

ESTUDIO DE DEGRADACIÓN ACELERADA DE CATALIZADORES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL

Mariano Asteazaran¹; Ana M. Castro Luna^{1,2}

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP-CONICET), Diag. 113 y 64, sn, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, UTN, Av.60 y 124, sn, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

marianoaste@gmail.com

RESUMEN: Catalizadores trimetálicos PtMRu/C (M= Co, Fe) tolerantes a la presencia de metanol fueron caracterizados por medio de HRTEM, EDS, XPS y electroquímicamente mediante curvas de polarización y voltamperometría cíclica. Para estudiar su durabilidad y desempeño para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y su tolerancia al metanol en el tiempo, los catalizadores se sometieron a un test electroquímico acelerado de degradación (AST), que consiste en ciclar el potencial 2000 veces. Luego del AST se realizaron curvas de polarización para la ORR en presencia y ausencia de metanol. Luego del AST los catalizadores sintetizados mantuvieron su desempeño para la ORR y la tolerancia al metanol.

PALABRAS CLAVE: PEMFC, DMFC, degradación acelerada electrocatalizadores

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) son dispositivos electroquímicos capaces de convertir, en una única etapa y de forma eficiente, la energía química almacenada en el combustible en electricidad de corriente continua. Estas celdas son especialmente atractivas para su uso como fuente de energía para dispositivos electrónicos portátiles ya que el combustible es un líquido y por lo tanto fácil de manipular, almacenar y transportar [1].

Las DMFCs están constituidas básicamente por dos electrodos (un ánodo y un cátodo) y una membrana polimérica transportadora de protones que separa ambos electrodos. Las DMFC pasivas poseen un pequeño reservorio de metanol que permite, principalmente por difusión, alimentar el ánodo de la celda. El oxígeno necesario para el cátodo es suministrado directamente del aire circundante.

Existen aún ciertos inconvenientes que retardan la comercialización masiva de estas celdas; entre los principales se puede mencionar el costo elevado de algunos de sus componentes (por ej. los electrodos), la baja durabilidad de los catalizadores y el crossover del metanol. Este último

fenómeno es debido a que parte del metanol que se encuentra en el ánodo atraviesa la membrana hasta alcanzar el cátodo, donde compete con el oxígeno por los sitios activos del catalizador haciendo que el rendimiento de la celda caiga abruptamente [2].

En este trabajo se analizan nuevas estrategias tendientes a resolver los problemas mencionados anteriormente. Para ello se sintetizaron electrocatalizadores multicomponentes de dimensiones nanométricas para reducir la cantidad de Pt necesario en los electrodos, que además de usarse como cátodos sean selectivos al oxígeno y no se vean afectados por la presencia de metanol.

Se sintetizaron electrocatalizadores trimetálicos del tipo PtMRu/C (M= Co, Fe) por un método de impregnación (IM) empleando etilenglicol como solvente y NaBH₄ como agente reductor [3]. Básicamente, se dispersó por separado H₂PtCl₆, MCl_x (M = Fe and Co), RuCl₃ y negro de carbón previamente funcionalizado [4] y se mantuvo los dispersados en ultrasonido bajo atmosfera de N₂ durante toda la síntesis. Luego, se ajustó el pH del dispersado de negro de carbón a 10 con el agregado de Na₄OH.

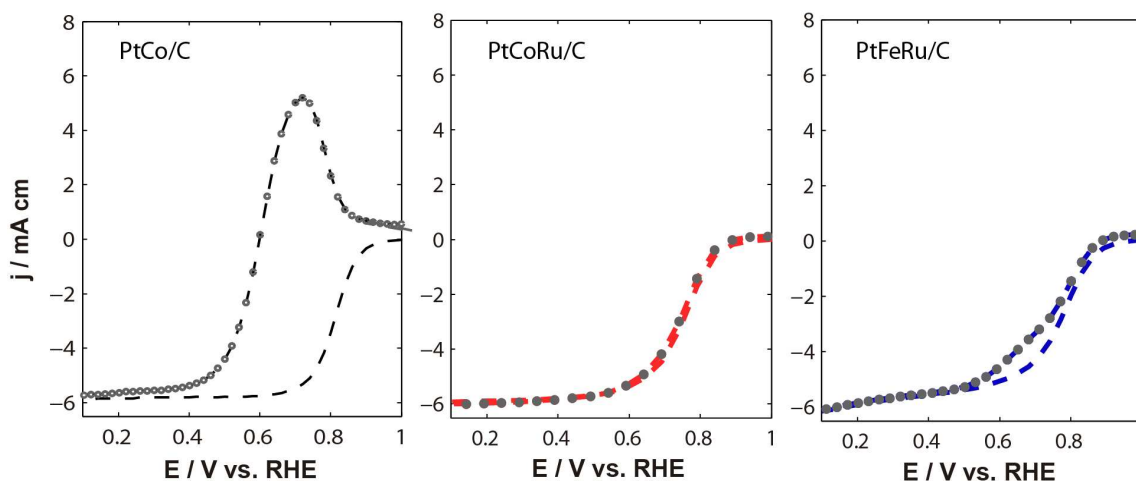


Figura 1. LSV en solución H₂SO₄ 0.5M saturada O₂. Línea trazos ORR (- -), línea con marcas ORR+0.1M CH₃OH (- · -). $\omega = 2000$ rpm, $v = 0.05$ Vs⁻¹.

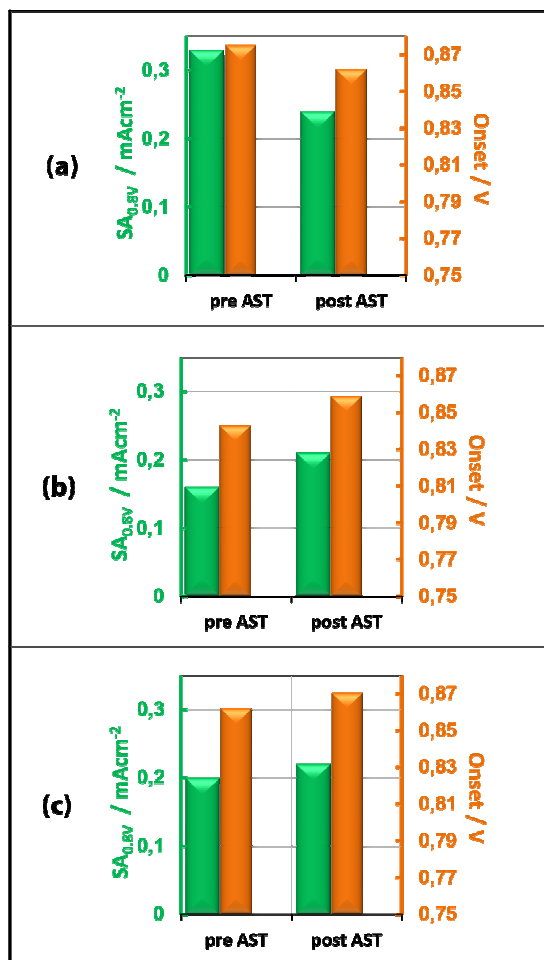


Figura 2. Gráficos de barras comparativos pre y post AST de SA (eje izquierdo) y onset (eje derecho). (a) PtCo/C, (b) PtCoRu/C y (c) PtFeRu/C.

A continuación, un pequeño volumen del dispersado del precursor de Pt y una pequeña cantidad de solución 0.1 M de $NaBH_4$ fueron agregados para crear las semillas. Después de unos minutos se agregaron las dispersiones restantes y el remanente de $NaBH_4$. Se mantuvo la agitación durante 2 h. Finalmente el sólido obtenido por filtración se lavó reiteradas veces y se secó en estufa. Estos catalizadores fueron denominados como PtMRu/C.

Se utilizó como comparación el catalizador PtCo/C sintetizado en el

laboratorio, el cual había demostrado un muy buen desempeño como catalizador para la ORR [5].

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usó un disco rotante (RDE) de carbón vítreo sobre el que se depositó una carga de $28 \mu g_{Pt} cm^{-2}$ de catalizador y se lo cubrió con una película delgada de Nafion®. Una chapa de Pt de $1 cm^2$ se usó como contra-electrodo y como referencia un electrodo saturado de calomelanos (SCE). El electrolito soporte fue H_2SO_4 0.5 M. Las áreas electroquímicamente activas (ECSA) fueron determinadas por stripping de CO [6].

Se realizaron curvas de polarización (LSV) en solución de H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 barriendo el potencial entre 1 y 0.05 V a una velocidad de barrido de $0.005 Vs^{-1}$. Luego se repitieron las experiencias con el agregado progresivo de CH_3OH . En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización de la ORR con y sin CH_3OH 0.1 M.

La degradación de los catalizadores fue evaluada por un ensayo electroquímico acelerado de degradación (AST), ciclando el potencial 2000 veces en una ventana de potencial entre 0.05-0.8 V a $0.05 Vs^{-1}$ [7].

Se evaluó para los diferentes catalizadores el potencial de comienzo (*onset potential*) y la actividad específica a 0.8 V (SA) para la ORR, tanto previamente al AST como después del mismo. En la Figura 2 se pueden observar los gráficos de barras donde se muestran en el eje izquierdo los valores de SA y en el derecho los de onset potential.

Luego del AST se realizaron nuevamente curvas de polarización con CH_3OH 0.1 M y sin CH_3OH , las cuales se muestran en la Figura 3.

Del estudio realizado, se puede observar que tanto el PtCo/C como los trimetálicos PtCoRu/C y PtFeRu/C presentan una buena actividad catalítica para la ORR. En el caso de los trimetálicos, además, tienen una marcada selectividad para la ORR siendo poco activos para la MOR. Se puede observar en la Figura 2 que el PtCo/C sufre una marcada degradación en su actividad para la ORR y es aún menos tolerante a la presencia de metanol luego del AST (Figura 3). En el caso de los trimetálicos se aprecia que luego del AST mantienen su comportamiento tanto para la ORR como su tolerancia a la presencia de metanol.

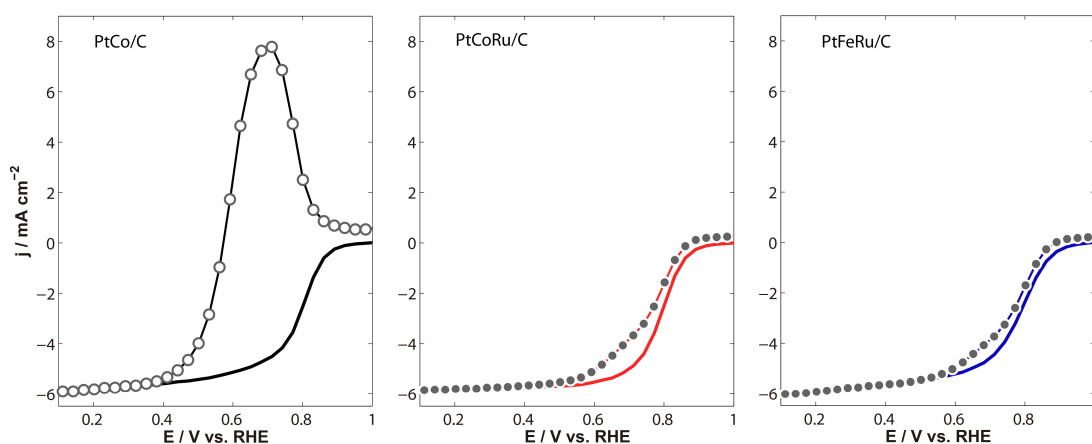


Figura 3. LSV en solución H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 . Posterior a AST. Línea punteada ORR (- -), línea con marcas ORR+ CH_3OH 0.1 M (- - -). $\omega = 2000 rpm$, $v = 0.05 Vs^{-1}$.

AGRADECIMIENTOS

AMCL es miembro de la carrera de investigador CICPBA. MA agradece a CONICET por la beca doctoral.

REFERENCIAS

[1] H.R. Corti, E.R. Gonzalez. *Direct alcohol fuel cells: materials, performance, durability and applications*. Springer, **2014**. doi:10.1007/978-94-007-7708-8.

[2] X Li, A Faghri. "Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions". *J Power Sources*, 226, **2013**, 223-240. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.061.

[3] M. Asteazaran, G. Cespedes, S. Bengió, M. Moreno, W. Triaca, A.M. Castro Luna. "Research on methanol-tolerant catalysts for the oxygen reduction reaction". *J Appl Electrochemistry*, 45 (11), **2015**, 1187-1193.

doi:10.1007/s10800-015-0845-9.

[4] A.R. Bonesi, M.S. Moreno, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna. "Modified catalytic materials for ethanol oxidation". *Int J Hydrog Energy*, 35, **2010**, 5999-6004. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.093.

[5] M. Asteazaran, S. Bengió, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna. "Methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction". *J Appl Electrochem*, 44, **2014**, 1271-1278. doi:10.1007/s10800-014-0748-1.

[6] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. *Handbook of fuel cells - fundamentals, technology, and applications*. John Wiley & Sons, **2003**.

[7] D. Wang, H.L. Xin, Y. Yu, H. Wang, E. Rus, D. Muller, D.A. Muller, H.D. Abruña. "Pt-decorated PdCo@Pd/C core-shell nanoparticles with enhanced stability and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction". *J Am Chem Soc*, 132(50), **2010**, 17664-17666. doi:10.1021/ja107874u.