

INFORME CIENTIFICO DE BECA

BECA DE ENTRENAMIENTO

PERIODO: 1/10/2014 a 30/09/2015

1. APELLIDO: Colman

NOMBRES: Martina

Dirección Particular:

Localidad: CP: 1900 *Tel:*

Dirección electrónica: colman.martina@gmail.com

2. TEMA DE INVESTIGACION

PREPARACION CARACTERIZACION Y APLICACIÓN DE
MATERIALES DE ELECTRODO PARA CELDAS DE METANOL DIRECTO

3. OTROS DATOS:

BECA DE ENTRENAMIENTO: *Fecha de iniciación:* 1/10/2014

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS

Universidad y/o centro: Centro de Investigación y desarrollo en Ciencia
y Tecnología de los Materiales

Facultad: Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional La Plata

Departamento: Ingeniería Química

Dirección: Calle 124 y 60 N°: S/N

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 221- 412 4386

5. DIRECTOR DE BECA

Apellido y Nombres: Castro Luna, Ana María

Dirección particular: Localidad: Tel:

Dirección electrónica: castrolu@gmail.com

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO

Las celdas de combustible con electrolito de membrana polimérica (PEMFCs) son dispositivos que convierten directa y eficientemente la energía química almacenada en un combustible en energía eléctrica. Estas celdas pueden contribuir a la disminución de la dependencia energética de los combustibles fósiles y a la reducción de emisiones de poluentes a la atmósfera. Una celda de combustible consta de dos electrodos; el ánodo donde se produce la reacción de oxidación del combustible y el cátodo donde el oxígeno del aire se reduce a agua (ORR). Estos dos electrodos se encuentran separados por una membrana polimérica Nafion® (electrolito) que permite el pasaje de protones mientras que los electrones pasan del ánodo al cátodo a través de un circuito externo. Hay factores relacionados con la duración de la celda y costos de materiales, que aun impiden la comercialización masiva de las celdas, por ejemplo se requiere que el tiempo de vida útil de la celda supere las 5000 horas si se usa en vehículos de transporte y las 40000 horas si se usa en aplicaciones estacionarias para la generación de energía y que como máximo pierda en estos periodos solo el 10% de su desempeño original. Para satisfacer estas demandas, los catalizadores usados en las reacciones de oxidación y reducción involucradas en los electrodos deben más eficientes.

Muchas de las síntesis se consiguen en soluciones acuosas usando reacciones químicas con productos escasamente solubles. Generalmente las reacciones químicas para obtener las nanopartículas se eligen de modo que den productos de baja solubilidad y la solución alcance fácilmente la condición de supersaturación. Estas reacciones involucran procesos de nucleación, crecimiento y aglomerado de las partículas.

En la primera fase del trabajo de investigación se sintetizaron catalizadores binarios y ternarios soportados sobre carbón (PtRu/C, PtCo/C y PtCoRu/C) para la electrooxidación de metanol y la electroreducción de oxígeno usando diferentes métodos de síntesis de reducción química de los precursores metálicos seleccionados. El material catalítico se dispersó sobre carbón conductor VulcanXC-72R, previamente tratado con HNO₃ caliente para

incrementar la cantidad de grupos oxigenados en su superficie, los que serán sitios de anclaje de las nanopartículas metálicas resultantes de la reducción. Los precursores metálicos fueron reducidos químicamente usando distintos métodos, algunos de ellos son:

Método por reducción con etilenglicol

La síntesis de catalizadores soportados vía etilenglicol presenta algunas ventajas: el etilenglicol es el solvente de los precursores metálicos y es el agente reductor, además no requiere de estabilizadores adicionales ya que la síntesis se realiza en medio alcalino. Los iones se reducen a metal coloidal por los electrones que recibe de la oxidación de etilenglicol a ácido glicólico. El ácido glicólico se encuentra como ion glicolato en solución alcalina y actúa como estabilizador adsorbido sobre las partículas metálicas. Estos residuos orgánicos se eliminan de la superficie por tratamiento a altas temperaturas.

Método de asistencia con hornos microondas

Otro método que es usado con frecuencia es la asistencia con horno de microondas donde hay un rápido calentamiento de la mezcla de reacción, la precipitación de partículas tiende a ser rápida y casi simultánea. Las partículas pueden resultar facetadas, el método requiere muy cortos tiempos para la síntesis. Esta técnica produce nanopartículas con muy baja dispersión de tamaños, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas.

Método de preparación por formación de semillas y posterior crecimiento.

Ha sido observado por Arenz que es posible controlar la distribución y el tamaño de las partículas catalíticas y el contenido de Fe en la muestra Pt-Co cuando la reducción se realiza con NaBH_4 controlando el agregado de precursores y reductor de modo de posibilitar la etapa de nucleación y posterior crecimiento de las partículas. El precursor del metal se disuelve en una cantidad adecuada de solvente y luego se pone en contacto con una cantidad específica de soporte. La principal característica es que el volumen del precursor disuelto es igual al volumen de poro del carbón soporte. Por

capilaridad, se arrastra la solución hacia los poros del soporte hasta que estos se saturan. En la técnica que se utilizó se agrega un exceso de solvente durante la síntesis, lo con lo que el depósito del metal se convierte en un proceso controlado por difusión mucho más lento que el fenómeno de capilaridad. Para poder mejorar la velocidad de reacción y convertir los iones metálicos en nanopartículas metálicas, se agrega un agente reductor, como por ejemplo el borohidruro de sodio.

La segunda fase del trabajo de investigación constó de preparación y la caracterización de los catalizadores preparados, utilizando diferentes técnicas que se mencionan a continuación. Luego se comparó su actividad y se sacaron conclusiones de los resultados obtenidos.

Técnicas empleadas:

ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X EDS

El análisis por Espectroscopia de Energía Dispersiva EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un microscopio electrónico de barrido SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esa longitud de onda

MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION –TEM-

Se trata de un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

VOLTAMETRIA CICLICA

En esta técnica el potencial del electrodo de trabajo varia en el tiempo según una función triangular El potencial se aplica entre el electrodo de trabajo y el de

referencia y la intensidad de corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Los datos se grafican como intensidad de corriente vs potencial

CRONOAMEROMETRIA

El potencial del electrodo de trabajo cambia aplicando una función escalón y se mide la corriente faradaica del proceso al potencial al que se elevan.

EIS

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta muy útil que utiliza pequeñas amplitudes, y una señal de corriente alterna para investigar las características de impedancia de una celda. La señal de corriente alterna es escaneada a lo largo de un amplio rango de frecuencias para generar un espectro de impedancias para la celda electroquímica bajo estudio. A partir de diagramas Nyquist experimentales así como los diagramas Bode ha sido posible modelar el comportamiento de la electrooxidación de metanol sobre cada uno de los catalizadores utilizando circuitos eléctricos equivalentes y considerando un mecanismo de reacción clásico para la oxidación de metanol

Instrumentos utilizados

Equipo de Reflujo

Cuando el reductor es etilenglicol la reacción requiere ser activada con aumento de temperatura, la mezcla de reacción se debe calentar por 2 horas a reflujo en un baño de siliconas al que se adosa un refrigerante Liebig por cuya camisa circula agua como refrigerante. El etilenglicol alcanza su punto de ebullición y sus vapores son continuamente condensados y retornados al balón.

Baño de Ultrasonido

La sonicación se puede utilizar para acelerar la disolución de sólidos, al romper las interacciones intermoleculares. Una corriente eléctrica transmite su energía a un sistema mecánico que la convertirá en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido con una frecuencia aproximada de 20 kHz. Los

ultrasonidos generan, a su vez, vibraciones en el material objetivo. Si contiene líquidos, se generarán millones de burbujas microscópicas, las cuales sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso que pueden transmitir su energía a otros materiales. Este fenómeno se llama cavitación.

Horno de Microondas

Funciona mediante la generación de ondas electromagnéticas en la frecuencia de las microondas, en torno a los 2,45 GHz. Muchas moléculas (como las de agua) son dipolos eléctricos, y por tanto giran en su intento de alinearse con el campo eléctrico alterno de las microondas. Al rotar, las moléculas chocan con otras y las ponen en movimiento, dispersando así la energía que se dispersa en forma de calor, como vibración molecular en sólidos y líquidos (tanto en energía potencial como en energía cinética de los átomos). Se utilizó un horno de microondas de 700 W 2.45 GHz

Horno de tratamiento térmico con temperatura programada

El intervalo de temperaturas va desde la temperatura ambiente hasta 1500°C. Se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200°C/min. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgarlo.

Potenciostato

Es un dispositivo electrónico requerido para controlar una celda de tres electrodos y ejecutar la mayoría de los experimentos electroanalíticos.

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. Se trata de un circuito eléctrico, que se describe generalmente en forma de simples op-amps.

Metodología

La composición global de los catalizadores se determinó por espectroscopía de dispersión de electrones de rayos X (EDS) y la distribución de tamaño de las partículas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los materiales sintetizados se estudiaron como catalizadores para oxidar metanol y se estudiaron electroquímicamente aplicando voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. La caracterización electroquímica de electrodos con nanopartículas de catalizador se realizó usando electrodos de capa delgada que se preparan depositando una microcantidad de una suspensión acuosa del catalizador sobre un electrodo de disco de carbón vítreo de 0.07 cm^2 de área geométrica, una vez seca la película del material catalítico, se la cubre con una microcapa de solución de Nafion® y se obtiene así, una condición experimental para el catalizador, similar a la que se presenta en la celda de combustible. Se usó como contraelectrodo una lámina de Pt y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. Se trabajó a temperatura ambiente. Se realizaron barridos cíclicos de potencial a $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con una variación de potencial entre 0.05V y 0.8 ó 1V, según la composición del catalizador. La solución de trabajo fue H_2SO_4 0.5M y concentraciones variables de metanol entre 10^{-1} y 1M. Se registraron espectros de impedancia electroquímica a diferentes potenciales entre 0.45 y 0.8V a frecuencias variables entre 100kHz y 10mHz. La amplitud de la perturbación fue 5mV. La influencia del potencial sobre los espectros de impedancia fue analizada de acuerdo a modelos eléctricos usando diferentes circuitos equivalentes que dan cuenta de resistencias capacidades e inducciones y se realizaron simulaciones a partir de los circuitos lo que permitió esclarecer el comportamiento de los catalizadores para la oxidación de metanol.

A lo largo del año 2014 y 2015, se sintetizaron, prepararon, caracterizaron y compararon los catalizadores:

- Pt-Co Método de Impregnación y formación de semillas
- Pt-Ru Método de impregnación y formación de semillas
- Pt-Fe Método de impregnación y formación de semillas
- Pt-Fe-Ru Método de impregnación y formación de semillas
- Pt-Ru Método por microondas

- Pt-Co-Ru Método por microondas
- Pt-Co Método por tratamiento térmico
- Pt Comercial ETEK

Aquellos catalizadores que no resultaron eficientes para la electro-oxidación de metanol, fueron probados como potenciales cátodos para la reducción de oxígeno. A modo de ejemplo puede nombrarse que el catalizador de Pt-Ru obtenido por el método de microondas, presenta buenas características para ser utilizado como ánodo en la electrooxidación de metanol, ya que se obtienen densidades de corriente elevadas, y la reacción ocurre a potenciales menores que en el resto de los catalizadores. De forma opuesta, con el catalizador de Pt-Co se obtienen bajas densidades de corriente, por lo que se concluye que este catalizador es resistente a la oxidación de metanol.

Las dificultades inherentes de este tipo de celdas que retrasan su comercialización, radica en los altos costos de los materiales metálicos que la constituyen, además de problemas asociados al funcionamiento, como por ejemplo el cross-over de metanol que migra desde el ánodo hasta el cátodo y envenenamiento de los catalizadores, fenómenos que se traducen en una disminución de la eficiencia de la celda, obteniéndose por lo tanto, menores densidades de corriente.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN EL PERIODO

XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Orgánica

Presentación de trabajo: "Investigación de catalizadores para una celda de combustible de metanol directo"

Autores: M. Asteazarán, G. Céspedes, M. Colman, A. Bonesi, W.E Triaca, A.M Castro Luna
Buenos Aires, 12-15 de Abril de 2015

VIII Congreso de Ingeniería Química

Presentación del trabajo: "Comparación de la actividad catalítica de potenciales catalizadores para una celda de combustible de metanol directo"

Autores: M. Asteazarán, M. Colman, G. Céspedes, A.R Bonesi, A.M Castro Luna
Buenos Aires, 2-5 de Agosto de 2015