

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA APLICACIÓN EN ENERGÍAS ALTERNAS

Martínez González, Hilda Gabriela (1), Ruíz Camacho, Beatriz (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: hg.martinezgonzalez@gmail.com

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: beatrizruizcamacho@gmail.com

Resumen

Actualmente es imperativo desarrollar formas de generación energética que permitan utilizar tecnologías alternativas que resulten sostenibles de cara a las necesidades del presente siglo. Así, las celdas de combustible representan una opción prometedora para reemplazar las baterías recargables. Las celdas de combustible de oxidación directa de alcoholes se caracterizan porque utilizan como electrodos materiales a base de Pt soportado en carbón. Dada la necesidad de encontrar materiales que presenten un buen rendimiento en este tipo de dispositivos, que sean más estables y económicos en el presente trabajo se evalúa electroquímicamente tintas catalíticas de Pt/NTC y Pt-Ag/NTC como electrocatalizadores para las reacciones de media celda de oxidación de etanol y metanol. Los resultados muestran que los materiales estudiados presentan actividad electrocatalítica para la oxidación de alcoholes; el Pt/NTC exhibe una mayor densidad de corriente respecto al Pt/C y Pt-Ag/NTC, esto se asocia al tipo de sustrato y la carga de Pt presente. Es notable que la presencia de Ag en el material bimetalico favorece la oxidación directa de metanol reduciendo la formación de intermediarios, lo cual se comprueba en el estudio de estabilidad mediante cronoamperometría. Se concluye que es importante continuar investigando el efecto del contenido de Ag en dichos electrocatalizadores.

Abstract

Currently is very important to develop new energetic generation ways which allow to use alternative and sustainable technologies for current necessities. Thus, fuel cells are promising option to replace rechargeable batteries used in portable devices. Direct alcohol fuel cells are characterized by used Pt base materials supported on carbon as electrodes. Due to the necessity of find new materials with more stability and economic as well as good energetic efficiency for fuel cells, in the present work we studied the electrochemical properties of Pt/CNT and Pt-Ag/CNT materials prepared for half-cell methanol and ethanol oxidation reactions. Results shows that the studied materials have electrocatalytic activities for alcohol oxidative reaction; also, Pt/CNT exhibits higher current density than Pt/C and Pt-Ag/CNT, which is related to substratum type and Pt load. It is remarkable that Ag presence in the bimetallic electrocatalytic material reduces the formation of intermediary increasing the yield of direct oxidation process; the above is proven in stability study by chronoamperometry. Finally, it concludes that is important to continue the research about the effects of Ag content in electrocatalytic materials.

Palabras Clave

Celda de combustible; Oxidación alcoholes; Electrocatalisis; Cronoamperometría; Voltametría Cíclica.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día es prioritaria la implementación de nuevas tecnologías de generación energética que utilicen recursos renovables y presenten alternativas sostenibles para enfrentar los retos correspondientes en materia de diversificación y seguridad energética que corresponden a nuestro tiempo. Entre las diferentes fuentes de energía que se han desarrollado en tiempos recientes se encuentran las celdas de combustible, que oxidan un combustible y reducen oxígeno con el fin de generar energía eléctrica.

Entre los diversos tipos de celdas de combustible que existen, las celdas de oxidación de alcohol directa han atraído considerablemente la atención debido a su alta eficiencia y a su baja temperatura mínima de operación respecto a otras celdas; a su vez, las celdas directas de metanol y etanol son las más comunes, y suele utilizarse nafión para su soporte debido a sus excelentes propiedades mecánicas y a la alta conductividad que presentan [1]. En los últimos veinte años se han realizado avances significativos en la electrocatálisis a partir de aleaciones de platino para la reacción oxidativa de etanol [2].

La principal aplicación que se busca para las celdas de combustible de alcohol directo es el reemplazo de las baterías típicas que utilizan diversos dispositivos portátiles, como teléfonos celulares, laptops y radios [3], pues debido a la portabilidad de estas celdas y a la gran densidad energética de los alcoholes es posible obtener dispositivos de generación de energía de tamaño, peso y costo similar al de las baterías tradicionales [4]. Además, las celdas de combustible siguen siendo los dispositivos electroquímicos de uso más confiable y extendido [4].

La tecnología en nanomateriales avanza de forma importante y es por ello por lo que sus usos continúan explorándose. Así, es pertinente estudiar la aplicación que materiales como los nanotubos de carbono podrían presentar en materia de producción energética, para lo cual es necesario realizar estudios electroquímicos que arrojen información importante sobre las propiedades de distintos materiales electrocatalíticos. Por lo anterior, el presente trabajo evaluará las propiedades electroquímicas de tres electrocatalizadores sintetizados en el laboratorio basados en 1) Pt/NTC, 2) PtAg/NTC y 3) Pt/C para catalizar la reacción de oxidación de alcohol (metanol/etanol) en medio ácido, a partir de los resultados obtenidos se pudo analizar el efecto de la presencia de Ag para formar un material bimetálico Pt-Ag, así como el efecto del sustrato utilizado (NTC y carbón Vulcan) mediante las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, esperando que los resultados obtenidos permitan dirigir investigaciones futuras hacia la creación de medios alternativos de producción energética que resulten más limpios, seguros y eficientes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las evaluaciones electroquímicas realizadas se efectuaron en atmósfera de nitrógeno con un potenciostato de tres electrodos, utilizando un electrodo saturado de calomelanos como referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro como electrodo de trabajo.

Se realizaron dos series de experimentos por duplicado para cada material, una para oxidación de metanol (MOR, por sus siglas en inglés) y otra para oxidación de etanol (EOR, por sus siglas en inglés); cada serie comprendió tres evaluaciones electroquímicas: voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M, voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M + XOH 0.5 M y cronoamperometría en H_2SO_4 0.5 M + XOH 0.5 M.

Para realizar las pruebas se preparó una tinta catalítica para cada material (Pt/NTC, PtAg/NTC y Pt/C, como comparativo), utilizando 6 mg de catalizador, 500 μl de alcohol isopropílico y 50 μl de nafión. Cada tinta se trató en un baño ultrasónico durante dos horas al momento de ser preparada y durante cinco minutos antes de depositarse sobre el electrodo de trabajo. Se depositaron 11 μl de tinta sobre el electrodo de trabajo al iniciar cada serie de experimentos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Imagen 1 muestra los resultados correspondientes a los experimentos de oxidación de metanol para los tres materiales de estudio. En la Imagen 1A, se observan dos picos con diferente intensidad localizados entre 0.85 V y 0.7 V vs NHE, los cuales corresponden a la oxidación y la electrooxidación de metanol, respectivamente. Se espera que el primer pico de oxidación tenga una mayor intensidad comparada con la señal de electrooxidación, debido a que este segundo pico corresponde a la formación de intermediarios. El material evaluado de Pt/NTC muestra favorablemente una mayor densidad de corriente (7.39 mA/cm^2) en el pico de oxidación, seguida de la respuesta del material de Pt/C (6.09 mA/cm^2). Lo cual puede estar asociado a que los nanotubos de carbón utilizados como soporte presentan mayor conductividad comparada con el carbón Vulcan.

Tabla 1: Densidad de corriente máxima para condiciones evaluadas

Material	$j_{\text{máx}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	Metanol	Etanol
1. Pt/NTC	7.39	11.36
2. PtAg/NTC	3.96	8.86
3. Pt/C	6.09	19.05

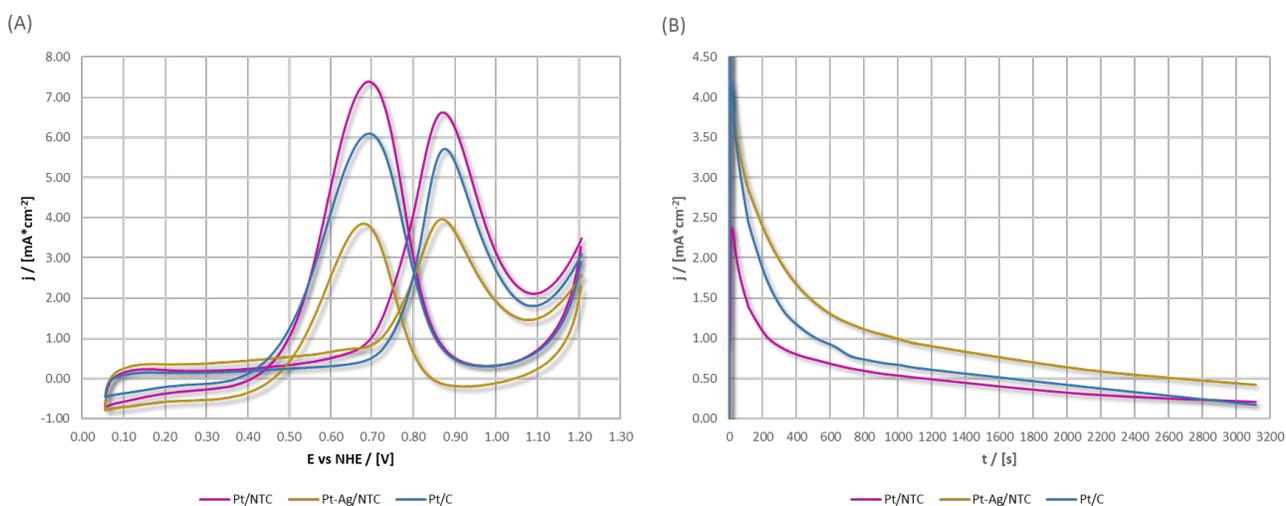


IMAGEN 1: Resultados obtenidos para los análisis de MOR en medio ácido con solución de H_2SO_4 0.5 M y MeOH 0.5 M, de izquierda a derecha: (A) voltametría cíclica para los materiales evaluados y (B) cronoamperometría para los materiales evaluados.

En el caso del material bimetalico PtAg/NTC, solo alcanzó un máximo de corriente de oxidación de 3.96 mA/cm^2 . Sin embargo, es importante notar que la presencia de Ag disminuye la intensidad del pico de formación de intermediarios, lo cual puede corroborarse en la respuesta de cronoamperometría (Imagen 1B),

ya que el material Pt-Ag/NTC presenta mayor densidad de corriente a los 3200 s comparado con el Pt/NTC y Pt/C, lo cual indica mayor estabilidad electroquímica. Estos resultados se encuentran resumidos en la Tabla 1.

En los resultados para la reacción de oxidación de etanol (Ver Imagen 2) se lograron resultados diferentes a los obtenidos con el metanol como combustible en celdas de estudio, se observa una respuesta de densidad de corriente muy superior para Pt/C, 19.05 mA/cm², seguida de la respuesta presentada por la evaluación de Pt/NTC, que alcanza un máximo de 11.36 mA/cm². La respuesta que presenta la aleación PtAg/NTC presenta una densidad de corriente máxima inferior a la de los otros materiales evaluados al ser de 3.96 mA/cm². Estos resultados están asociados con el mecanismo de oxidación de etanol y la etapa determinante involucrada para la cinética de esta reacción. Se encuentra reportado que la oxidación de metanol sobre Pt como electrocatalizador es mayor respecto a la oxidación de etanol. En la imagen 2B, se observa la respuesta de cronoamperometría para los tres materiales de estudio, en presencia de etanol, y se corrobora que los materiales soportados en NTC muestran un comportamiento de desactivación similar, sin embargo, tiene a estabilizarse con el tiempo, mientras que el Pt/C presenta mayor densidad de corriente a los diferentes tiempos, pero no muestra una estabilización a los 3100 segundos.

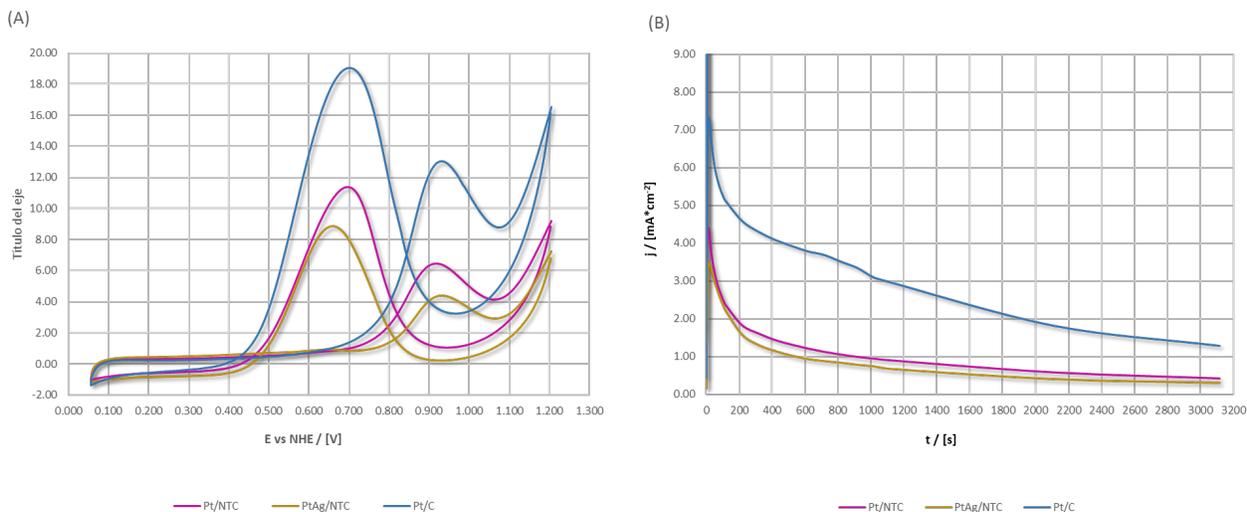


IMAGEN 2: Resultados obtenidos para los análisis de EOR en medio ácido con solución de H₂SO₄ 0.5 M y EtOH 0.5 M, de izquierda a derecha: (A) voltametría cíclica a 50 mV s⁻¹ en atmosfera de N₂. y (B) cronoamperometría para los materiales evaluados.

CONCLUSIONES

Para todos los materiales estudiados, la actividad máxima alcanzada fue mayor al utilizar metanol como combustible comparado con etanol, debido a que la cinética de oxidación es diferente. En el estudio de la reacción de oxidación de metanol, la tinta de Pt/NTC presentó la mejor respuesta comparada seguida de Pt/C y PtAg/NTC. Se observó un efecto del sustrato utilizado, los NTC favorecen la transferencia de electrones para la oxidación de metanol debido a que este sustrato se caracteriza por ser altamente conductor comparado con el carbón vulcan. La presencia de Ag modifica la cinética y el mecanismo de la oxidación de metanol, favoreciendo la ruta directa de oxidación, disminuyendo la formación de intermediarios lo cual se refleja en una mayor estabilidad del material bimetálico comparado con el monometálico, lo que resulta de sumo interés para estudios posteriores que se realicen para aleaciones similares. Debido a que la formación de

intermediarios no deseados es uno de los problemas principales en la oxidación de alcoholes, se considera que es necesario continuar trabajando en esta área.

REFERENCIAS

- [1] Ahmad Zakil, F., Kamarudin, S. K. & Basri, S. (2016). Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volumen (65), pp. 841-852. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.040>
- [2] Zamanzad Ghavidel, M., Rahman, M. R. & Easton, E. B. (2018). Fuel cell-based breath alcohol sensors utilizing Pt-allow electrocatalysts. *Sensors and Actuators B: Chemical*, volumen (273), pp. 574-575. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.078>.
- [3] Gervasio, D. (2009). Fuel Cells – Direct Alcohol Fuel Cells | New Materials. En D. Gervasio (Jürgen Garche), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 420-421). Tempe: Elsevier.
- [4] Qi, J., Benipal, N., Liang, C. & Li, W. (2016). PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol=methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol). *Applied Catalysis B: Environmental*, volume (199), pp. 494-495. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.055>.