

ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS SOPORTADOS SOBRE CARBÓN MESOPOROSO EMPLEADOS EN DEFC

Azcoaga Chort, M. Florencia

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – FIQ – UNL - CONICET

Director/a: Veizaga, Natalia S.
Codirector/a: Rodríguez, Virginia I.

Área: Ingeniería.

Palabras claves: Carbón Mesoporoso, DEFC, Método de Reducción en Fase Líquida.

INTRODUCCION

En el contexto actual de crisis medioambiental, las celdas de combustible se han posicionado como fuentes de energía extremadamente atractivas para el transporte, celulares y diversas aplicaciones portátiles. Así, las celdas alimentadas con etanol en forma directa (DEFCs) surgen como una interesante alternativa entre las variadas opciones existentes [Li, 2021]. En orden de optimizar el funcionamiento de estos dispositivos, se han investigado diversos materiales para ser utilizados como soporte de los catalizadores anódicos y catódicos de las DEFCs. Los más utilizados son los basados en carbones, los cuales han sido intensamente estudiados debido a su alta área específica, elevado volumen de poro, estabilidad química y mecánica [Akhairi, 2016]. De esta manera, la síntesis adecuada de materiales cobra vital importancia para el desarrollo apropiado y a menores costos de innovadoras tecnologías como lo son las DEFCs.

OBJETIVOS

Los objetivos que se persiguen son: i) Estandarizar adecuada y precisamente la síntesis de Carbón Mesoporoso (CM) para ser utilizado como soporte en electrocatalizadores anódicos, y ii) Estudiar el efecto del método de síntesis de los catalizadores en la performance de la reacción de electrooxidación de etanol.

Título del proyecto: NUEVOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE MATERIALES CARBONOSOS PARA PROCESOS DE DESHIDROGENACIÓN SELECTIVA DE N-PARAFINAS A OLEFINAS

Instrumento: PIC

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Dr. Sergio De Miguel

METODOLOGÍA

Síntesis del Soporte

Para la síntesis del carbón mesoporoso se emplearon resorcinol (R), formaldehído (F), acetato de sodio (C) y cloruro de polidialildimetilamonio (P) teniendo en cuenta las siguientes relaciones molares, R:F:C:P = 1:3:0,04:0,03. La mezcla se realizó bajo agitación y a una temperatura de 40 °C durante 10 min. Seguidamente, se incrementó la temperatura hasta 70 °C y se mantuvo en esta condición por 24 h. La resina obtenida se secó en aire a temperatura ambiente durante 5 días. Finalmente, se carbonizó en un reactor vertical tubular bajo flujo de N₂ a 850 °C por un lapso de 2 h [Viva, 2012].

Síntesis de Catalizadores

En el método del poliol (EG), el soporte se dispersó en una solución de agua:etilenglicol (25:75 %v/v) y se ultrasonizó durante 30 min. Luego, se agregó la cantidad necesaria del precursor de Pt y la mezcla se mantuvo en condiciones de reflujo durante 2 h. Luego se filtró y lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a 110 °C durante 2 h [Spinacé, 2010].

En el caso del método de reducción con borohidruro de sodio (BH), el soporte se dispersó en agua y se agitó durante 30 min a 55 °C. Luego se agregó la cantidad necesaria de Pt y, luego de 30 min, se agregó una solución de NaBH₄ 0,4M gota a gota bajo vigorosa agitación. Al cabo de 1h, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a 110 °C durante 2 h [Linares, 2013]. Además, se sintetizó un catalizador utilizando el método de impregnación convencional (IC) a fines comparativos.

Métodos de Caracterización

Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante isotermas de adsorción de N₂ y reducción a temperatura programada (RTP). Para las mediciones electroquímicas se empleó un potenciostato/galvanostato (TEQ-02) y una celda con 3 electrodos a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo stripping de CO, voltametría cíclica y cronoamperometría.

RESULTADOS

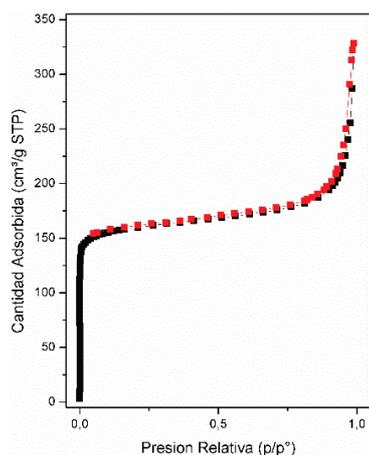


Figura 1. Isotherma de adsorción de N₂ del CM sintetizado.

La isoterma de adsorción de N₂ obtenida para el CM (Figura 1) es una isoterma del tipo IV, según la clasificación de IUPAC. La misma presenta un ciclo de histéresis y una elevada adsorción de N₂ para bajas presiones relativas. Del análisis derivado de la isoterma de adsorción, se obtuvo que el área específica del material es de 628,2 m²g⁻¹ habiéndose utilizado para su cálculo el método BET. Además, se calcularon el volumen total de poros y el volumen de microporos siendo los mismos iguales a 0,396 cm³g⁻¹ y 0,205 cm³g⁻¹, respectivamente (método BET y método t-plot). El rango de tamaño de poro se encuentra entre 2 nm y 18 nm, lo cual indica la presencia de micro y mesoporosidad en el material.

En la Figura 2 pueden observarse los perfiles de RTP del soporte y de los catalizadores analizados. En el caso del soporte, se observa un pico a temperaturas superiores a 500 °C, que podría deberse a la presencia de grupos funcionales ácidos reducibles (fenoles y carbonilos, entre otros).

En la curva correspondiente al catalizador preparado mediante el método de impregnación convencional, se observan varios picos a bajas temperaturas. Los mismos podrían deberse a diferentes especies de Pt presentes en el catalizador. Se observa que los RTP de los catalizadores preparados mediante ambos métodos de reducción en fase líquida presentan pequeños picos de reducción en la zona donde el Pt se reduce en los catalizadores preparados mediante IC. Este hecho indicaría que la mayor porción de Pt se encuentra en estado metálico en los catalizadores preparados mediante EG y BH.

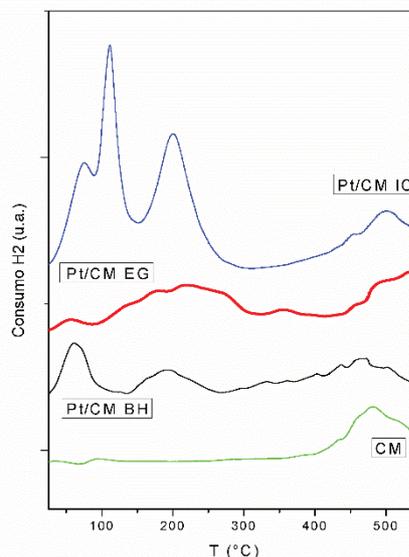


Figura 2. RTP del soporte y catalizadores.

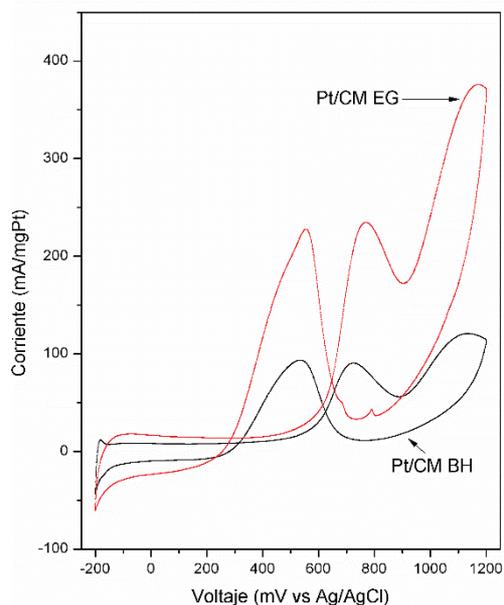


Figura 3. Voltametría Cíclica de los catalizadores para la reacción de electrooxidación de etanol.

Ag/AgCl) para el catalizador preparado por el método de reducción con borohidruro de sodio.

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores mediante la técnica de voltametría cíclica para la reacción de electrooxidación de etanol. Comparando las características de los voltagramas cíclicos que se presentan en la Figura 3 y en la Tabla 2 se observa que los valores de corriente son mayores para el catalizador de Pt/CM EG comparado con el Pt/CM BH, sugiriendo que la preparación del catalizador realizada mediante el método de poliol mejora significativamente la velocidad de reacción. La corriente del pico anódico para Pt/CM EG ocurre a 770,4 mV (vs Ag/AgCl) y alcanza un valor de 234,61 mA/mgPt.

La Tabla 2 también presenta los valores de potencial de inicio de oxidación de CO y de las áreas electroquímicas (EASS) calculadas a partir de los voltagramas de stripping de CO. Para el catalizador preparado por el método de poliol, se observa que el potencial de inicio de oxidación de CO se encuentra a 517,06 mV (vs Ag/AgCl) mientras que el mismo es de 459,76 mV (vs

El catalizador Pt/CM EG presenta mayores valores de área electroquímica que el correspondiente preparado mediante BH.

Tabla 2. Valores de pico de oxidación anódico, corriente anódica, área electroquímica (EASS) e inicio de oxidación de CO (onset CO).

CATALIZADOR	Pico de oxidación anódico [mV vs Ag/AgCl]	Corriente anódica [mA/mgPt]	EASS [m ² /gPt]	Onset CO [mV vs Ag/AgCl]
Pt/CM EG	770,4	234,61	20,18	517,06
Pt/CM BH	725,8	90,40	10,71	459,76

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la electrooxidación de etanol, se llevaron a cabo mediciones de estabilidad en el tiempo mediante la técnica de cronoamperometría. Se observó un período inicial donde la corriente disminuye rápidamente, antes de los 2 min, y luego cae gradualmente hasta mantenerse constante. El catalizador Pt/CM EG alcanza la mayor intensidad de corriente en estado estacionario.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar en forma exitosa carbón mesoporoso para utilizarse como soporte en electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de etanol directo. Se prepararon catalizadores con diferentes métodos de reducción en fase líquida: método del poliol y método de reducción con borohidruro de sodio. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante stripping de CO, cronoamperometría y voltametría cíclica, se podría decir en principio que el catalizador preparado mediante el método del poliol presenta un mejor desempeño electroquímico que el catalizador preparado mediante el método de borohidruro de sodio. Se debe tener en cuenta que tanto el soporte como los catalizadores presentados en este trabajo continúan siendo estudiados en el marco de la tesis doctoral de la autora, por lo cual hace falta una caracterización más exhaustiva para poder tener resultados concluyentes.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Akhairi M.A.F., Kamarudin S.K.**, 2016, Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 1-15.
- Li S., Shu J., Ma S., Yang H., Jin J., Zhang X., Jin R.**, 2021, Engineering three-dimensional nitrogen-doped carbon black embedding nitrogen-doped graphene anchoring ultrafine surface-clean Pd nanoparticles as efficient ethanol oxidation electrocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 280, 119464.
- Linares, J.J., Rocha, T.A., Zignani, S., Paganin, V., y Gonzalez, E.R.**, 2013, Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 38(1), 620-630.
- Spinacé E. V., Dias R.R., Brandalise M., Linardi M., Neto A.O.**, 2010, Electro-oxidation of etanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, Ionics, 16, 91-95.
- Viva F.A., Bruno M.M., Jobbágy M., Corti H.R.**, 2012, Electrochemical Characterization of PtRu Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon for Methanol Electrooxidation, The Journal of Physical Chemistry, 116, 4097-4104.