

SÍNTESIS POR QUÍMICA DULCE DE MATERIALES NANOMÉTRICOS BASE W-O-C SOPORTADOS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO

Edwin R. Oseguera-Amezcu^a, Claudia Cortés-Escobedo^a, Rosa de G. González-Huerta^b

¹CIITEC, IPN, Cda. Cecati s/n, Azcapotzalco, Mexico D.F.

osegueraiqi@hotmail.com

^bESIQIE- IPN, Laboratorio de Foto-Electrocatalisis, UPALM, México, DF.

RESUMEN

Se muestran los resultados de la síntesis por química dulce de compuestos base tungsteno soportados sobre nanotubos de carbono (NTC) para su potencial utilización en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en celdas de combustible del tipo membrana de intercambio protónico, PEM por sus siglas en inglés. Para la síntesis mediante química dulce, también conocida como método del poliol, se utilizaron complejos de dietilenglicol (DEG) con sales de tungsteno y/o platino en suspensiones de NTC en DEG. Se presentan resultados de la caracterización de la estructura cristalina por difracción de rayos X, morfológica por microscopía electrónica de barrido y química por espectroscopia de infrarrojo.

Se estudia el efecto del WO_x en compuestos NTC/WO_x y Pt/NTC/WO_x y se comparan por medio de parámetros cinéticos tales como: pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia, obtenidos por caracterización electroquímica con las técnicas de voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL) para determinar su actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno.

1. INTRODUCCIÓN

Por largo tiempo se creyó que el suministro de petróleo sería seguro y casi ilimitado, pero las crisis petroleras transformaron ese suministro seguro de petróleo barato en un suministro inseguro y caro. A la vista de las reservas disponibles y a las proyecciones tan pesimistas, parece evidente que en el futuro cercano harán falta fuentes de energías alternas, si se tienen en cuenta las enormes necesidades energéticas del mundo industrializado. Se necesita un nuevo régimen de energía, que debe cumplir con las siguientes características: limpio, disponible y eficiente. Recientemente se ha prestado gran atención a las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos que están destinados o ser una de las fuentes de energía preferidas a mediano plazo.

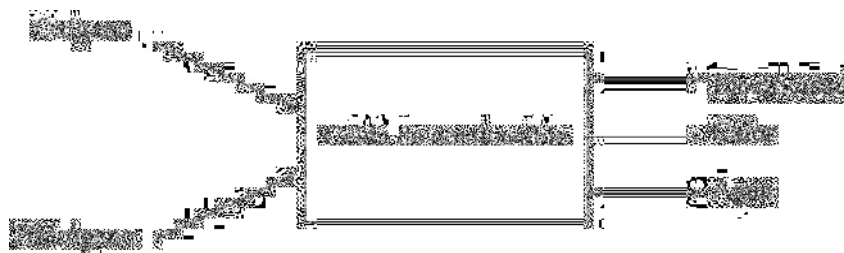
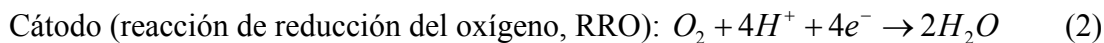


Figura 1. Entradas y salidas de una celda de combustible

El interés en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP), estriba en su limpieza, versatilidad y altas eficiencias obtenidas de la transformación de energía química a energía eléctrica, sobre todo para aplicaciones portátiles, como celulares, laptops y automóviles, debido a su baja temperatura de operación.

Las reacciones químicas que tienen lugar en una celda de combustible son las siguientes:



De las dos semireacciones que ocurren en la celda, la RRO es la reacción limitante en una celda de combustible, por presentar una cinética lenta que resulta determinante en el desempeño global de la celda de combustible (CC), es por ello que se considera muy importante su estudio y desarrollar catalizadores que ofrezcan un buen desempeño en la RRO al menor costo posible. Cuando ocurre la RRO en la celda de combustible se necesita un alto sobrepotencial asociado al hecho de que el enlace O-O requiere una alta energía para ser disociado lo cual causa que se produzca la reducción tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH). A pesar de los estudios que se han realizado para conocer el mecanismo de reacción de la RRO no se encuentra totalmente comprendido, sin embargo el modelo más aceptable y sencillo es el de Damjanovic (figura 2) [1-4].

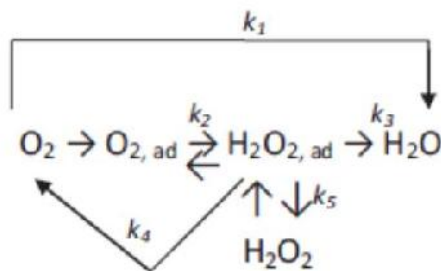


Figura 2. Rutas de reacción propuestas por Damjanovic [4].

k_1 . Ruta sin intermediarios conocida como “directa” o de 4 e-.

k_2 . Se forma peróxido de hidrógeno adsorbido.

k_3 . El peróxido adsorbido formado con k_2 se puede reducir a agua.

k_4 . Dicho peróxido de hidrógeno adsorbido se puede descomponer químicamente en la superficie del electrodo.

k_5 . Se puede desorber y diluirse en la solución.

Los catalizadores base platino, soportados en carbón de alta superficie son ampliamente utilizados en las celdas de combustible de baja temperatura (CC), sin embargo, la corrosión de los materiales soporte de carbón para los catalizadores como el carbón vulcan, ha sido reconocido como una de las causas de la degradación del desempeño de las CC, particularmente bajo ciclos repetidos de inicio-paro o condiciones de alto potencial. Para mejorar la estabilidad del soporte de carbono, materiales con mayor carácter grafitico como los nanotubos o nanofibras de carbono han sido puestos a prueba en condiciones de la CC. Estos carbones nanoestructurados muestran velocidad más baja de corrosión, sin embargo, no evita la oxidación del carbono, simplemente reducen su velocidad. Debido a su alta estabilidad en el ambiente de CC, los materiales cerámicos como WO_3 , WC_x , TiO_2 y TiO_x han sido investigados como sustitutos al carbón en soportes de catalizadores para la CC. El creciente interés en

el uso de materiales basados en W como soporte de catalizadores también se debe a la posibilidad de un efecto sinérgico entre el catalizador metálico soportado y el soporte cerámico. Así, los óxidos y carburos de tungsteno han sido probados como soportes alternos al carbón para CC [5-7].

Existen estudios que han mostrado que los óxidos de tungsteno, WO_3 , exhiben una buena transferencia de protones debido a la formación de hidratos trioxidados de tungsteno, lo que es una propiedad atractiva para soportes de catalizadores para CC. El WO_3 también ha mostrado ser térmicamente más estable, bajo condiciones de oxidación electroquímica, que el carbón Vulcan XC-72R. Recientemente, algunos documentos han dirigido el uso de microesferas y óxidos nanoestructurados de tungsteno como alternativa a soportes. Estos materiales poseen propiedades interesantes como mayor estabilidad y mayor superficie que el WO_3 convencional. [9]. Recientemente, el uso de carburos de tungsteno, WC y W_2C , como alternativas de soportes al carbón para catalizadores de CC han recibido una gran atención. Como electrocatalizadores son altamente resistentes al envenenamiento por CO y estables en soluciones ácidas y básicas, aunque su actividad electrocatalítica para oxidación de metanol es baja. Sin embargo, su actividad puede ser mejorada añadiendo una pequeña cantidad de platino a los carburos de tungsteno. Análogamente, la presencia del carburo de tungsteno promueve la actividad electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno sobre platino [5-7]. Con bajas cargas de Pt, la distancia promedio entre las partículas metálicas es mayor, por lo tanto, la conducción de electrones que involucran la filtración o mecanismo de saltos de electrones es improbable [7].

Los materiales basados en tungsteno pueden jugar diferentes roles en los sistemas de CC. Son los únicos compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores, co-catalizadores, soporte de catalizadores y electrolitos en diferentes tipos de CC. En particular, los materiales a base de tungsteno cumplen los requerimientos para su uso como soportes de catalizador térmicamente estables alternativamente y en combinación con el carbono en la temperatura de operación intermedia de las CC. El presente trabajo describe la actividad electrocatalítica que presentan catalizadores de Pt/C y Pt/ WO_x /C en la reacción de reducción de oxígeno.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

Para la síntesis y caracterización de catalizadores Pt/C se utilizaron como soporte nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM). Como precursor de platino se utilizó dicloruro de platino ($PtCl_2$) y como disolvente dietilenglicol. Primeramente y para obtener una distribución homogénea de los nanotubos en el disolvente se dispersaron durante 30 minutos utilizando un dispersor de propela, para posteriormente añadir la sal de platino. Esta solución es llevada a calentamiento hasta llegar a ebullición ($219^\circ C$), siguiendo una velocidad de calentamiento de $2^\circ C/min$, se mantiene en ebullición durante 3 horas para asegurar la completa reducción de la sal de platino. Se utilizó un matraz de tres bocas de 250mL y un aspa giratoria para mantener en agitación la solución durante todo el tiempo de reacción. Posteriormente se filtró el catalizador y se realizaron lavados con etanol para eliminar el excedente de DEG. Por último se trató la muestra térmicamente a $500^\circ C$ durante una hora en un horno tubular.



Figura 3. Equipo utilizado para la síntesis de electrocatalizadores por el método del poliol

2.2 Tratamiento de exfoliación a nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono exfoliados (NTC-ex) fueron preparados dispersando 0.25g de NTC en 15 mL de H_2SO_4 concentrado, esta solución se mantuvo en agitación durante 1 hr y se llevó hasta una temperatura de $50^\circ C$. Posteriormente se agregaron cuidadosamente 1.5 g de $KMnO_4$ y se deja reaccionar. Cuando todo el $KMnO_4$ fue consumido se añadieron 30mL de agua desionizada y 3mL de H_2O_2 al 30%. Los NTC-ex fueron extraídos por medio de una centrifuga, la cual se operó a 2500 rpm durante 20 min para separar los nanotubos del líquido, para eliminar el exceso de solventes oxidantes se realizaron lavados con agua desionizada.

2.3 Estudio electroquímico

Para el análisis electroquímico de las muestras se utilizó una celda de vidrio Pyrex de doble pared de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo con 0.196 cm^2 con un soporte de teflón, el electrodo de referencia fue de sulfatos Hg/Hg_2SO_4 (ES), cuyo potencial estándar es de $E=0.680\text{ V}$ con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) y como contraelectrodo se utilizó una malla de titanio platinada, con un área geométrica mayor a los 10 cm^2 . Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y se utiliza una solución 0.5M de H_2SO_4 como electrolito, las corrientes se referencian respecto al área geométrica del electrodo de trabajo.

Para la preparación del electrodo de trabajo primeramente, se trata la superficie del carbón vítreo expuesta con una lija #600, hasta lograr una superficie plana junto con el soporte de teflón para que la película delgada de tinta se adhiera al carbón vítreo, posteriormente se limpia la superficie con alcohol etílico para quitar impurezas que se encuentren en la superficie. Las tintas catalíticas se prepararon en un vial pesando 1 mg de catalizador, se añadieron $60\text{ }\mu\text{L}$ de alcohol etílico como diluyente y $8\text{ }\mu\text{L}$ de Nafión® líquido (5% peso de etanol) como adherente al electrodo, la mezcla se homogeneizó en un baño de ultrasonido durante 15 minutos hasta formar una suspensión homogénea denominada “tinta catalítica”. De la tinta catalítica se toman $8\text{ }\mu\text{L}$ con una micropipeta y se depositaron en el centro del electrodo abarcando toda el área geométrica del carbón vítreo. Se dejó secar la tinta a temperatura ambiente durante 15 minutos hasta observar una película delgada y homogénea en la superficie. El electrodo de trabajo se acopló a un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un potenciostato/galvanostato Autolab, cuya respuesta fue analizada con el software NOVA Autolab. Previo a los estudios de voltametría lineal se emplea la técnica de voltametría cíclica, la cual tiene como finalidad activar el electrodo de trabajo, eliminar óxidos superficiales y oxígeno adsorbido durante la preparación del electrodo. El proceso de reducción–oxidación de la superficie

aumenta las propiedades electrocatalíticas de los materiales analizados, además de que existe una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza los compuestos catalíticos. Esta técnica además de activar la superficie de los catalizadores también se puede utilizar para analizar las señales características de óxido-reducción que se llevan a cabo en ciertos metales, como el platino el cual se está estudiando en este trabajo. Se burbujeó argón para desoxigenar el electrolito durante 15 min. Se llevaron a cabo 10 barridos cíclicos en un rango de potencial de 0 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} para limpiar el electrodo y 2 barridos a una velocidad de 50 mV s^{-1} , en el mismo rango de potencial para analizar la distribución de sitios activos y los procesos de oxido-reducción que ocurren en la superficie del electrodo. Una vez activado el electrodo se realizan voltametrías lineales a diferentes velocidades de rotación para el estudio de la RRO. La solución electrolítica fue burbujeada con oxígeno por 15 minutos para saturar la solución electrolítica, hasta alcanzar un potencial a circuito abierto, E_{ca} , en esta técnica este es un parámetro muy importante, se debe monitorear y verificar en cada corrida experimental de voltametría lineal a las distintas velocidades de rotación del electrodo, se analiza si es estable y el tiempo que tarda en alcanzar el valor esperado, también se debe cuidar que siempre alcance el mismo valor, si entre cada corrida no se alcanza el voltaje de la primera corrida es un indicador de inestabilidad del catalizador. La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . El intervalo de potencial utilizado fue del E_{ca} a un potencial de 0.18V (ENH) Las velocidades de rotación utilizadas para las corridas de los diferentes catalizadores fueron: 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, iniciando del valor máximo al valor mínimo. Entre cada barrido se permite al sistema alcanzar el E_{ca} inicial burbujeando oxígeno durante 5 min, una vez alcanzado el potencial el flujo de oxígeno es retirado del electrolito para evitar ruido en la respuesta electroquímica, pero se deja en la superficie de la solución para asegurar la saturación de la solución.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4 presenta el último de 2 ciclos realizado a una velocidad de 50 mV s^{-1} de 0 a 1.23 V/ENH de los soportes utilizados para la síntesis de electrocatalizadores Pt/C, se exhiben también las curvas generadas por el carbón vulcan, ya que funge como soporte comercial para este tipo de catalizadores y se incluye con fines comparativos, adicionalmente se muestra el comportamiento de nanotubos de carbono con 10% peso de WO_x para poder conocer si pudiera tener una función como co-soporte. Se observa que el tratamiento de exfoliación en los nanotubos de carbono generó un aumento en la actividad interfacial de los NTC-ex. Estas señales, tanto en el barrido anódico como en el catódico, aparecen a los mismos potenciales, por lo que estos procesos se atribuyen a fenómenos de adsorción/desorción de especies sobre grupos funcionales, por lo tanto, el tratamiento de exfoliación ha brindado grupos funcionales sobre la superficie “abierta” de los tubos.

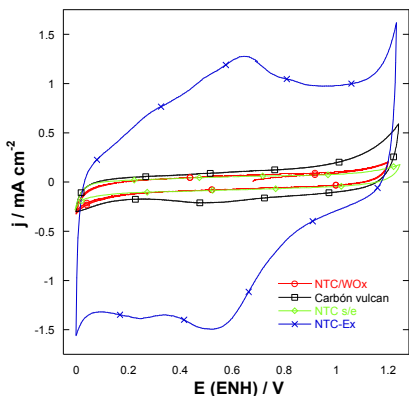


Figura 4. Comparación de voltametrías cíclicas a 50 mV s^{-1} de soportes para catalizadores Pt/C

Los nanotubos de carbono con tratamiento de exfoliación exhiben mayor capacitancia respecto los nanotubos de carbono sin exfoliar, en este caso el área superficial corresponde a la capacitancia ya que se tiene un proceso no faradaico, lo que indica que los NTC-ex tienen mejores propiedades debido a su superior área superficial, en la tabla 1 se muestran valores de capacitancia comparativos. El aumento en la capacitancia se atribuye a grupos funcionales producto del tratamiento de exfoliación, además estos grupos funcionales propician la nucleación de partículas de platino en la superficie de los nanotubos de carbono.

Tabla 1. Capacitancia de soportes de carbono

Material	Capacitancia ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
MWCNT	278.37
e-MWCNT	11762.00
Carbón Vulcan	1048.50
Pt másico	40

La figura 5 muestra las voltametrías cíclicas de los catalizadores sintetizados por el método del poliol. La zona de adsorción y desorción de protones, se encuentra entre 0 a 0.3 V/ENH, continuando con el barrido anódico la formación de óxidos comienza en 0.5 V/ENH y finaliza en 1.2 V/ENH. En el barrido catódico la señal de reducción se encuentra a un potencial de 0.75 V/ENH y la zona de la doble capa entre 0.3 y 0.5 V/ENH. Se observa la respuesta característica del platino únicamente en la muestra con NTC-ex y TT. Se observa una densidad de corriente similar en el catalizador 10%Pt/90%NTC-ex con TT y el Pt- Etek en todo el rango de potencial, esto indica una distribución similar de sitios activos en estas muestras a diferencia de las otras sin tratamiento de exfoliación ni térmico, esto indica una mayor distribución de sitios activos y mayor área superficial debido al tratamiento de oxidación

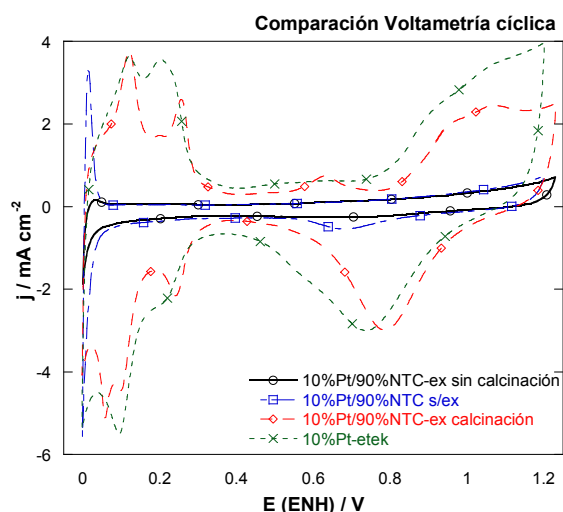


Figura 5. Comparación de voltametrías cíclicas a 50 mV s^{-1} de catalizadores 10%Pt/90%NTC

La figura 6 muestra las curvas de polarización de las muestras analizadas a 900 rpm para los electrocatalizadores con Pt/C. Se observan tres zonas características de la respuesta de electrodo de

disco rotatorio, una a bajos sobrepotenciales, entre 0.95 y 0.85 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que la densidad de corriente, j , es claramente independiente de la velocidad de rotación del electrodo, ω y se observan bajas densidades de corriente. La zona de control difusional se observa de 0.7 V hasta 0.2 V, la corriente depende de la velocidad de rotación del electrodo, se observan mesetas casi horizontales, lo que indica que la reacción se lleva a cabo a la suficiente velocidad que permite un control difusional a potenciales más catódicos. Por último la zona mixta donde están presentes los dos fenómenos, el primero es la transferencia de electrones (contribuye al aumento de intensidad de corriente) y el transporte de masa (transporte de oxígeno a la superficie del electrodo vía difusión). Ambos procesos influyen en la velocidad de reacción. Se observa mayor actividad catalítica en el catalizador con nanotubos de carbono exfoliados y con tratamiento térmico a 500°C ya que arroja mayor densidad de corriente (-3.2 mA cm^{-2}) además de presentar una mejor definición en la zona de control difusional que se encuentra en el rango de 0.5 a 0.2V/ENH, para el catalizador sin tratamiento de exfoliación se observa buena respuesta en la reducción de oxígeno sin embargo, se necesita mayor potencial aplicado para que comience la reducción además en el rango de potencial se tiene primordialmente un fenómeno de transferencia de carga, es decir se tiene cinética lenta para este catalizador.

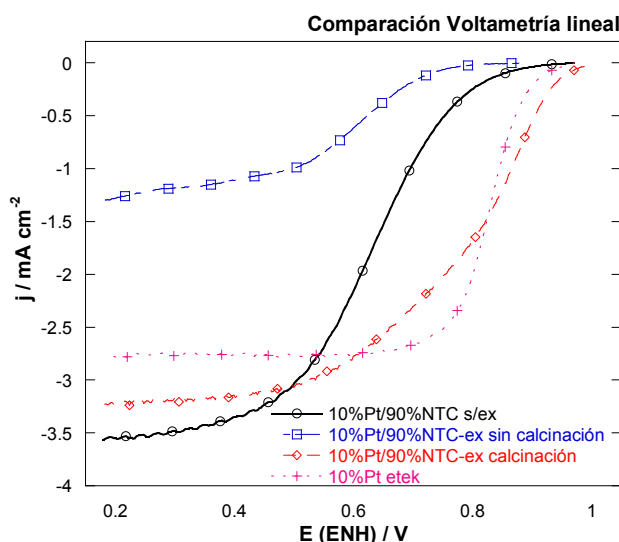


Figura 6. Comparación de voltametrías lineales a 900 rpm de catalizadores 10%Pt/90%NTC

Para encontrar la etapa determinante de la velocidad de reacción, EDVR, es necesario determinar la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia y la corriente de intercambio. En la figura 7, se observa la pendiente de Tafel representada como una relación semi-logarítmica de la densidad de corriente contra el potencial, para los diferentes catalizadores de Pt/C. Estas pendientes se obtuvieron de las curvas de polarización de la figura 6, eliminando la contribución a la densidad de corriente total del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético. Se observa que el catalizador con tratamiento térmico a densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} genera una diferencia de potencial mayor que el catalizador con nanotubos de carbono sin exfoliar e inclusive el Pt-etek.

En la tabla 2 se presentan los parámetros cinéticos que se dedujeron de las pendientes de Tafel de la figura 6. La pendiente de Tafel proporciona información cinética de una reacción electroquímica, una pendiente de Tafel alrededor de 60 mV dec^{-1} a 120 mV dec^{-1} , corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo.

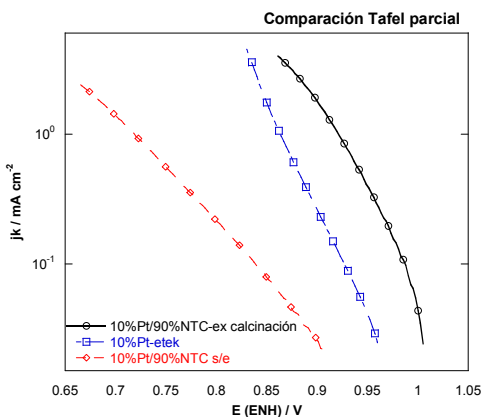


Figura 7. Pendiente de Tafel de catalizadores 10%Pt/90% NTC

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO

Muestra	E_{ca} V / ENH	-b mV dec ⁻¹	α	J_o mA cm ⁻²	Potencial / j J=0.1 mA cm ⁻²
10%Pt/90%NTC s/ex	0.9	120.6	0.4832	6.4906×10^{-5}	0.84
10%Pt/90%NTC-ex calcinación	1.01	59.74	0.991	8.2578×10^{-6}	0.99
10%Pt/C (E-tek)	0.98	62.95	0.9866	9.6858×10^{-7}	0.93

De los resultados en la tabla se observa que el catalizador con NTC-ex tiene mayor potencial a circuito abierto, menor pendiente de Tafel y mayor coeficiente de transferencia, esto se puede atribuir a que el catalizador tiene mayor capacidad de absorción de oxígeno debido a su mayor área superficial.

CONCLUSIONES

Al realizar el tratamiento de exfoliación a los NTC se obtiene una mayor capacitancia en el soporte, lo cual en procesos no faradaicos se traduce en mayor área superficial y beneficiaria la distribución de sitios activos para obtener mayor actividad catalítica. Adicionalmente se observó que es necesario el tratamiento térmico para obtener mayor actividad catalítica, ya que al parecer el tratamiento térmico induce una distribución más uniforme sobre el soporte, lo cual se comprobará con microscopía electrónica de barrido pero también se observa en la voltametría cíclica.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. J. Kulesza, B.Grzybowska, “Tungsten Oxides as Active Supports for Highly Dispersed Platinum Microcenters: Electrocatalytic Reactivity Toward Reduction of Hydrogen Peroxide and Oxygen”, J. Electrochem. Soc. (1997).
2. E. Antolini, “Tungsten-based materials for fuel cell applications, applied catalysis” (2010).
3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (2000).
4. K.Kinoshita “Electrochemical Oxygen Technology” (1992).
5. R. G. González Huerta “Hidrógeno: Introducción a la energía limpia” Universidad Autónoma de la Ciudad de México primera edición México (2009).