

Estudio de electrocatalizadores core-shell Au-Pd heteroestructurados para celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico

Romero Hernández Adrián¹, Manríquez Ramírez María Elena², Arce Estrada Elsa Miriam¹
Ezeta Mejía Araceli³, Camacho García Francisco^{1*}

¹Depto. De Ingeniería en Metalurgia y Materiales, ESIQIE-IPN, México, D.F.

²Laboratorio de Investigación en Físicoquímica y Materiales, ESIQIE-IPN, México, D.F.

³Depto. De Materiales, UAM-Azcapotzalco, México, D.F.

*mmanriquez@ipn.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de
2015

RESUMEN

En una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) se llevaron a cabo dos reacciones electroquímicas, una es la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que presenta una cinética lenta, y por lo tanto tiene un impacto negativo en la eficiencia, el rendimiento y la estabilidad en la PEMFC. Sin embargo, la cinética de la ORR, fue mejorada al utilizar los materiales adecuados para reducir el sobre potencial y aumentar la actividad electroquímica. Los estudios recientes se han centrado en el uso de nanopartículas Core-Shell con diferentes morfologías para formar electrocatalizadores, sin embargo para su uso en la ORR en medio ácido no se ha establecido el impacto en la eficiencia, rendimiento y estabilidad de una PEMFC. En este trabajo se propone sintetizar heteroestructuras Core-Shell Au-Pd (octaédrica, cuboctaédrica y cubica cóncava) así como realizar sus caracterización y evaluación como electrocatalizadores soportados sobre Carbón Vulcan para su uso en una PEMFC.

Palabras Clave: PEMFC, ORR, Core-Shell, electrocatalisis.

ABSTRACT

In a fuel cell proton exchange membrane (PEMFC) are carried out two electrochemical reactions, one is the oxygen reduction reaction (ORR) having slow kinetics, and therefore has a negative impact on efficiency, performance and stability in the PEMFC. However, the kinetics of the ORR, can be improved by using suitable materials to reduce the over potential and increasing electrochemical activity. Recent studies have focused on the use of core-shell nanoparticles with different morphologies to form electrocatalysts, however for ORR use in acid medium has not been established the impact on efficiency, performance and stability of a PEMFC. This paper aims to synthesize heterostructures Core-Shell Au-Pd (octahedral, cubic-octahedral and concave cubes) as well as perform their characterization and evaluation as electrocatalysts supported on carbon Vulcan in a PEMFC.

Key words: PEMFC, ORR, Core-Shell, electrocatalyst.

INTRODUCCIÓN

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que continuamente y directamente convierte la energía química de un combustible y un oxidante a energía eléctrica. Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito empleado, por ejemplo la Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC) ha superado rápidamente a las demás debido al gran avance científico que se ha realizado en los últimos años para mejorar esta tecnología. Las características de las PEMFC permiten su uso en sistemas a gran escala, en el transporte y en aplicaciones portátiles y estacionarias. El electrolito es semisólido a base de polímero con cadenas laterales que poseen grupos ácidos, como la membrana de Nafion que ha demostrado un alto rendimiento y durabilidad. Hasta el momento varias innovaciones clave se han desarrollado, tales como la baja carga de catalizador de platino, nuevas membranas o nuevos materiales hacen que la implementación de sistemas PEMFC sea más o menos realista.

Los materiales electrocatalíticos para la ORR utilizan platino pero debido a su costo y problemas por disminución de sitios activos en la reacción, se ha limitado el pleno desarrollo de las PEMFC. Por lo tanto se han desarrollado aleaciones o materiales bimetálicos de metales nobles para acelerar la cinética de la ORR (Raghuveer et al. 2005). En un estudio se sintetizaron hidrotérmicamente nanopartículas Pd-Pt con estructuras heterogéneas demostrando que las nanopartículas con forma de tetrápodo mejoran la actividad catalítica y la estabilidad de Pd-Pt hacia la ORR, debido a que proporciona superficies escalonadas (por ejemplo, el plano 411) para el crecimiento de Pt evitando así la coalescencia del material (Nguyen et al., 2014). Además se han hecho estudios de nanopartículas tipo core-shell de metales nobles para su uso en la ORR obteniéndose resultados favorables (Wang et al., 2008; Hsu et al., 2012).

Shim y col. desarrollaron un material tipo Core-Shell con forma esférica para comprobar su impacto en la ORR, y encontraron que fue más eficiente la estructura Core-Shell donde el Au es el núcleo y el paladio la coraza (Shim, 2011). En este trabajo se sintetizaron heteroestructuras Core-Shell, Au-Pd, octaédrica, cuboctaédrica y cúbica-cóncava. La morfología y el tamaño de partícula fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. La actividad electrocatalítica para la ORR fue evaluada por mediciones electroquímicas soportando los electrocatalizadores en carbón Vulcan.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis de nanopartículas Core-Shell Au-Pd heteroestructuradas

La síntesis se llevó a cabo en solución conteniendo nanopartículas de oro octaédricas que se utilizan como núcleos para la formación del Core-Shell con un control de la forma. Las nanopartículas de oro se sintetizaron siguiendo su crecimiento de una solución patrón de nanopartículas de oro en presencia de yoduro y usando como precursor el H_2AuCl_4 (Yang *et al.*, 2011). Para el crecimiento de la coraza de Pd sobre las nanopartículas de oro octaédricas se añadió una mezcla acuosa del tensoactivo CTAB. Para el control de la forma del Core-Shell se varió la concentración de nanopartículas de Au octaédricas. La solución se agitó durante 15 min para la formación completa de especies complejas $[CTA]_2[PdBr_4]$ antes de la adición de ácido ascórbico para reducir el paladio. La reacción se llevó a cabo durante 12 h a una temperatura de 35 °C con agitación. Después de sintetizar las NPs Core-Shell, se centrifugaron a 3000 RPM por 30 minutos y posteriormente se decantó el solvente orgánico. Después se realizaron lavados con agua desionizada para eliminar totalmente los residuos.

Caracterización Morfológica

Las nanopartículas se caracterizaron como microscopía electrónica de barrido MEB, EDS, MEB, Raman y DRX.

Difracción de rayos - X

Se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D5005 para obtener los patrones de rayos X en polvo. La radiación $\text{Cu-K}\alpha_1$ (1,5406 Å) fue seleccionado utilizando un cristal de grafito. Los difractogramas se realizaron a un paso de $0,02^\circ \text{s}^{-1}$.

Se realizaron Medidas de espectroscopia Raman a temperatura ambiente en un computadorizado Spex 1403 doble monocromador con 1 cm^{-1} resolución en combinación con la línea de 514.5 nm de un láser de argón (Lexel Lasers) a un nivel de potencia de 40mW a la cabeza láser. Espectros Raman fueron tomadas directamente de las muestras en polvo en la geometría retrodispersión.

El análisis de Microscopía Electrónica y de Barrido (SEM) y EDS se llevó a cabo en un Microscopio Quanta 3D FEG, Marca FEI. Para llevar a cabo esta técnica de caracterización las aleaciones fueron depositadas sobre botones que fueron sopleteados con aire comprimido a fin de eliminar partículas de polvo sueltas, y debido a que los elementos constituyentes de las aleaciones son metálicos no se necesitó de algún tratamiento previo.

Caracterización Electroquímica

Sistema Electroquímico

Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos estándar, en el que se utiliza un alambre de Pt como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de carbón vítreo donde se depositó el electrocatalizador en forma de tinta se utilizó como electrodo de trabajo. Las mediciones electroquímicas para la ORR se realizaron en 0.5 M de una solución de H_2SO_4 .

Preparación de Electroodos

Para realizar el soporte de las NPs sobre Carbón Vulcan se preparan tintas con una relación 1:0.4 de electrocatalizador-soporte. Se utilizó Nafión como aglomerante y etanol como solvente. Por último la tinta se sometió a un baño ultrasónico durante 15 minutos para posteriormente depositarlas sobre un electrodo de carbón vítreo con un diámetro de 5 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el estudio de Espectroscopia Raman para las nanopartículas Core-Shell de Au-Pd soportadas sobre nanotubos de carbono en la Figura 1. Las nanopartículas Au-Pd no se observan debido a que se encuentran en estado metálico, por lo que solo se observan señales correspondientes a los nanotubos de carbono, se puede ver a 1300 cm^{-1} la banda D y la banda G a 1600 cm^{-1} , respectivamente, una vibración más se observa a 2650 cm^{-1} característica de algunos alótropos de carbono, y se muestra de menor intensidad debido a que se conoce como sobre tono de segundo orden de los nanotubos de carbono. La única diferencia en los espectros de Raman es la intensidad de las vibraciones. Una información importante obtenida con esta técnica es que no se muestran señales de vibración M-O que aparecen alrededor de 500 cm^{-1} , lo cual sugiere entonces la existencia de especies en estado metálico, mostrando así la estabilidad de las partículas.

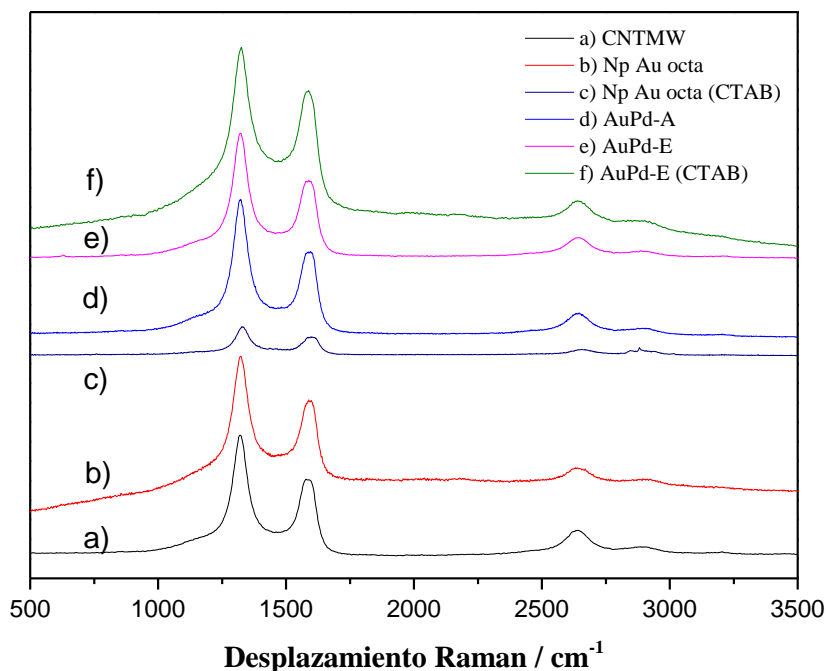


Figura 1. Espectro Raman de nanopartículas soportadas sobre nanotubos de carbono multipared
a) Nanotubos de carbono multipared, b) Nanopartículas de Au octaédricas, c) Nanopartículas de Au octaédricas preparadas a partir del surfactante CTAB, d) Nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas, e) Nanopartículas de Au-Pd cúbicas, f) Nanopartículas de Au-Pd cúbicas preparadas a partir del Surfactante CTAB

La figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas core-shell de Au-Pd. Se puede observar que en las muestras de Au (5 nm), NP Au y Au-Pd-A (Figura 2a, 2b y 2c) presentan mayoritariamente nanopartículas de Au con un tamaño aproximado de 5 nm. Evidentemente la figura 2a y 2b contiene solamente nanopartículas de Au. Mientras que la muestra Au-Pd-A (Figura 2c) presenta planos mayoritariamente de Au, solo un pequeño pico de Pd se observa a 39.8° del plano (111). Los planos observados son: a 38° el plano (111), a 44° el plano (200) a 77° (311) y a 82° el plano (222), respectivamente del Au en su fase FCC. No se observan otras fases, la diferencia solo es la intensidad de los picos. En la figura 2d y 2e se presenta planos de las nanopartículas de Pd a 39.8° el plano (111) a 46.4° el plano (200) a 68.3° el plano (220) a 82° el plano (222), respectivamente. Las partículas de Au no son observadas en estas muestras debido a que en la superficie están las partículas de Pd.

En la muestra AuPd-Ez (Figura 2e) presenta un pequeño pico a 38° asociado al Pd (111) y del oro, sin embargo no se observan otros picos. Según reportes bibliográficos los picos mostrados de Au y Pd corresponden a nanopartículas de forma octaédrica (Yang et al., 2011).

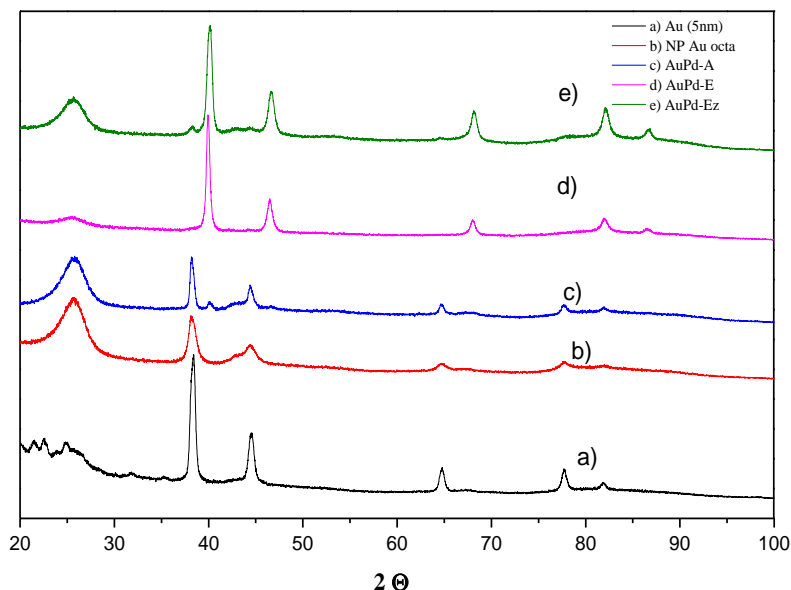
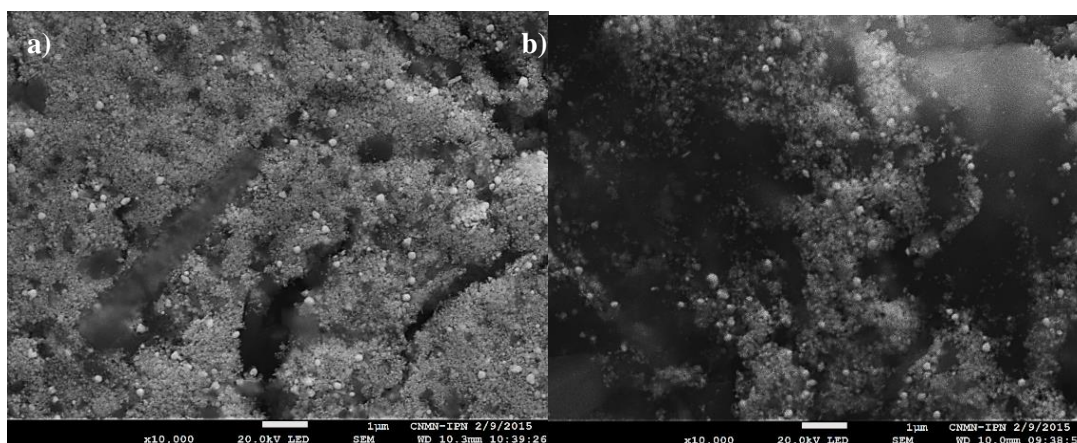


Figura 2. Patrón de difracción de rayos-X de nanopartículas soportadas sobre nanotubos de carbono multipared, a) Nanopartículas de Au de 5 nm, b) Nanopartículas de Au octaédricas, c) Nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas, d) Nanopartículas de Au-Pd cuboctaédricas, e) Nanopartículas de Au-Pd cúbicas

A través de un análisis por Microscopia Electrónica de Barrido se puede observar en la figura 3 que existe una uniformidad en el tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm de las nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas figura 3a, cuboctaédricas figura 3b y cúbicas figura 3c. Además, en la figura 3d aparece el análisis EDS que cualifica los elementos que conforman las nanopartículas presentando un aumento en la señal de paladio debido a que conforma la coraza de las nanopartículas, mientras que la señal de oro se ve reducida al formar parte del núcleo. En la figura 4 se muestran las micrografías a mayores ampliaciones que permiten confirmar la presencia de nanopartículas de Au-Pd con la forma octaédrica y además se puede apreciar claramente que el núcleo es el Au y a su alrededor se encuentra el Pd formando así las nanopartículas Core-Shell.



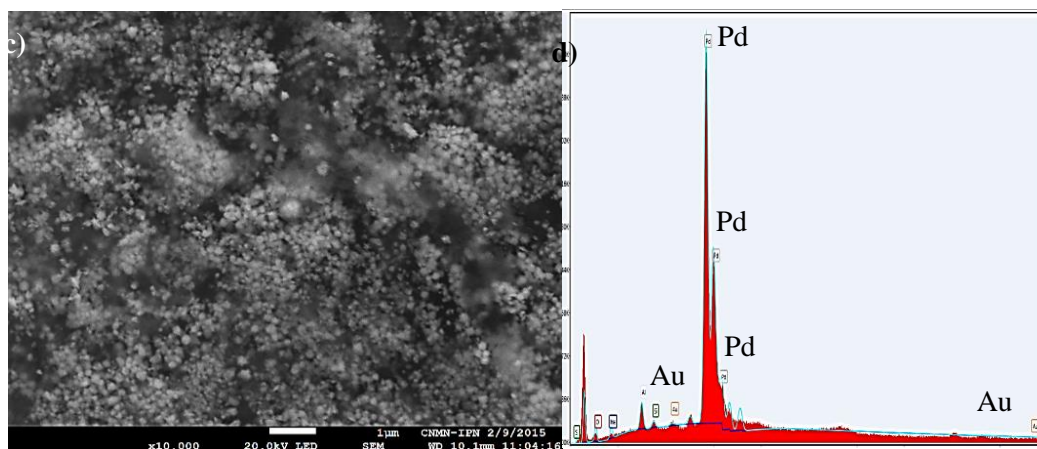


Figura 3. Micrografías y análisis EDS de Nanopartículas Core-Shell Au-Pd a) octaédricas, b) cuboctaédricas, c) cúbicas, d) Análisis EDS de nanopartículas Au-Pd cúbicas

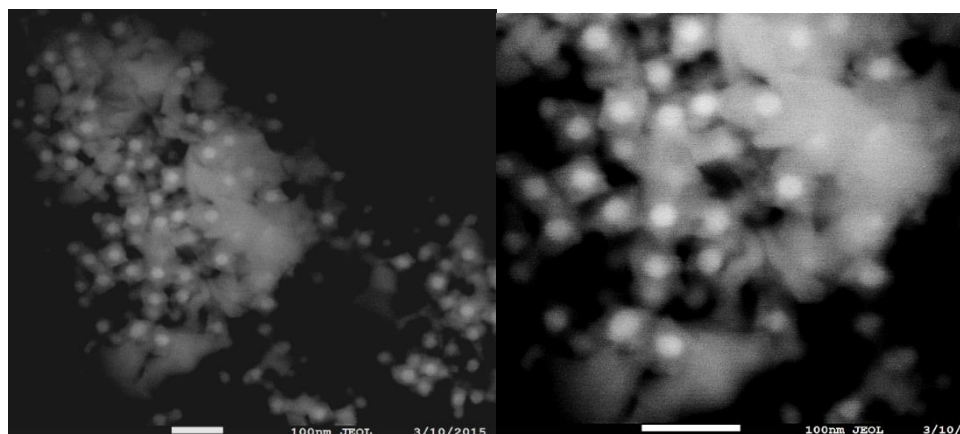


Figura 4. Micrografías Nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas con tamaño de coraza del Pd de 40-50 nm y de núcleo del Au de 20 nm

En la figura 5 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las nanopartículas Au-Pd octaédricas, cuboctaédricas y cúbicas soportadas en carbón Vulcan. Para esta prueba se burbujeó nitrógeno en una solución de H_2SO_4 0.5 M durante 10 min. Los voltamperogramas fueron obtenidos a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs^{-1} durante 10 ciclos. En la figura 5 se presenta el último ciclo para cada sistema probado. Se puede apreciar que al aumentar la zona de reducción de las especies se pueden comparar cada sistema entre sí, encontrándose una buena respuesta en corriente para el sistema Au-Pd octaédrico y cuboctaédrico pero para Au-Pd cúbico presenta una menor actividad.

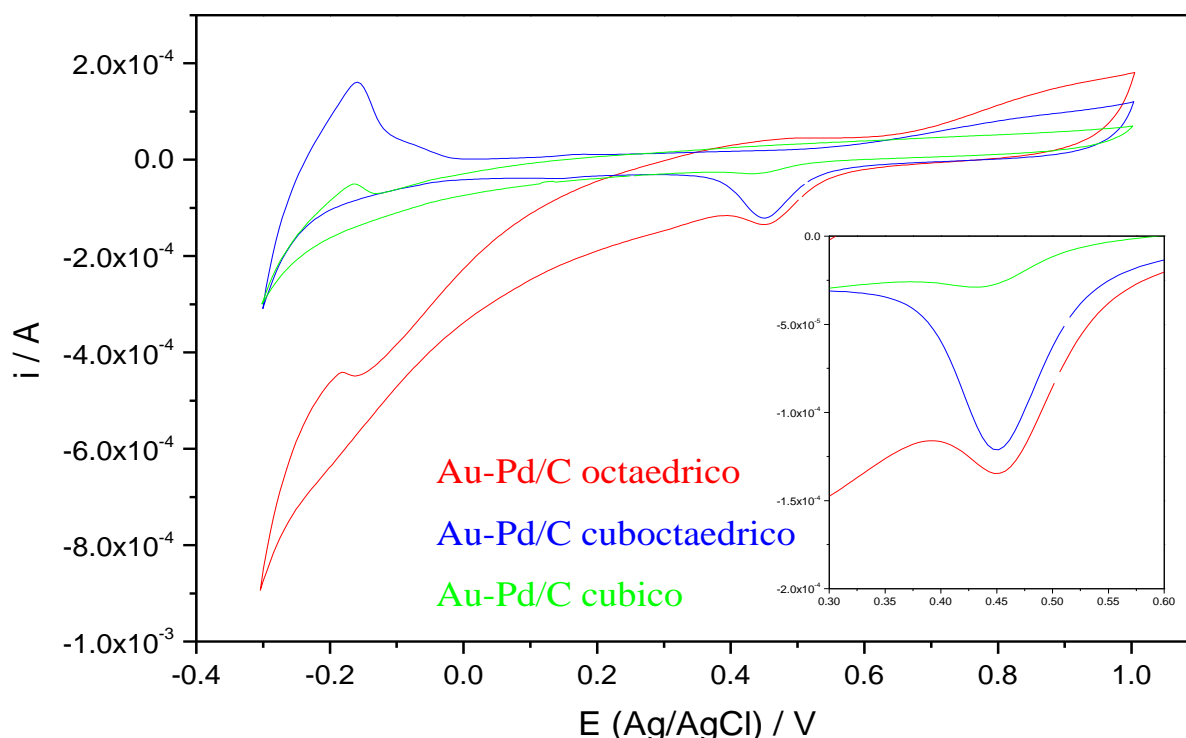


Figura 5. Voltamperogramas de Au-Pd/C para nanopartículas octaédrica, cuboetaédricas y cúbicas en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 a una velocidad de 50 mV/s

Una vez activada la superficie del electrodo se realizó la evaluación de su actividad electrocatalítica en la ORR. Esta actividad fue evaluada en una solución de H_2SO_4 0.5M a la cual se le burbujeo oxígeno durante 30 minutos. El electrodo de trabajo fue acoplado a la flecha de un Electrodo de Disco Rotatorio, RDE. con un potencial a circuito abierto OCP estable, se comenzó con el barrido de potencial a una velocidad de 5 mVs^{-1} a temperatura ambiente y diferentes velocidades de rotación, 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm. En la Figura 6 se muestran las curvas de corriente vs potencial para la ORR obtenidas para el electrodo de Au-Pd/C octaédrico (Figura 6a), Au-Pd/C cuboetaédrico (Figura 6b), Au-Pd/C cúbico (Figura 6c). En la Figura 6a se aprecia solo las zonas de control por transferencia de masa entre 0.82 y 0.65 V seguido por un control mixto entre 0.65 a 0.097 V. Para el sistema Au-Pd/C cuboetaédrico (Figura 6b) se aprecia la zona de transferencia de masa igual que el sistema anterior entre 0.82 y 0.65 V, la zona de control mixto de 0.65 a 0.43 V y finalmente la zona de control por difusión desde 0.43 V a 0.097 V. Por ultimo para el sistema Au-Pd/C cubico (Figura 6c), se define claramente la zona de transferencia de masa desde 0.82 hasta 0.56 V y luego se define un control mixto entre 0.56 y 0.35 V para luego presentar la zona por control por difusión de 0.35 a 0.097 V aunque en este sistema se define mejor que para el sistema de nanopartículas octaédricas, sin embargo no es tan definido como el que presenta el sistema de Au-Pd/C cuboetaédrico.

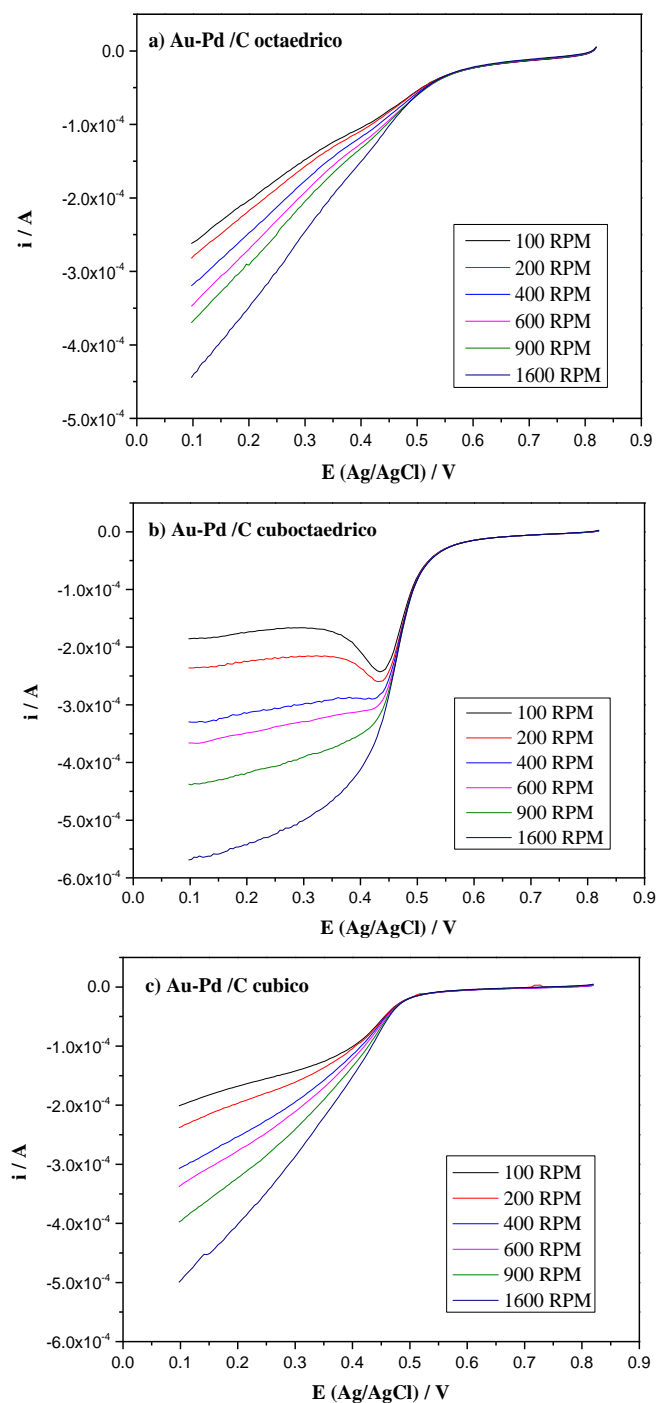


Figura 6. Voltamperogramas de sistemas Au-Pd/C a diferentes RPM a) Au-Pd/C octaédrico, b) Au-Pd/C cuboctaédrico y c) Au-Pd/C cúbico en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 a $v = 5$ mV/s

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron nanopartículas Core-Shell Au-Pd cuyo núcleo está constituido por Au y la coraza por Pd, con un tamaño de partícula que varía entre 40 y 50 nm, mientras que el núcleo de Au de Au-Pd octaédricas es de aproximadamente 20 nm. Se logró identificar los planos característicos para cada forma del Core-Shell. Mediante la caracterización electroquímica se obtuvieron voltamperogramas que muestran que las nanopartículas cuboctaédricas presentan una mejor actividad que las octaédricas siendo la menor la forma cubica. Sin embargo, al realizar la ORR se confirma que nuevamente las nanopartículas cuboctaédricas tienen un control difusional bien definido en un intervalo de potencial entre 0.43 V a 0.097 V. Mientras que las nanopartículas octaédricas si presentan una zona por difusión pero no es muy clara. Y por último las nanopartículas cubicas muestran solo un control mixto. De acuerdo a estos resultados se concluye que si existe un impacto al modificar la forma de las nanopartículas sobre la actividad electrocatalítica de la ORR, por lo que es necesario continuar realizando pruebas para estudiar más afondo la cinética que ocurre en la reacción y definir así los mejores electrocatalizadores para su uso en una PEMFC probándola en una estación de prueba de celdas de combustible.

REFERENCIAS

- Fu G., Liu Z., Chen Y., Lin J., Tang Y., Lu T (2014). Synthesis and electrocatalytic activity of Au@Pd core-shell nanothorns for the oxygen reduction reaction. *Nano Research* 8: 1205–1214.
- Hsu I.J., Kimmel Y.C., Jiang X.J., Willis B.G., Chen J.G. (2012). Atomic layer deposition synthesis of platinum-tungsten carbide core-shell catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Chem Commun*, 48: 1063–1065.
- Lu C., Prasad K. S., Wu H., Ho J. A., Huang M. H. (2010). Au Nanocube-Directed Fabrication of Au-Pd Core-Shell Nanocrystals with Tetrahedral, Concave Octahedral, and Octahedral Structures and Their Electrocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* 132: 14546–14553.
- Nguyen T., Pan C., Liu J., Chou H., Rick J., su W., Hwang B. (2014). Functional palladium tetrapod core of heterogeneous palladium-platinum nanodendrites for enhanced oxygen reduction reaction. *J. of Power Sources*, 251: 393-401.
- Raghuveer V., Manthiram A., Bard A. J. (2005). Pd-Co-Mo Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem.*, 109: 22909- 22912.
- Shim J.H., Kim J., Lee C., Lee Y. (2011). Porous Pd Layer-Coated Au Nanoparticles Supported on Carbon: Synthesis and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Acid Media. *Chem. Mater*, 23: 4694-4700.
- Wang H., Xu C., Cheng F., Zhang M., Wang S., Jiang S.P. (2008). Pd/Pt core-shell nanowire arrays as highly effective electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. *Electrochem Commun*, 10: 1575–1578.
- Yang C., Chanda K., Lin P., Wang Y., Liao C., Huang M. H.(2011). Fabrication of Au_Pd Core-Shell Heterostructures with Systematic Shape Evolution Using Octahedral Nanocrystal Cores and Their Catalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 19993-20000.