

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

Propuesta del Proyecto de Tesis Doctoral

Síntesis de Catalizadores Nanoestructurados Basados en el Sistema Ternario Pt-Ru-Au para Aplicaciones en Celdas de Combustible de Metanol Directo

Aspirante: Ing. Francisco Ginez Carbajal

Director de Tesis: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Sede: Centro de Investigación en Energía, UNAM

Duración del proyecto: Enero 2007 – Diciembre 2009

Temixco, Morelos. Diciembre de 2006

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar nanopartículas coloides basadas en el sistema ternario Pt-Ru-Au mediante una nueva técnica de síntesis química para la aplicación en el ánodo de una Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC).

OBJETIVOS PARTICULARES

- ♦ Sintetizar químicamente catalizadores nanoestructurados basados en Pt, Pt-Ru y Pt-Ru-Au estables y de buena calidad mediante la técnica de reducción química de sales metálicas.
- ♦ Caracterizar fisicoquímicamente las nanopartículas obtenidas basándose en estudios estructurales y electroquímicos.
- ♦ Evaluar la funcionalidad de los catalizadores soportados en una DMFC experimental.

METAS

- ♦ Desarrollo de un nuevo sistema de síntesis de nanopartículas coloides estables basados en Pt-Ru-Au con tamaño y distribución de partículas controlados, con excelentes propiedades para la oxidación de combustibles ricos en hidrógeno.
- ♦ Desarrollo de un nuevo sistema catalítico basado en Pt-Ru-Au y soportado en carbón, que mantenga las propiedades nanoestructuradas del coloide y que favorezca en el ánodo de una celda de combustible la reacción de oxidación de metanol.
- ♦ Obtención de catalizadores nanoestructurados basados en Pt-Ru-Au con mayor funcionalidad que el catalizador comercial de Pt-Ru.

ANTECEDENTES

Debido al constante aumento en la demanda de energía eléctrica, ésta ha sido satisfecha consumiendo una gran cantidad de combustibles fósiles (petróleo, carbón). Este procedimiento está provocando grandes daños al medio ambiente y a la salud humana. Una manera de lograr cubrir esta demanda sin dañar el equilibrio entre el ambiente y los recursos naturales es mediante un modelo de desarrollo sustentable en el cual se aprovechen los recursos renovables para la producción de energía, sin sobrepasar la capacidad de la naturaleza de absorber los contaminantes que se emiten y de regenerarse así misma. En este contexto las celdas de combustible, que son dispositivos que generan energía eléctrica de forma directa a partir de reacciones electroquímicas, representan una forma sustentable de energía [1,2]. En el transcurso de este siglo las celdas de combustible producirán una alta eficiencia en la conversión de energía química a eléctrica, con una baja emisión de contaminantes y una elevada capacidad de cogeneración.

a) Celdas de combustible de metanol directo DMFC

Las celdas de combustible de metanol directo se han considerado para su aplicación en el sector automotriz debido a la baja complejidad de su sistema. Cuando la celda proporciona corriente, el metanol está siendo oxidado electroquímicamente en el ánodo para producir electrones, los cuales viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde se consumen junto con el oxígeno en una reacción de reducción. El flujo de corriente dentro de la celda se mantiene debido a la conducción de protones a través del electrolito. En las celdas actuales se usan electrolitos basados en membranas conductoras de iones (Nafion es el más utilizado), puesto que estas membranas permiten un diseño conveniente para operar a mayor temperatura y presión, además de lograr un diseño compacto [1].

La parte activa de una DMFC es el ensamble membrana-electrodos, esto es una membrana delgada cubierta en ambos lados por una capa de catalizador y prensada entre dos electrodos. Una solución metanol/agua que se introduce en el ánodo, reacciona espontáneamente rompiendo las moléculas de metanol. Una vez que ocurre esta reacción, un átomo de carbón se combina con los átomos de oxígeno del metanol y del agua para formar dióxido de carbono. Los protones pasan a través de la membrana hacia el cátodo, mientras que los electrones son forzados a ir alrededor de la membrana formando un flujo de corriente que se conoce como corriente eléctrica. En el cátodo se reúnen los protones y los electrones que se combinan con el oxígeno para formar agua. Debido a la disponibilidad de liberar hidrógeno para reaccionar en la celda de combustible, el metanol es un transportador ideal de hidrógeno [2].

La búsqueda de combustibles alternos al uso de hidrocarburos es una de las inquietudes de los fabricantes de automóviles. Los estudios anteriores parecían indicar que la mejor opción para las celdas de combustible era utilizar hidrógeno en estado líquido o gaseoso. Sin embargo, para que este elemento alcance el estado líquido es necesario enfriarlo a una temperatura de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, algo que resulta caro y difícil de lograr en un automóvil. Para usarlo como gas es necesario comprimirlo, lo que también requiere de mucha energía, dinero y precauciones extremas en su manejo. La solución que se ha encontrado es utilizar metanol (un compuesto rico en hidrógeno).

b) Metanol como combustible

El metanol se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y es una molécula estable. Por lo mismo es fácil de transportar y puede almacenarse en los vehículos sin grandes dificultades. Las DMFC ofrecen una atractiva manera de conversión de energía química a energía eléctrica para aplicaciones de muy pequeña a mediana potencia como para teléfonos celulares, computadoras portátiles, etc. [3,4].

Por otra parte, las nanopartículas metálicas han tenido un gran interés durante mucho tiempo desde un punto de vista tecnológico y científico. Muchos investigadores han trabajado en temas básicos referentes a nanopartículas metálicas, y especialmente en los últimos 10 años, ha habido una extensa investigación hacia la aplicación y uso de las nanopartículas metálicas, como sensores químicos orgánicos volátiles y medios de almacenamiento de datos, con la acumulación del conocimiento en las últimas décadas. Otro uso de los nanopartículas del metal está como catalizadores [1,5-9].

Las propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas de las nanopartículas pueden ser adaptadas cambiando la composición, la forma y el tamaño de las nanopartículas. Un factor importante para controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas es estabilizando su dispersión en la síntesis. Una gran cantidad de técnicas han sido empleadas para estabilizar las nanopartículas metálicas en solución como es el caso del sistema Pt-Ru.

c) El Sistema Platino-Rutenio

El Pt es el material comúnmente utilizado como electrodo para la oxidación de metanol, sin embargo su desempeño disminuye debido a la adsorción sobre su superficie de moléculas orgánicas producidas durante la reacción, que actúan como especies envenenantes [10-11]. Esta superficie envenenada trae como consecuencia la desactivación de su actividad catalítica. Por esta razón se han propuesto materiales bimetalicos o ternarios como catalizadores basados en Pt, para la oxidación de metanol, los cuales han mejorado el desempeño catalítico [12-16]. El catalizador Pt-Ru ha sido el sistema binario más investigado y se ha reportado como la mejor opción para aumentar la actividad catalítica [4,14,17-19].

Hasta el momento el Pt-Ru posee las mejores propiedades catalíticas para la oxidación de metanol. Sin embargo los factores que influyen en su desempeño son el método de preparación, el contenido de Pt y de Ru presente en el catalizador, el material sobre el cual están soportados, el tamaño de partícula además de la concentración de metanol en el medio electrolítico. El método de preparación es el factor que afecta principalmente las propiedades físicas y químicas del catalizador. Es por eso que se requiere de un sistema catalítico que posea las características del sistema base Pt-Ru para la oxidación de metanol, pero que tenga una mejor funcionalidad catalítica. Estas características pueden ser cubiertas por el sistema novedoso Pt-Ru-Au.

Partículas metálicas de tamaño nanométrico son de gran interés en las investigaciones actuales no sólo debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, distintas que sus contrapartes en bulto [20,21], sino también por sus aplicaciones en diversas áreas tecnológicas como en microelectrónica, óptica y catálisis. Sin embargo, el control del tamaño, homogeneidad, composición y estructura de tales partículas siguen siendo unas de las metas principales para el desarrollo de la nanotecnología que actualmente es incipiente [22].

JUSTIFICACION

El presente proyecto es adecuado porque permitirá contribuir de forma directa a la investigación básica y aplicada que se encuentra realizando la comunidad científica en el área de nuevos catalizadores nanoestructurados para aplicaciones en celdas de combustible de metanol directo. Los problemas inherentes al uso de catalizadores basados en Pt para la electro-oxidación de metanol en aplicaciones de sistemas de conversión de energía pueden ser solucionados a través de la obtención de nuevos catalizadores basados en platino pero con incorporaciones de metales de transición. Aún cuando el Pt-Ru se ha presentado como el catalizador que ha mostrado la mayor funcionalidad para llevar a cabo el proceso de oxidación de metanol en celdas de combustible, este catalizador presenta una serie de problemas como lo son una baja respuesta cinética, una alta capacidad de envenenamiento y un proceso muy complicado de síntesis. Este proceso de síntesis se lleva a cabo en presencia de atmósferas peligrosas como lo es el CO (llamada técnica carbonílica), por más de 24 horas, lo que hace altamente perjudicial a la salud humana esta técnica de preparación. El sistema catalítico que se propone, Pt-Ru-Au, puede ser sintetizado de forma nanométrica, de naturaleza coloide, con características funcionales de mejor calidad que las obtenidas para el sistema Pt-Ru. El método que se propone para la síntesis de este catalizador es una técnica novedosa de reducción química de sales de metales nobles y de transición, en donde las condiciones de preparación no involucra el uso de atmósferas peligrosas, el tiempo de síntesis es de 30 minutos y la obtención de los catalizadores estables en forma de coloides (nanopartículas) permite estudiar a detalle las propiedades estructurales y nanométricas que lo componen. La caracterización y evaluación electroquímica de este catalizador en forma de coloides es factible de realizarse en una celda de combustible a partir del uso de una técnica optimizada de soporte. El grupo de investigación en donde será realizado este trabajo de investigación ha demostrado previamente la factibilidad que existe de lograr la obtención de catalizadores nanoestructurados basados en Pt, así como de su caracterización electroquímica en sistemas soportados y autoensamblados.

INFRAESTRUCTURA REQUERIDA

1. Laboratorio de síntesis y caracterización electroquímica

Potenciostato/galvanostato (Solartron, con obtención automatizada de toda información mediante sistemas computacionales, capaz de medir impedancia electroquímica y pruebas de corrosión).

Cristalería básica de laboratorio

Equipos de laboratorio.

Mufla (LINDBERG).

Balanza analítica (OHAUSE, precisión estándar).

Campanas de extracción.

2. Otras caracterizaciones

Equipo para difracción de rayos-X.

Microscopios ópticos tipo SEM, AFM, TEM y HRTM

3. Sistema de pruebas de celdas de combustible tipo PEM

FCT-2000 CCU. Con monocelda de 5 cm² o equivalente.

CALENDARIZACIÓN DE ACTIVIDADES

METODOLOGÍA

Actividad I. Revisión bibliográfica.

Se llevará a cabo una exhaustiva revisión bibliográfica que comprenda a catalizadores nanoestructurados (síntesis y caracterización) y celdas de combustible de metanol directo. Con la cual se podrá reforzar el presente trabajo ya que se podrá analizar el avance que se ha observado con el uso de las novedosas técnicas de caracterización que se emplean para el estudio y evaluación de los catalizadores.

Actividad II. Síntesis de nanopartículas ternarias de Pt-Ru-Au.

La síntesis de los electrocatalizadores nanoestructurados basados en Pt-Ru-Au se llevará a cabo mediante la técnica de reducción química a partir de las sales precursoras de platino, rutenio y oro. Un proceso de optimización y de control de las condiciones de reducción serán necesarios para obtener compuestos bimetalicos/ternarios estables para diversas composiciones de los catalizadores.

Actividad III. Soporte.

El soporte empleado en este trabajo de investigación será carbón Vulcan XC-72 (Cabot) y nanotubos de carbón de diámetros diversos. El Vulcan consiste de agregaciones de nanopartículas de carbón amorfo, con tamaños en un intervalo de 30 a 60 nm y con un área superficial de 240 m² g⁻¹. Los nanotubos de carbón serán de multicapa con diámetros externos de 2 a 6 nm. Se llevará a cabo un proceso de optimización de la técnica de soporte basado en oxidación *ex-situ* del carbón

Actividad IV. Caracterización estructural de las nanopartículas ternarias de Pt-Ru-Au.

Una vez obtenidas las nanopartículas (tamaño de partícula < 100 nm), se caracterizarán sus propiedades estructurales y electrónicas por medio de:

1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)
La microscopia electrónica de transmisión es un método ampliamente utilizado, el cual puede proporcionar información acerca del tamaño de partícula, el área superficial y la forma de los cristales metálicos.
2. TEM de alta resolución (HRTEM)
Con esta técnica se determinarán las estructuras finas, orientación, forma y composición de las nanopartículas crecidas.
3. Difracción de rayos X (XRD)
La difracción de rayos X dará información importante acerca de algunas características de los catalizadores, tales como, cristalinidad, tamaño de cristal, composición de fases.
4. Estudio de composición por medio de espectroscopia de la pérdida de energía del electrón (EELS).
5. Estudio morfológico por medio de la microscopia de fuerza atómica (AFM).

En el caso de obtener partículas con tamaño > 100 nm, se procederá a realizar las siguientes técnicas de caracterización estructural:

6. Microscopia de barrido electrónico (SEM)
La composición elemental de los catalizadores será determinada por medio de un Microscopio Electrónico de barrido (SEM). Los resultados de estos análisis nos proporcionarán la composición cualitativa y cuantitativa de los elementos que contienen las muestras.
7. Estudio de composición por medio de la espectroscopia de dispersión de electrones (EDS).

Actividad V. Caracterización electroquímica de los catalizadores soportados.

Para determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados hacia la oxidación de metanol, se realizarán las siguientes técnicas:

1. Voltametría lineal.
Con la cual se determinará la existencia del catalizador soportado.
2. Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica moderna de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción. Se realizarán las siguientes pruebas:

- Análisis redox.
 - Adsorción de CO.
 - Adsorción de CH₃OH.
3. Polarización lineal.
Por medio de esta técnica es posible determinar la cinética electroquímica y calcular los siguientes parámetros cinéticos que definen el funcionamiento de un catalizador para la reacción de oxidación de metanol:
- Densidad de corriente de intercambio i_0 .
 - Resistencia de transferencia de carga R_{ct} .
 - Fracción del coeficiente de transferencia de carga n_α .
4. Cronoamperometría
Con esta técnica se conocerá la difusión de especies en condiciones de operación de una DMFC real, calculando el parámetro:
- Difusividad D_H .
5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
Su ventaja es que establece una analogía entre circuitos eléctricos y una celda electroquímica, de esta forma es posible calcular el parámetro de resistencia de polarización (R_p). Por medio de esta técnica es posible determinar los estados de adsorción/desorción de CO sobre el ánodo de la celda de combustible.

Actividad VI. Evaluación de los catalizadores nanoestructurados basados en de Pt-Ru-Au en una DMFC experimental. Para llevar a cabo esta prueba se realizará la determinación de la I-V de una DMFC utilizando en el ánodo el catalizador desarrollado. Una vez realizada se procederá a evaluar el resultado obtenido y se retroalimentará el trabajo de tesis.

Actividad VII. Escritura de tesis.

Actividad VIII. Escritura del artículo científico con los resultados relevantes de la investigación

Actividad IX. Defensa de tesis.

Referencias:

- [1] Y. Shimazaki, Y. Kobayashi, S. Yamada, T. Mika, M. Konno, J. Colloid. 292 (2005) 122.
- [2] Z. B. Wang, G. P. Yin, Zhang, Electrochem Acta. (2006).
- [3] A.S. Aricó, P. Creti, P.L. Antonucci, J. Cho, H. Kim, Electrochim, Acta 43 (1998) 3179.
- [4] S. Wasnus, A. Küver, J. Electroanal, Chem. 461 (1999) 14.
- [5] M. Wu, D. Chen, T. Huang, Langmuir 17 (2001) 3877.
- [6] I. Srnova-Sloufova, B. Vlckva, Z. Bastl, T. L. Hasslett, Langmuir 20 (2004) 3407.
- [7] A. Henglein, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2201.
- [8] M. Wu, L. Lai, Colloid Suf. A. 204 (2004) 149.
- [9] S. K. Ghosh,
- [10] R. Parsons, T. Vandernoot, J. Electroanal. Chem. 257 (1988) 9.
- [11] C. Lamy, E. M. Belgsir, J. M. Léger, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 799.
- [12] K. L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1543
- [13] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 395.
- [14] A. Hamnett, Catal. Today 38 (1997) 445.
- [15] H. A. Gasteiger, N. Markovic. P. N. Ross, E. J. Cairnes, J. Phys. Chem. 98 (1994) 617.
- [16] B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 9997.
- [17] D. Chu, S. Gilman, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1685.
- [18] C. He, H.R. Kunz, J. M. Felton, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 970.
- [19]. H. Choi, K. W. Park, B. K. Kwon, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 973,
- [20] C. W. Hills, N. H. Mack, R. G. Nuzzo, J. Phys Chem. B, 2003, 107, 2626.
- [21] J. D. Aiken, R. G. Finke, J. Mol Catal. A Chem., 1999, 145.
- [22] J. Z. Zhang, Acc. Chem. Res., 1997, 30, 4

Calendario semestral de actividades

Etapas	Tiempo (Semestres)					
	1	2	3	4	5	6
I. Revisión bibliografica						
II. Síntesis de nanopartículas Pt-Ru-Au						
III. Soporte de los catalizadores						
IV. Caracterización estructural de las nanopartículas de Pt-Ru-Au						
1. TEM						
2. HRTEM						
3. XRD						
4. EELS						
5. AFM						
6. SEM						
7. EDS						
V. Caracterización electroquímica de los catalizadores soportados						
1. Voltametría lineal						
2. Voltametría cíclica						
3. Polarización lineal						
4. Cronoamperometría						
5. EIS						
VI. Evaluación del catalizador nanoestructurado de Pt-Ru-Au en una DMFC experimental						
VII. Escritura de tesis						
VIII. Escritura del artículo						
IX. Defensa de tesis						

COMITÉ TUTORIAL.

Director de tesis: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Apoyará con asesoría en la parte de síntesis, diseño de experimentos, caracterización electroquímica de los catalizadores y estará verificando los avances de la metodología de investigación.

Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph.

Apoyará con asesoría en la parte de evaluación de los catalizadores en celdas de combustible y en la discusión de los resultados fisicoquímicos.

Dr. Xavier Mathew.

Apoyará en la parte teórica para el análisis e interpretación en la caracterización estructural de las nanopartículas de Pt-Ru-Au mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Dr. Alberto Álvarez Gallegos.

Apoyará en la parte de caracterización electroquímica de los catalizadores soportados.

Dr. José Gonzalo González Rodríguez.

Apoyará en la parte de caracterización estructural e interpretación de resultados obtenidos mediante TEM, y en la parte de caracterización electroquímica.

Firma de Vo.Bo. de los miembros propuestos para comité tutorial.

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez (CIE-UNAM) _____

Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph (CIE-UNAM) _____

Dr. Xavier Mathew (CIE-UNAM) _____

Dr. Alberto Álvarez Gallegos (CIICAp-UAEM) _____

Dr. José Gonzalo González Rodríguez (CIICAp-UAEM) _____