

Síntesis de nanopartículas Pt-Ni soportadas sobre nanotubos de carbono multicapa para la electro-oxidación del metanol

G. Rosado Ortiz¹, B. Escobar^{2*}, A. M. Valenzuela Muñiz¹, R. Barbosa³, Y. Verde Gómez¹

¹ Instituto Tecnológico de Cancún, Av. Kabah Km. 3, Cancún, Q. Roo, 77500, México.

² CONACYT, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Carretera Sierra Papacal– Chuburná Puerto, Km. 5, Sierra Papacal, Mérida, 97302, México.

³ Universidad de Quintana Roo, Boulevard Bahía s/n, Chetumal, Q. Roo, 77019, México.

* E-mail: beatriz.escobar@cicy.mx

Palabras clave: nanopartículas, nanotubos de carbono, celdas de combustible, reacción de oxidación de metanol

Resumen

El uso del Pt en celdas de combustible de metanol directo (DMFC) es afectado por el envenenamiento de intermediarios producidos durante la oxidación del metanol. Para esto se pueden utilizar nanopartículas de Pt con metales baratos tales como el Ni, Co y Fe en configuración núcleo-coraza o aleación, ya que la estructura electrónica del Pt es modificada de tal modo que la energía de enlace con los intermediarios disminuye evitando su contaminación. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas Pt-Ni en aleación sobre nanotubos de carbono (NTC) a una relación atómica Ni:Pt=1:1 con el objetivo de estudiar su comportamiento electrocatalítico para la electro-oxidación del metanol. El material obtenido fue caracterizado física y químicamente por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). Para el estudio de la oxidación del metanol se utilizó una celda con un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de Ag/AgCl (KCl sat) como referencia y un alambre de Pt como contraelectrodo. Se usó un electrolito de 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄. Las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas a una velocidad de barrido de 20 mV/s de -0.2 a 1 V vs Ag/AgCl (KCl sat). El material Pt-Ni/NTC se comparó con nanopartículas de Pt sobre NTC y el catalizador comercial Pt/Vulcan 10% E-tek. De acuerdo con estos resultados, la aleación estudiada podría ser útil en electrodos para celdas de combustible de metanol.

Palabras clave: nanopartículas, nanotubos de carbono, celdas de combustible, reacción de oxidación de metanol

1.- Introducción

Las celdas de combustible tipo PEM de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC por sus siglas en inglés), han recibido mucha atención por su simplicidad, fácil manejo, baja temperatura de operación, alta densidad de energía y su potencial aplicación como una fuente de energía portátil y verde [1]. El desempeño de las DMFC ha sido limitado por la lenta cinética de la reacción de oxidación del metanol (ROM) en medio ácido. El Pt es aún el electrocatalizador más ampliamente utilizado para la ROM [2], pero su fácil envenenamiento por intermediarios de reacción reduce la eficiencia de este tipo de celdas de combustible. Actualmente se trabaja en la síntesis de electrocatalizadores bimetalicos Pt-M (M=metal) en configuración núcleo-coraza y aleación que reduzcan el envenenamiento de estos materiales y aumente la actividad electrocatalítica [3]. Con respecto a la utilización de catalizadores basados en Ni, estos han sido de especial interés debido a su bajo costo, alto desempeño catalítico y buena tolerancia al CO₂ y estabilidad en medios alcalinos [4]. Cabe mencionar, que el material utilizado como soporte para las nanopartículas catalíticas juega un importante rol en los electrocatalizadores para celdas de combustible. Es conocido que los negros de humo se oxidan en ambientes ácidos como el de una celda de combustible, provocando la aglomeración de nanopartículas de Pt, y una disminución en la actividad electrocatalítica. Una opción factible como material de soporte son los nanotubos de carbono (NTC) debido a sus propiedades excepcionales como su tamaño nanométrico, alta área superficial, resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica, y alta estabilidad en comparación con los negros de humo tradicionales [5]. El presente trabajo se enfoca en la síntesis de nanopartículas Pt-Ni soportadas sobre nanotubos de carbono para utilizarse como electrocatalizadores para la oxidación de metanol en DMFCs.

2.- Metodología experimental

2.1- Síntesis de nanopartículas Pt-Ni sobre nanotubos de carbono (NTC)

Síntesis de NTC por deposición de vapor químico (DVQ)

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron sintetizados mediante el método de deposición de vapor químico (DVQ), usando ferroceno como catalizador y tolueno como fuente de carbono. Se preparó una solución de ferroceno/tolueno la cual fue inyectada mediante una bomba peristáltica y un flujo de argón hacia un sustrato de cuarzo. Este último se encontraba colocado dentro de un horno tubular a 900 °C. El material obtenido de la síntesis de los NTC fue sometido a un tratamiento con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ácido nítrico (HNO₃) durante 2 y 12 horas respectivamente, para su limpieza y funcionalización.

Síntesis de la aleación PtNi/NTC

Se empleó un método coloidal mediante reducción química para obtener las nanopartículas utilizando los siguientes reactivos: polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich) como surfactante, metanol (J.T. Baker) como solvente, PtCl₄ (Sigma-Aldrich) precursor de Pt, NiCl₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) como precursor de Ni, y NaBH₄ (Fermont) como agente reductor.

La muestra Pt-Ni fue sintetizada considerando que tuviera una relación atómica Pt:Ni= 1:1 y un porcentaje total de metal de 10% en peso. La síntesis de las nanopartículas se realizó mediante el siguiente procedimiento. Primera parte, a cierta cantidad de NiCl₂·6H₂O se le añadió metanol en una relación de 1ml de solvente



por 1 mg de sal. Después, se añadió PVP para formar las micelas en una relación 3 mg de surfactante por 1 mg de sal, en ambos procesos se agitó mediante ultrasonido durante 30 min. El NaBH_4 en polvo fue añadido a la solución en una relación de 2.06 mg de NaBH_4 por 1 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para luego someter a ultrasonido durante 30 min. Segunda parte, se preparó una solución de PtCl_4 con metanol en una relación de 1 mg de sal por 1 ml de solvente. La solución de iones de Pt fue sometida a ultrasónico durante 30 min. y luego añadida bajo goteo lento a la solución de nanopartículas de Ni que se encontraba en agitación magnética. Posteriormente, se añadieron 2 ml de una solución reductora de NaBH_4 (17 mg de NaBH_4 en 10 mL de agua). Mientras que con respecto a los NTC, estos se dispersaron en una solución de metanol, para luego mezclar las nanopartículas de Pt-Ni mediante agitación ultrasónica durante 1 hora. Al finalizar, la muestra es tratada térmicamente para que el solvente se evapore y se realice el anclaje de las nanopartículas sobre los soportes, este procedimiento se realiza en un plato caliente bajo agitación magnética a 60 °C. El material obtenido es secado en horno a 80 °C durante toda la noche. Después la muestra es sometida a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte de argón con un flujo de 50 ml/min a 150 °C durante 30 min y después a 250 °C durante el mismo tiempo. Finalmente, la muestra fue enfriada hasta los 60 o 70 °C y retirada del horno para su lavado y filtrado con abundante agua tridestilada y vuelta a secar en el horno a 80 °C (a esta muestra se le nombró PtNir11/NTC).

Síntesis de Pt/NTC

La muestra de Pt/NTC fue sintetizada mediante método coloidal y reducción química para utilizarse como blanco para comparar con el material PtNir11/NTC. La cantidad de PtCl_4 y NTC empleados fueron calculados de forma que la muestra sintetizada tuviera un 10% en peso de Pt. Se preparó una solución de PtCl_4 con metanol en una relación de 1 ml de solvente por 1 mg de sal, y la solución fue sometida a ultrasonido durante 30 min. Después, se agregó PVP en una relación de 3 mg de PVP por 1 mg de sal, para agitarse ultrasónicamente durante 30 min. Posteriormente, se preparó una solución reductora con 17 mg NaBH_4 disueltos en 10mL de agua tridestilada mediante agitación magnética. A la solución de PtCl_4 se le añadió 1 mL de la solución de NaBH_4 mediante goteo lento con pipeta y se dejó bajo agitación magnética durante 20 min. Por otro lado, se preparó una solución de NTC en 15 mL de metanol la cual se sometió a agitación ultrasónica durante 1 hora. El procedimiento de secado y lavado es similar al descrito anteriormente. Cabe mencionar que la metodología para la síntesis de las nanopartículas tanto de Ni y Pt fue realizada de acuerdo al procedimiento reportado por Escobar y colaboradores 6,7. La cantidad de reactivos utilizados para la síntesis de ambas muestras se enlistan en la Tabla 1.

2.2.- Caracterización físico-química

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La caracterización morfológica y química de las muestras fue realizada mediante las técnicas de SEM y EDS, ambas fueron efectuadas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido TESCAN, modelo Vega 3SEM, con un detector acoplado marca BRUKER X-Ray para análisis EDS. Estas caracterizaciones realizadas fueron para conocer los porcentajes en peso de los elementos contenidos en los materiales sintetizados así como sus relaciones atómicas. Las micrografías para efectuar los análisis de EDS fueron tomadas con una magnificaciones de aproximadamente 1Kx.

Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) fue realizado para conocer la estructura cristalina de los materiales sintetizados. Esto se llevó a cabo con un Difractómetro Bruker AXS D8 Advance, mediante la técnica de haces paralelos. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un tamaño de paso de 0.02°, en un tiempo de 10 segundos (velocidad de 0.12°/min), desde un ángulo 2θ de 10° hasta 60°, con una radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 1.540598 Å, operando a 40 KV y 40 mA.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El análisis de HRTEM fue efectuado con un Microscopio Electrónico de Transmisión de Emisión de Campo JEM-2200FS. De estos análisis se obtuvieron micrografías a diferentes magnificaciones, donde se pudo apreciar con más detalle los diferentes arreglos, distribución y tamaños de las nanopartículas presentes en las muestras.

2.3.- Caracterización electroquímica

Voltamperometría Cíclica

La prueba de voltamperometría cíclica (VC) se realizó en un equipo BASI RDE-2 acoplado a una interfase Epsilon, conectado a su vez a una computadora para recolección de datos. Las tintas catalíticas para los análisis fueron preparadas disolviendo 5 mg de muestra y 30 µl de Nafion (3:1) en 0.5 ml de metanol, para luego someter a ultrasonido durante 1 hora. Una celda típica de tres electrodos se usó en todos los experimentos, empleando un alambre de Pt puro como contra-electrodo y un electrodo de Ag/AgCl (sat KCl) como electrodo de referencia. Mientras que como electrodo

Tabla 1.- Reactivos usados para las muestras Pt/NTC y PtNir11/NTC

Nombre	Relación atómica Ni:Pt	PtCl ₄ mg	NiCl ₂ .6H ₂ O mg	NTC mg
Pt/NTC	0:1	17.36	0	89.55
PtNir11/NTC	1:1	17.50	12.24	118.88

de trabajo se utilizó el carbón vítreo con la muestra depositada. El electrolito empleado fue 0.5 M H₂SO₄ + 0.5M CH₃OH. Las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas a una velocidad de barrido de 20 mV/s, de -200 a 1000 mV. Como material de referencia se utilizó Pt 10%/Vulcan E-tek.

3.- Resultados y discusión

3.1.- Caracterización fisicoquímica

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS

En la Figura 1 se observan micrografías de las muestras Pt/NTC (Figura 1a) y PtNir11/NTC (Figura 1b), obtenidas a una magnificación de 1Kx. Se puede observar la ausencia de aglomeraciones sugiriendo la obtención de nanopartículas bien dispersas obtenidas mediante el método de síntesis empleado. En la Tabla 2 se enlistan los porcentajes en peso y las relaciones atómicas Ni:Pt obtenidas mediante análisis EDS. La muestra PtNir11/NTC así como el blanco (Pt/NTC) fueron elaborados considerando un porcentaje en peso total de metal del 10%. Para la muestra Pt/NTC, el porcentaje en peso de Pt fue de 9.95, muy cercano al 10% en peso estimado. Para la muestra PtNir11/NTC el porcentaje total de metal fue de 8.89% en peso, con 6.73% de Pt, y 2.16% de Ni, con una relación atómica de Ni:Pt=1:1.41. Estos últimos valores no coinciden con los cálculos teóricos realizados, probablemente debido a la pérdida de material atribuida a los diferentes tratamientos y lavados.

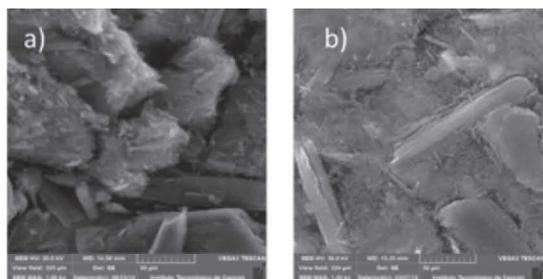


Figura 1.- Micrografías de SEM de las muestras a) Pt/NTC y b) PtNir11/NTC

Difracción de rayos X

El análisis de DRX se realizó para conocer las propiedades cristalinas y los tamaños promedio de cristal en los materiales sintetizados. En la Figura 2 se aprecian los difractogramas de las muestras PtNir11/NTC

y Pt/NTC. Los picos de los NTC se observan en los ángulos 2θ: 25.91° y 53.28° correspondientes a las caras cristalinas (002) y (004) (ICDD 00-058-1638 e ICDD 01-070-2057). Los picos del Pt en la muestra del Pt/NTC se encuentran en los ángulos 2θ: 39.90° y 46.24° correspondientes a las caras cristalinas (111) y (200) respectivamente (ICDD 00-004-0802). El pico correspondiente al plano cristalino (111) de las muestra PtNir11/NTC se encuentran en 40.44° aproximadamente. Se puede observar un desplazamiento de esta cara cristalina con respecto al de la muestra Pt/NTC, indicando la presencia de átomos de Ni en la red de Pt de la muestra PtNir11/NTC. El tipo de estructura cristalina del Pt y el Ni es cúbica centrada en las caras (Face Centered Cubic, FCC por sus siglas en inglés), con 4 átomos por celda, parámetro de red a= 3.923 Å y 3.524 Å, y distancia interplanar de 0.227 nm y 0.205 nm respectivamente. La similitud en las distancias interplanares y presentar la misma estructura cristalina (FCC) facilita la formación de estructuras tipo núcleo-coraza [8]. En el difractograma no se observa picos correspondientes al óxido de níquel y níquel metálico, esto puede deberse a que el Ni es apantallado por los planos del Pt, dado que la literatura indica que el Pt-Ni se alean muy bien [9]. También es indicativo que átomos de Ni difícilmente se encuentran en la superficie de las nanopartículas [10]. El desplazamiento de las caras cristalina de las muestras es debido a la presencia de átomos de Ni dentro de la red FCC del Pt.

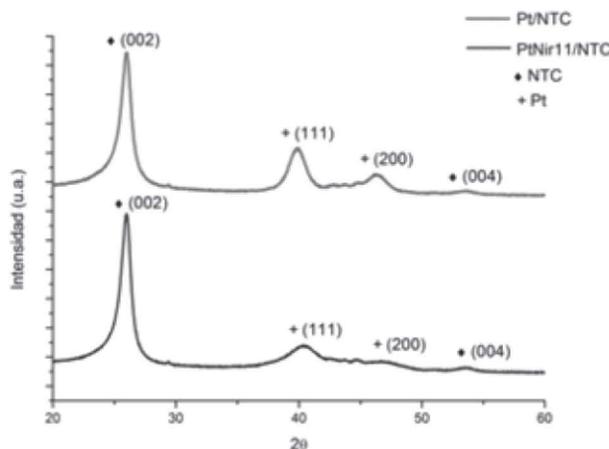


Figura 2.- Difractogramas de las muestras Pt/NTC y PtNir11/NTC.

Tabla 2.-Análisis EDS de las muestras Pt/NTC y PtNir11/NTC

Nombre	Pt %wt	Ni %wt	C %wt	O %wt	Fe %wt	Ni : Pt atom.
Pt/NTC	9.95	0	72.14	4.75	1.37	0.00 : 1.00
	Total M%: 09.95					
PtNir11/NTC	6.73	2.16	77.21	8.29	1.26	1.00 : 1.41
	Total M%: 08.89					

Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRTEM)

El análisis de HRTEM se realizó para conocer con mayor detalle el tamaño y distribución de partícula de la muestra PtNir11/NTC, así como su tipo de configuración y distribución elemental. En la Figura 3 se muestra los análisis EDS de la muestra PtNir11/NTC. Se puede observar que el Ni y el Pt están distribuidos de forma uniforme dentro de la nanopartícula, indicando una configuración de aleación. Esto no hace más que confirmar que la segregación de átomos de Ni es debido a que alcanzan una energía de activación que las ayuda difundirse por la red de Pt, y que esta energía podría ser alcanzada después de los 100°C. En las micrografías de la Figura 4 se observa una buena dispersión de las nanopartículas Pt-Ni sobre los nanotubos de carbono. Por otra parte se encontraron tamaños de partícula de entre 2 y 10 nm.

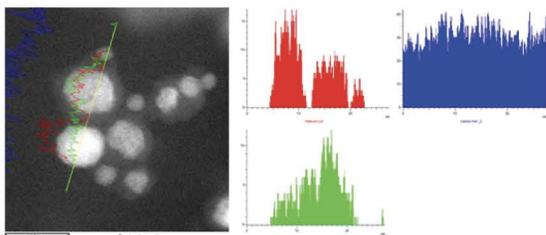


Figura 3.- Análisis EDS de la muestra PtNir11/NTC

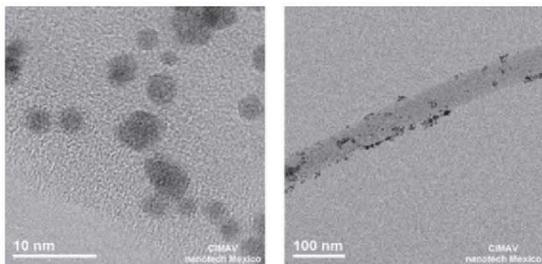


Figura 4.- Micrografías de HRTEM de la muestra PtNir11/NTC.

3.2.- Caracterización Electroquímica

Voltamperometría Cíclica

Los factores que se tomaron en cuenta para evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en la electro-oxidación del metanol son el potencial inicial (donde comienza la oxidación del metanol) y la densidad de corriente pico I_p correspondiente a la oxidación del metanol. Las pruebas se corrieron a una velocidad de barrido de 20 mV/s, en un electrolito 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M CH_3OH . Se hizo una comparación con el comercial PtVulcan 10% E-tek.

En la Figura 5 se muestran los voltamperogramas de las muestras sintetizadas comparadas con el comercial. La muestra Pt Vulcan 10% E-tek presentó un potencial de

inicio de 0.182 V vs Ag/AgCl, (aproximadamente 0.382 V vs ENH) y una densidad de corriente anódica de 5.4 mA/cm² en 0.7 V aproximadamente. El potencial de inicio común para la oxidación del metanol empleando Pt puro en medio ácido es normalmente de 0.60 V vs ERH (Electrodo Reversible de Hidrógeno) [11,2]. Aunque esto es dependiente de la concentración de metanol, el empleo de un material de soporte tal como el Vulcan XC-72 ayuda a incrementar la eficiencia del uso del Pt al mejorar la dispersión del catalizador [12]. El problema de usar solo Pt como catalizador es su fácil envenenamiento por medio de la adsorción de intermediarios en su superficie, especialmente el CO. Esto se observa en el segundo pico del voltamperograma correspondiente a la oxidación de las especies intermedias. En la muestra de Pt/NTC (con un 9.95% en peso de Pt) se observa apenas un pico no muy intenso correspondiente a la oxidación del metanol, y el pico correspondiente a la oxidación de las especies es poco visible. El potencial de inicio es de 0.293 V vs Ag/Ag/Cl (0.493 V vs ENH), y la corriente pico de apenas de 0.4 mA/cm² aproximadamente en 0.65 V. El potencial de inicio es mayor que el Pt/Vulcan indicando una lenta cinética de reacción de oxidación de metanol. Esto puede deberse a un rápido envenenamiento por especies intermedias. En la muestra PtNir11/NTC el potencial de inicio fue de 0.168 V vs Ag/AgCl, con una densidad de corriente de 5.9 mA/cm² en 0.7 V aproximadamente. La disminución en el potencial de inicio y el aumento de la densidad de corriente pico, indica una mejora en el proceso de oxidación del metanol, con respecto a las muestras que usan solo Pt, tomando en cuenta la muestra PtNir11/NTC contiene 6.73% de Pt en promedio. El uso de aleaciones de Pt con otros metales nobles y oxifílicos como el Ni, Fe, Sn, Mo, Os y W se han propuesto para reducir el problema del envenenamiento del Pt en las celdas de DMFC. Como se pudo corroborar la presencia de Ni en las muestras mejora el desempeño de los materiales, en especial comparándolos con la muestra Pt/NTC, ya que utiliza el mismo soporte. La sinergia que hay entre el Pt y el Ni, hace que disminuya la energía de enlace con los intermediarios y de esta manera se evita el envenenamiento del catalizador [13]. En la Tabla 3 se enlistan los potenciales de inicio y la corriente pico de oxidación de metanol de las muestras sintetizadas.

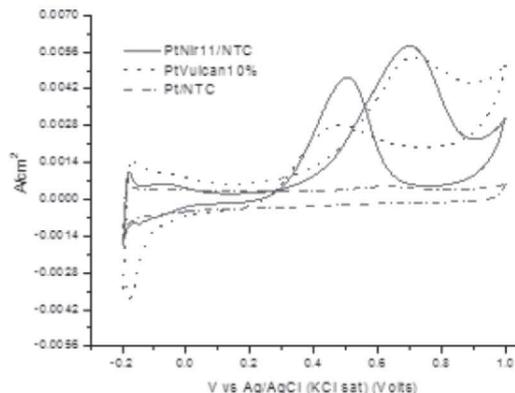


Figura 5.- Voltamperogramas de las muestras Pt/NTC y PtNir11/NTC comparadas contra el comercial PtVulcan 10% E-tek.

Tabla 3.- Potenciales de inicio y corrientes pico de oxidación de metanol

Muestra	% Pt wt (EDS)	Pot. Inicio (V vs Ag/AgCl)	Densidad de Corriente (mA/cm ²)
Pt/Vulcan10	10*	0.182	5.4
Pt/NTC	9.95	0.293	0.4
PtNir11/NTC	6.73	0.168	5.9

*Porcentaje de Pt Teórico

4.- Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de Pt y Pt-Ni sobre NTC mediante método coloidal con reducción química, previendo que cada material tuviera un porcentaje total de metal del 10%. Mediante SEM y EDS se pudo constatar que la muestra PtNir11/NTC presentaba un porcentaje en peso de Pt de 6.73% y 2.16 % de Ni, mientras que la muestra Pt/NTC presento una cantidad de 9.95% en peso de Pt. Con análisis de TEM se pudo observar la buena dispersión de nanopartículas Pt-Ni, que presentaban tamaños entre 2 y 10 nm. Mediante el análisis EDS del TEM se pudo constatar que estas nanopartículas presentaban una configuración de aleación, algo que se podía intuir mediante DRX, ya que la cara cristalina (111) de la muestra PtNir11/NTC presentaba un desplazamiento positivo con respecto a la muestra Pt/NTC. Esto es debido a la presencia de átomos de Ni en la red de Pt de una manera desordenada. Para la oxidación del metanol, la muestra PtNir11/NTC es la que presento un mejor desempeño con respecto a la muestra Pt/NTC y el comercial Pt/Vulcan 10% E-tek. Esto puede deberse a la sinergia que existe entre los átomos de Pt y Ni, que reducen la energía de enlace con los intermediarios producidos por la oxidación del metanol, evitando su contaminación.

5.- Referencias

- [1] Wei, L.; Fan, Y.; Ma, J.; Tao, L.; Wang, R.; Zhong, J.; Wang, H. *Journal of Power Sources*, **2013**, 238, 157-164.
- [2] Jiang, J.; Aulich, T. *Journal of Power Sources*, **2012**, 209, 189-194.
- [3] Hu, Y.; Shao, Q.; Wu, P.; Zhang, H.; Cai, C. *Electrochemistry Communications* **2012**, 18, 96-99.
- [4] Ya Hou, G.; Xie Y.; Wu, L.; Cao, H.; Tang, Y.; Zheng; G. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 9295-9302.
- [5] Yu, S.; Lou, Q.; Han, K.; Wang, Z.; Zhu, H. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 13365-13370.
- [6] Escobar, B.; Barbosa, R.; Miki Yoshida, M.; Verde Gomez, Y. *Journal of Power Sources*, **2013**, 243, 88-94.
- [7] Escobar, B.; Gamboa, S.; Pal, U.; Guardián, R.; Acosta, D.; Magaña, C.; Mathew, X. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 4215-4221.
- [8] Yu, S.; Lou, Q.; Han, K.; Wang, Z.; Zhu, H. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 13365-13370.
- [9] Deivaraj T.C.; Chen W.; Yang Lee J. *Journal of Material Chemistry*, **2003**, 13, 2555-2560.
- [10] Zhu, H.; Li, X.; Wang F. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 9151-9154.
- [11] Iwasita, T. *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Vol. 2, **2003**, pp. 603-624.
- [12] Cheng, Y.; Jiang, S. *Electrochimica Acta*, **2013**, 99, 124-132.
- [13] Habibi, B; Dadashpour, E. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 5425-5434.

6.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido mediante el proyecto SEP- CB-2013/221988 así como al proyecto de la Red de PRODEP.