 V durante 600 segundos en una solución de H_2SO_4 0.5 M y HCOOH 1.0 M.

Resultados y discusión

Caracterización de las estructuras Core-Shell

La figura 1, muestra la micrografía obtenida por MEB de las estructuras *core-shell* a $100\ 000\times$ en donde se observan partículas con morfología irregular y en algunas de ellas, se observa la presencia del núcleo dentro de la coraza. El tamaño de las estructuras es entre 50 y 70 nm aproximadamente.

Para confirmar la presencia tanto del Pd, como del Ni, se presenta la micrografía composicional de *core-shell* sintetizado, en donde las zonas claras corresponden al elemento con mayor peso atómico que en este caso, corresponde al Pd (Peso atómico: 106.42 gmol^{-1}) y las zonas más oscuras son propias del elemento con menor peso atómico que es el Ni (Peso atómico: 58.69 gmol^{-1}), como se puede observar en la figura 2.

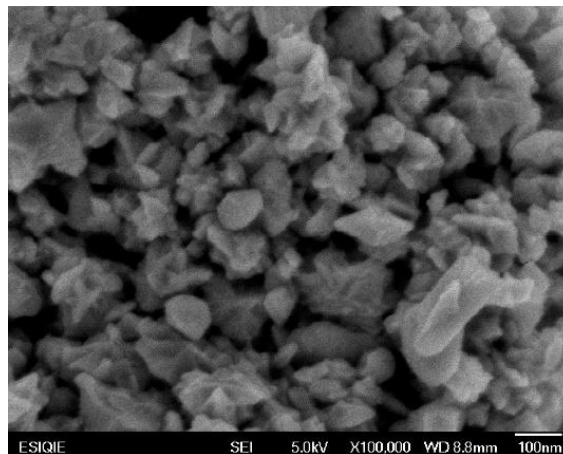


Figura 1. Micrografía obtenida por MEB a $100\ 000\times$ de la estructura *core-shell* PdNi@Pd.

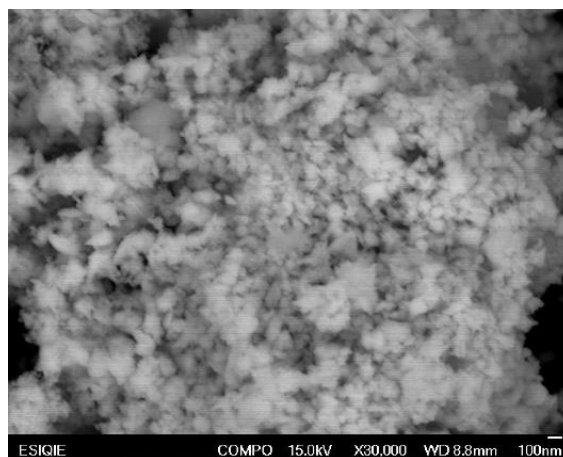


Figura 2. Micrografía composicional a $30\ 000\times$ de la estructura *core-shell* PdNi@Pd.

Evaluación electroquímica

En la evaluación electroquímica de este trabajo, se hace una comparación entre los resultados electrocatalíticos de la aleación $\text{Ni}_{0.525}\text{Pd}_{0.475}$ empleada como núcleo y los resultados de las estructuras *core-shell* sintetizadas para observar el incremento en la actividad hacia la ROAF de las estructuras PdNi@Pd formadas.

En la figura 3, se muestran los voltamperogramas de la aleación y de la estructura *core-shell* sintetizada, observando que en el *core-shell*, la densidad de corriente es mucho mayor que en la aleación y los picos anódicos entre 0.6 y 1.0 V asociados a la formación de óxidos de Pd, los picos catódicos entre 0.3 y 0.6 V propios de la reducción de los óxidos de Pd y la desorción del hidrógeno entre 1.0 y -0.1 V se encuentran muy definidos evidenciando la presencia del Pd en la coraza de la estructura *core-shell*.

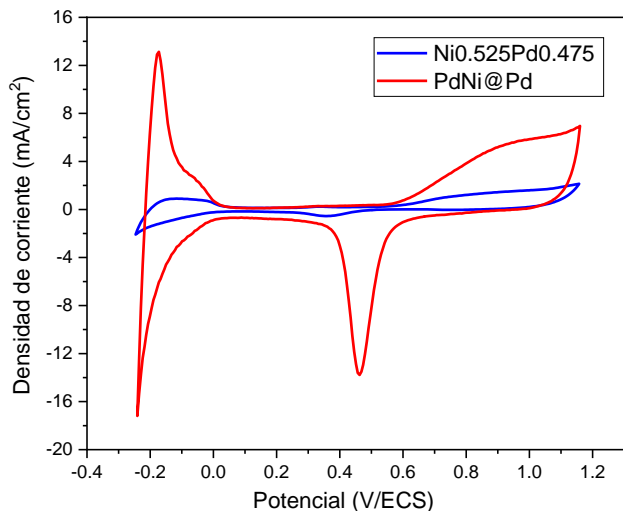


Figura 3. Voltamperometría Cíclica de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} y del *core-shell* PdNi@Pd a 20 mV seg⁻¹ en H₂SO₄ 0.5 M.

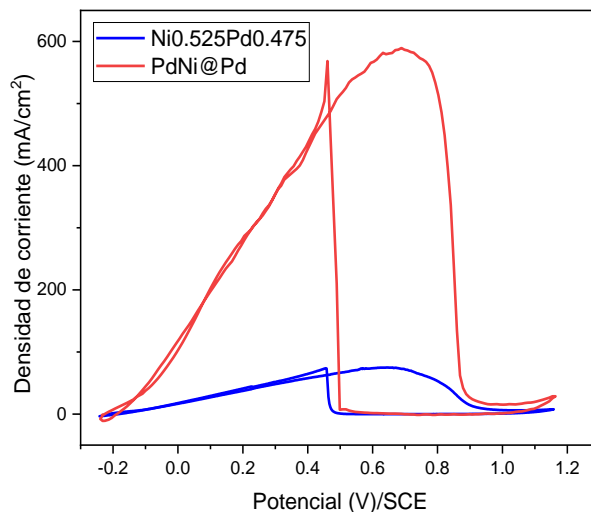


Figura 4. Voltamperometría Cíclica de la etapa de la ROAF de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} y del *core-shell* PdNi@Pd de a 50 mV seg⁻¹ en H₂SO₄ 0.5 M + 1.0 M HCOOH.

La ROAF se presenta en la figura 4, tanto para la aleación como para el *core-shell* observándose que la oxidación inicia en -0.2 V hasta 1.0 V con un incremento de la densidad de corriente anódica asociada a la ROAF. Aproximadamente a 0.7 V, se observa la caída de la corriente debido a la formación de óxido de Pd que inhibe la oxidación de ácido fórmico.

Tabla 1. Potencial de pico y densidad de corriente de intercambio de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} y del *core-shell* PdNi@Pd en la ROAF.

Electrocatalizador	E _p (mV)	j (mA cm ⁻²)
Ni _{0.525} Pd _{0.475}	0.69	70
PdNi@Pd	0.72	592

Dentro del barrido catódico, una vez que la superficie de Pd se recupera, el ácido fórmico es nuevamente oxidado, obteniéndose densidades de corriente similares que en el barrido anódico, lo que indica un alto grado de tolerancia hacia el envenenamiento de CO.

Nuevamente se observa que la densidad de corriente es mayor en el *core-shell* que en la aleación lo cual indica que este tipo de estructuras favorece la actividad catalítica en comparación con la aleación. En la tabla 1, se muestran el potencial de pico y la densidad de corriente en la ROAF para el *core-shell* PdNi@Pd y la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475}.

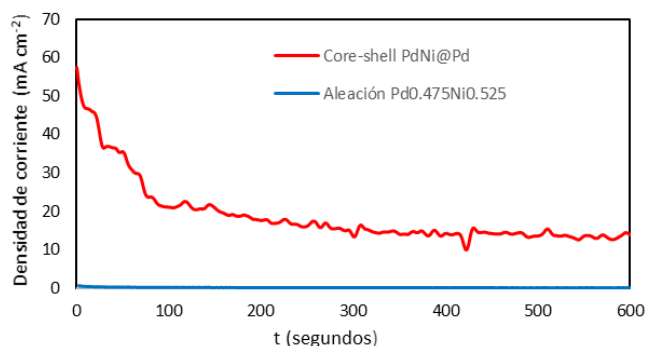


Figura 5. Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente a 0.7 V, en H₂SO₄ + 1.0 M de HCOOH de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} y del *core-shell* PdNi@Pd.

La estabilidad del *core-shell* y de la aleación, se midió a partir de una CA a 0.7 V por un tiempo de 600 segundos. En la figura 5, se observa que para el *core-shell* PdNi@Pd, la densidad de corriente disminuye lentamente hasta alcanzar el estado estacionario aproximadamente a 300 segundos, sin embargo, para la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} la densidad de corriente es tan pequeña que no se observa con claridad en el gráfico.

Conclusiones

Nuevamente se comprueba que el *core-shell* tiene una mejor respuesta electrocatalítica hacia la ROAF debido principalmente a la coraza de Pd que es el material activo en estas estructuras.

A partir del método de crecimiento de semilla es posible formar estructuras *core-shell* de tamaño nanométrico con núcleo de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475} obtenida por aleado mecánico de alta energía y coraza de Pd. Las estructuras *core-shell* muestran una morfología irregular

evidenciando la presencia tanto de Pd como de Ni. La actividad electrocatalítica hacia la ROAF de las estructuras *core-shell*, es superior a la presentada por la aleación 0.525Pd0.475, lo cual confirma que, en este tipo de estructuras, hay un incremento de los sitios activos, se favorece la transferencia electrónica, aumenta la velocidad de reacción y hay una mejoran en la estabilidad del material.

Referencias

Kim M.R., Xu Z., Chen G. Ma D. (2014). Semiconductor and metallic core-shell nanostructures: Synthesis and applications in solar cells and catalysis. *Chem. - A Eur. J.*, 20, 11256–11275.

Melon P.A. (2008). Análisis de la situación actual y el potencial del hidrógeno como vector energético en el futuro. *Universidad Pontificia Comillas-ICAI*. Madrid, España.

Tao A.R., Habas S., Yang P. (2008). Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*, 4, 310–325.

Yu X., Pickup P.G. (2008). Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*, 182, 124–132.