

Estudio comparativo del método de síntesis de nanopartículas de RuPd en la reacción de oxidación de ácido fórmico

Ezeta Mejía Araceli^{1*}, Romero Hernández Adrián¹, Arce Estrada Elsa Miriam¹,
Manríquez Ramírez María Elena²

¹Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Metalurgia y Materiales. UPALM s/n Edificio 7, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07830, México.

²Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Investigación de Físico-Química. UPALM s/n Edificio Z5, 2do piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07830, México.

*Autor para correspondencia: aracelizeta@gmail.com

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
16/julio/2018

Palabras clave:
ROAF, Aleado mecánico,
core-shell

Keywords:
FAOR, Mechanical
alloying, core-shell

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas (NPs) de RuPd 0.3:0.7 mediante dos métodos de síntesis de aleado mecánico (AM) a 30 horas de molienda y crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell*. Se caracterizaron estructural y morfológicamente por MEB, encontrándose que la aleación RuPd posee una estructura lamelar con aglomerados de partículas de 2 a 20 μm y cristalitas entre 4 y 10 nm y RuPd *core-shell*, presenta partículas dispersas con morfología cúbica menores a 1 μm . La actividad electrocatalítica y estabilidad de los 2 electrocatalizadores hacia la ROAF, se evaluó por voltametría cíclica y cronoamperometría en HClO_4 0.5 M + HCOOH 2M, observándose que la mejor actividad la presenta el electrocatalizador de RuPd *core-shell* con un potencial de pico de 0.85 mV y una i de 1.2 mA a 0.4 V/ENH y 5 mA a 0.6 V/ENH. La mejor estabilidad la presenta la aleación RuPd, alcanzando un estado estacionario a partir de 200 segundos.

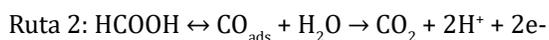
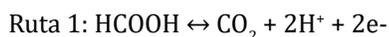
ABSTRACT

RuPd 0.3:0.7 nanoparticles (NPs) were synthesized by two different synthesis methods, mechanical alloying (AM) at 30 hours of milling and growth and nucleation of *core-shell* nanoparticles. Structurally and morphologically were characterized by SEM, finding that RuPd alloy has a lamellar structure with particles agglomerates of 2 to 20 μm and crystallites between 4 and 10 nm. RuPd *core-shell*, presents scattered particles with cubic morphology less than 1 μm . Electrochemical activity and stability towards ROAF was evaluated with electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry in HClO_4 0.5 M + HCOOH 2M, observing that RuPd *core-shell* presented the best electrocatalytic activity with a peak potential of 0.85 mV and an exchange current (i_0) of 1.2 mA at 0.4 V/ENH and 5 mA at 0.6 V/ENH. The best stability was presented by RuPd alloy, reaching a steady state from 200 seconds.

Introducción

Los problemas medioambientales a los que nos enfrentamos en la actualidad, han provocado la búsqueda de energías alternas, renovables y limpias, que sean más amigables con el medio ambiente (Acosta et al, 2014). Una opción viable, son las celdas de combustible (CC) capaces de generar energía eléctrica limpia o verde; de entre todos los tipos de CC, las de alcohol directo (DAFC) son ampliamente estudiadas debido a que operan a baja temperatura con eficiencias entre 40 y 70% además de usar combustibles líquidos tales como metanol, etanol y/o ácido fórmico siendo más sencilla su manipulación y reduciéndose los inconvenientes que presenta el uso de hidrógeno en su generación, almacenamiento y distribución (Antolini y González, 2010). Las CC que emplean ácido fórmico (AF) como combustible han generado gran interés ya que el AF es un electrolito líquido, que facilita el transporte electrónico y de protones en el compartimento anódico de éstas, además posee otras ventajas importantes tales como: poseer 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 (Selvaraj et al., 2009); sin embargo, esta tecnología tiene el inconveniente de que el catalizador empleado se envenena fácilmente por la adsorción de monóxido de carbono en los sitios activos.

Se ha reportado que la descomposición del AF (HCOOH) en las CC, se produce a través de un mecanismo que sigue dos rutas (Capon y Parsons, 1973):



Siendo más favorable la ruta 1. Se ha demostrado que la oxidación de AF sobre catalizadores de Pd ocurre principalmente por la ruta 1, mientras que la ruta 2, predomina en los catalizadores de Pt, lo que ocasiona el envenenamiento del mismo. Las DFACs son empleadas con Pd como catalizador, debido a que el Pd presenta mayor actividad catalítica y estabilidad que Pt para la oxidación de AF.

Las reacciones electrocatalíticas son procesos superficiales, que dependen de los sitios activos disponibles en el catalizador por lo que el tamaño de sus partículas juega un rol fundamental, siendo las nanopartículas (NPs) las que han tenido un amplio enfoque dentro de la investigación; a medida que disminuye el tamaño de la partícula existe una mayor

disponibilidad de sitios para la catálisis, además hay una gran cantidad de átomos localizados en la superficie (relación superficie/volumen) del material y un área superficial elevada permitiendo una efectiva transferencia de carga, durante la quimisorción y reacción catalítica (Mukherjee et al., 1995). Las NPs se reestructuran, presentando un alto grado de movilidad superficial, números de coordinación bajos y un exceso de energía libre en su superficie, haciendo que las partículas sea más reactivas y estructuralmente más sensitivas, demostrando que los materiales de tamaño nanométrico ofrecen un alto desempeño debido a la mayor área activa que presentan (Cao, 2004).

Existe una gran variedad de métodos para sintetizar NPs que permiten controlar la morfología, estructura y composición del material nanoestructurado. Los métodos de síntesis pueden agruparse en los tipos físicos "top-down" o químicos "botton-up". Entre los métodos "top-down", se encuentra el Aleado Mecánico (AM) que aprovecha el fenómeno fusión-fractura de partículas sólidas metálicas en un mezclado de alta energía, obteniendo un material totalmente uniforme (polvos ultrafinos) a bajas temperaturas (máximo 300°C in situ), con tamaño nanométrico sin mayores requerimientos técnicos o equipos especializados para altas presiones o temperaturas, con lo cual se abaten los costos de producción y se simplifica la síntesis, además es posible obtener mezclas, aleaciones y/o intermetálicos en gran cantidad con las características necesarias para emplearse como electrocatalizadores (Denis et al., 1999). Como método "botton-up", se puede citar el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell* que están formadas por un núcleo y una coraza de diferentes materiales que interactúan entre sí proporcionando funcionalidad, mayor selectividad y estabilidad en materiales electrocatalíticos basados en nanopartículas de metales nobles (Melinon, 2014). En éste método, durante la etapa de nucleación, reducción o descomposición de los precursores metálicos se conduce a la formación de átomos de metal que luego se autoensamblan en pequeños grupos y crecen formando núcleos de cristales relativamente estables. En la etapa de crecimiento, estos núcleos sirven como semilla para el crecimiento posterior de las NPs (Niu et al., 2012; Niu et al., 2013; Nag et al., 2014).

En este trabajo se pretende realizar una comparación de la síntesis del electrocatalizador RuPd 0.3:0.7 por el método de AM y el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell* para evaluar su actividad electrocatalítica en la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF), estableciendo cual método ofrece la mejor actividad hacia a esta reacción modelo.

Metodología

Obtención del electrocatalizador RuPd 0.3:0.7 por AM

Para la síntesis de las NPs de los electrocatalizadores RuPd se emplearon reactivos en polvo marca Aldrich con una pureza nominal del 99.9% y con tamaños de partícula para de Pd < 1 μm y Ru < 74 μm . La síntesis se llevó a cabo mediante un molino de alta energía Spex 8000, empleando una relación de polvos Ru/Pd 0.3:0.7, una relación bolas/polvos 4:1, utilizando isopropanol como agente de control de procesos (PCA). Los contenedores usados son de acero grado herramienta con tapa de aluminio y como medio de molienda, bolas de zirconia con una proporción de 70% de bolas con un tamaño de 3/8" y 30% de bolas de 3/16". Los contenedores se cargaron dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de Ar y evitar la oxidación de los polvos. Posteriormente, los contenedores cargados y cerrados perfectamente con la ayuda de un empaque, se llevaron al molino para iniciar la molienda aproximadamente a 1200 rpm y una velocidad de las bolas de 5 ms^{-1} , durante 30 horas.

Obtención del electrocatalizador RuPd 0.3:0.7 por el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell*

La síntesis se llevó a cabo usando como precursores PdCl₂, HAuCl₃ y RuCl₃, como surfactantes cloruro de cetiltrimetilamonio, CTAC (98%, Aldrich) y bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB (96%, Fluka Analytical); como agentes reductores borohidruro de sodio, NaBH₄ (98.9%, Fermont); L-ácido ascórbico, AA (C₆H₈O₆, 99.99%, Mallinckrodt AR) y Ioduro de potasio, KI (CP Baker Analyzed). Todos los químicos fueron usados como se recibieron sin ningún tratamiento previo.

Inicialmente se prepara una solución base 0.1 M de CTAC y 0.25x10⁻³ M de RuCl₃. Después se agrega 0.85 mL de una solución 0.1 M de NaBH₄ con agitación a 30 °C para la reducción de Ru y obtener la solución semilla. Posteriormente, se preparan dos soluciones A y B, partiendo de la solución base agregando 0.1 mL de KI 0.01 M y 0.25 mL de AA 0.04 M. Para evitar la coalescencia de las nanopartículas, se agregan 0.1 mL de la solución semilla a la solución A con agitación constante, después se toman 0.1 mL de la solución A y se agregan a la solución B con agitación constante por 10 segundos. Finalmente se centrifugan a 4000 rpm por 1 hora y se concentran en 1.5 mL los núcleos de Ru formados.

Para obtener las NPs *core-shell* RuPd se parte de una solución base de CTAB 0.015 M y núcleos de Ru 1.54x10⁻⁴ M. A la solución base se agregan 0.8 mL de una solución

de PdCl₂ 0.01 M para formar la coraza. Se mantiene en agitación constante durante 20 minutos. Después se adiciona 1 mL de AA 0.1 M y se mantiene en agitación a 35°C durante 12 horas. Finalmente es posible recolectar las NPs *core-shell* mediante centrifugación a 4000 rpm durante 1 hora. La eliminación de compuestos orgánicos se hace con lavados de etanol de 3 a 4 veces con baño ultrasónico y centrifugando bajo las mismas condiciones de recolección.

Caracterización estructural y morfológica

La estructura y morfología de los electrocatalizadores sintetizados, se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer).

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 alcohol etílico 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 24 horas. 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, Hg/Hg₂Cl₂/KCl ($E = 0.2415 \text{ V/ENH}$), 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 HClO₄ preparada con agua desionizada (18.6 M $\Omega \text{ cm}^{-1}$). El electrolito soporte utilizado en los experimentos de la FAOR es HClO₄ 0.5 M + HCOOH 1.0 M. Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica se desoxigenó con nitrógeno de ultra alta pureza. Todos los potenciales empleados son referidos al electrodo de calomel saturado.

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 N₂ en 0.5 M de HClO₄. 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 evaluó la ROAF en una solución 0.5 M de $\text{HClO}_4 + 2 \text{ M HCOOH}$ previamente desoxigenada con N_2 mediante una VC a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de 0.0 a 1.4 V/ECS. Para obtener la corriente anódica en condiciones de estado estacionario, se empleó la técnica de cronoamperometría (CA) con un potencial de 0.4 y 0.6 V/ENH durante 900 segundos.

Resultados y discusión

Caracterización morfológica

La Figura 1 presenta la micrografía de la aleación RuPd obtenida por AM a 4000X, en donde se observan la formación de capas planas, laminillas o estructuras lamelares, características del AM (Suryanarayana, 2001) sobre aglomerados de partículas con morfología irregular y con tamaños entre 2 y 20 μm . La aglomeración de partículas se origina debido a que las cristalitas con tamaños entre 4 y 10 nm, tiende a agruparse por interacciones de tipo electrostático. La determinación del tamaño de cristalita se realizó a partir de difracción de rayos X y de la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978).

En la Figura 2, se muestra la micrografía de las NPs *core-shell* del electrocatalizador RuPd a 50 000X, en donde se observa la homogeneidad y dispersión de las NPs con tamaños menores a 1 μm siendo del orden de los nanómetros con morfología cúbica. A pesar de emplear altas magnificaciones, no fue posible observar la estructura *core-shell*, pero fue posible observar cubos con diferentes tamaños, debido a que este material contiene una composición en masa de Ru de 0.3 y 0.7 de Pd, por lo tanto contiene menos núcleos de Ru para el crecimiento de NPs *core-shell*, obteniéndose probablemente cubos de Pd sin núcleos de Ru.

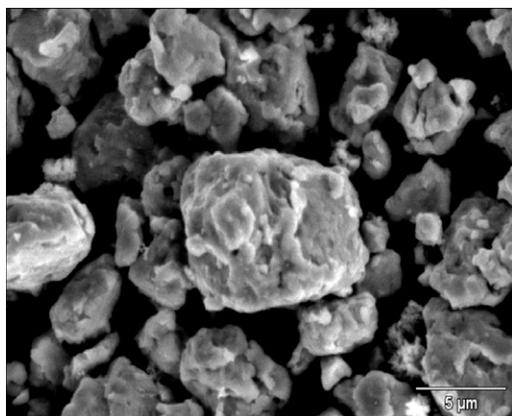


Figura 1. Micrografía obtenida por MEB del electrocatalizador RuPd obtenido por AM a 30 horas de molienda con una magnificación de 4000X.

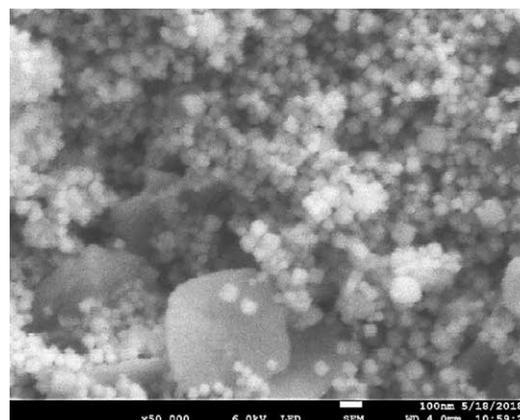


Figura 2. Micrografía obtenidas por MEB de NPs RuPd *core-shell* con una magnificación de 50 000X.

Evaluación electroquímica

La evolución electroquímica inicia con la limpieza de los electrodos con el objetivo de reestructurar la superficie a escala atómica estabilizando e incrementando las propiedades electrocatalíticas del material, así como para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de los electrodos. Posteriormente se lleva a cabo la activación del material, mostrándose en la Figura 3, en donde se observa la VC de los 2 materiales electrocatalíticos de RuPd obtenidos por los 2 métodos de síntesis, observando los picos característicos del Pd aunque la zona de adsorción-desorción de H_2 está mejor definida en el RuPd aleación, sin embargo la zona de oxidación y reducción de las especies metálicas se encuentra mejor definida en RuPd *core-shell*, lo que permite establecer que las NPs *core-shell* realizan los procesos redox de manera más eficiente ya que el Pd metálico se encuentra en la parte superficial de las NPs incrementando su actividad por efecto sinérgico con el Ru.

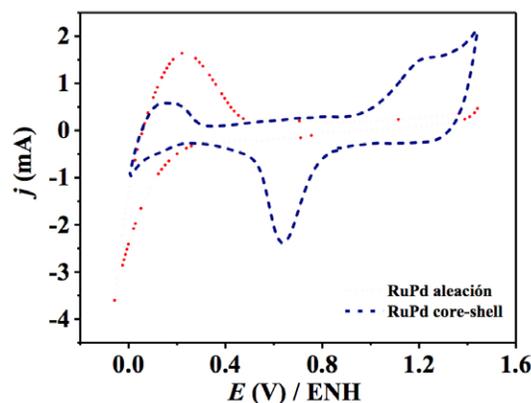


Figura 3. Voltametría cíclica de RuPd aleación y RuPd *core-shell* en una disolución 0.5 M HClO_4 a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

La ROAF con los 2 electrocatalizadores sintetizados, se presenta en la Figura 4, en donde se observa para RuPd *core-shell*, un pico ancho en el barrido anódico alrededor de 0.85 V y una caída de corriente con la formación del óxido de Pd que inhibe la oxidación del ácido fórmico. En el barrido catódico, una vez que la superficie del Pd se recupera, el ácido es nuevamente oxidado, obteniéndose densidades de corriente ligeramente menores a las del barrido anódico, sin embargo, lo que indica una tolerancia aceptable hacia el envenenamiento por CO_2 del electrodo. La corriente obtenida por las NPs *core-shell* de RuPd es de 28 mA. En el RuPd aleación, la respuesta es semejante a la del RuPd *core-shell* pero a densidades de corriente muy pequeñas, aproximadamente de 5 mA, lo que significa que el RuPd aleación tiene una baja actividad electrocatalítica hacia la ROAF.

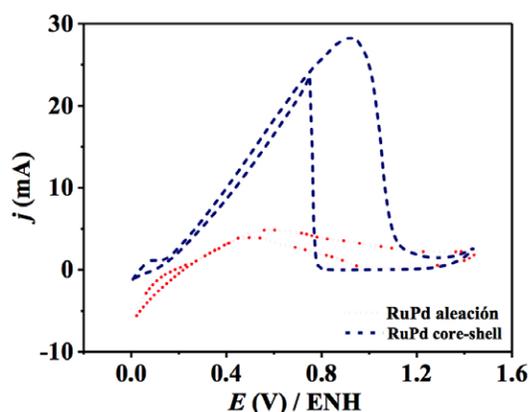


Figura 4. Voltametría cíclica de RuPd aleación y RuPd *core-shell* a 20 mV s^{-1} en una disolución $0.5 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ M HCOOH}$ en la ROAF.

La estabilidad de los electrocatalizadores se midió con una CA a 0.4 y 0.6 V/ENH por un tiempo de 900 segundos, observándose las CA para ambos electrocatalizadores en las Figuras 5 y 6 para 0.4 V/ENH y 0.6 V/ENH respectivamente. Se puede observar para RuPd *core-shell*, una disminución lenta de la corriente en todo el intervalo de tiempo, no alcanzando el estado estacionario en todo el intervalo estudiado para ambos potenciales, sin embargo, para RuPd aleación, se alcanzó el estado estacionario a partir de 200 segundos, lo cual indica que la estabilidad de RuPd aleación es mejor que la de RuPd *core-shell*, sin embargo, la corriente mayor la presenta RuPd *core-shell* a ambos potenciales, lo que significa que su actividad electrocatalítica hacia la ROAF es mayor aunque tiene poca estabilidad.

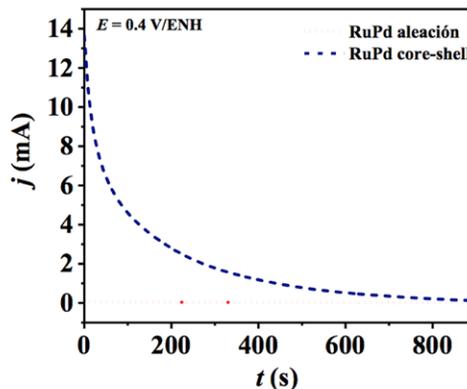


Figura 5. CA de los electrocatalizadores sintetizados a 0.4 V/ENH por 900 segundos en $\text{HClO}_4 0.5 \text{ M} + \text{HCOOH} 2 \text{ M}$.

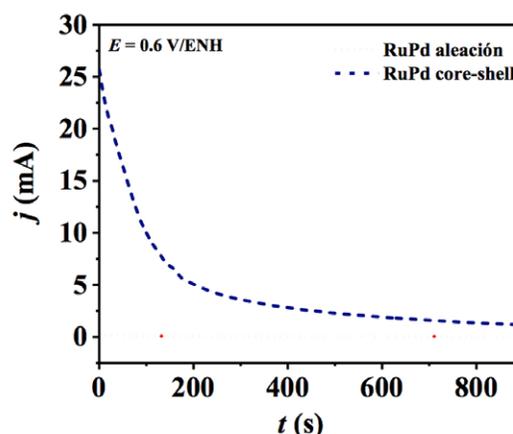


Figura 6. CA de los electrocatalizadores sintetizados a 0.6 V/ENH por 900 segundos en $\text{HClO}_4 0.5 \text{ M} + \text{HCOOH} 2 \text{ M}$.

Tabla 1. Potenciales y corrientes de intercambio de los electrocatalizadores en la ROAF.

Electrocatalizador	E_p (V)	j_o (mA) a 0.4 V/ENH	j_o (mA) a 0.6 V/ENH
RuPd aleación	0.25	1.0	1.0
RuPd <i>core-shell</i>	0.85	1.2	5.0

Las características estructurales y morfológicas de un electrocatalizador son determinantes para una buena actividad catalítica hacia cualquier reacción electroquímica. En este trabajo se observa que los 2 métodos de síntesis empleados permiten obtener nanoestructuras con morfologías diferentes que permiten incrementar o disminuir la actividad catalítica de éstas. Cada método posee ventajas y desventajas funcionales, por ejemplo,

las NPs de RuPd *core-shell* tienen mejor actividad electrocatalítica hacia la ROAF ya que al poseer una buena dispersión, hay una mayor área activa de contacto y una mejor eficiencia, además, por efectos sinérgicos con el Ru, el Pd incrementa su actividad, sin embargo no posee buena estabilidad con el tiempo y la cantidad de material obtenido por este método de síntesis es muy pequeña. Las NPs de RuPd obtenidas por AM, presentan estabilidad al paso del tiempo y la cantidad de material obtenido es considerable, sin embargo, al tener NPs de muy pocos nanómetros, produce una gran aglomeración, disminuyendo el área activa, además, la formación de una aleación entre los 2 metales, disminuye la actividad catalítica ya que se forma una fase nueva con características diferentes a las que poseen los elementos individuales.

Conclusiones

El AM y el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell* permite obtener electrocatalizadores de tamaño nanométrico para ser usados en la ROAF.

Morfológica y estructuralmente, las NPs obtenidas por AM poseen una estructura lamelar con aglomerados de partículas con morfología irregular y tamaño entre 2 y 20 μm y partículas formadas por cristalitas entre 4 y 10 nm. Las NPs *core-shell* poseen morfología cúbica, con alta dispersión y tamaños diversos, todos ellos menores a 1 μm , algunos cubos de Pd, poseen núcleo de Ru y otros carecen de éstos.

De acuerdo a la corriente obtenida a 0.4 y 0.6 V/ENH, con RuPd aleación y RuPd *core-shell*, la mejor actividad electrocatalítica hacia la ROAF, la presenta RuPd *core-shell*, debido a que posee una mayor área activa, baja dispersión morfológica cúbica y diversos tamaños nanométricos de sus partículas, aunque su estabilidad es menor que RuPd aleación.

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.
- Antolini E., González E.R. (2010). Alkaline direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*, 195:3431-3450.
- Cao G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & Applications*. Imperial College Press. London. p. 42.
- Capon A., Parsons R. (1973). The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 45:205-231.
- Cullity B.D., (1978). *Elements of X-Ray Difracción*. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. P.101.
- Denis M.C., Lalande G., Guay D., Dodelet J., Schulz R. (1999). High energy ball milled Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. *J. Appl. Electrochem.*, 29: 951-960.
- 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.
- Mukherjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P. (1995). Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction An *In Situ* XANES and EXAFS Investigation. *J. Electrochem. Soc.*, 142:1409-1422.
- 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.
- Selvaraj V., Nirmala G.A., Alagar M, (2009). Electrocatalytic oxidation of formica and formaldehyde on nanoparticle decorated single walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Sciene*, 33:254-262.
- Suryanarayana A., (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2):1-184.