

CARBÓN POROSO JERÁRQUICO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PtRu PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL Y CO.

Angélica M. Baena-Moncada, Gabriel A. Planes, Sergio Moreno, Cesar A. Barbero

Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nac. 36, Km 60(X5804BYA), Río Cuarto, Argentina. Tel: +54-358-4676111; abaenam@exa.unrc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los Carbones porosos jerárquicos (HPC) poseen una distribución porosa multimodal, estos materiales pueden ser obtenidos por combinación de diferentes moldesⁱ, después de la impregnación del precursor de carbón y solidificación del material compuesto, se requiere de un tratamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno para generar el carbón. Los precursores son polímeros orgánicos que contienen oxígeno, hidrógeno y carbón, la pirolisis involucra una pérdida de masa, y contracción del volumen. Los moldes blandos como polímeros y surfactantes son eliminados durante la carbonización; Los moldes rígidos como sílica y óxidos metálicos soportan elevadas temperaturas y pueden ser eliminados después de la pirolisis por disolución química. En el proceso se obtiene un material carbonoso que es la copia inversa del molde utilizadoⁱⁱ.

Este trabajo muestra que la contracción del carbón, alrededor del molde rígido puede dar lugar a la formación de un segundo nivel de mesoporosidad, creando un HPC. Finalmente, el HPC fue usado como soporte de nanopartículas de PtRu y se evaluó su actividad catalítica frente a la oxidación de CO y metanol

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Síntesis del HPC

En la síntesis del HPC se utilizó NP de SiO₂ (d= 400nm), las esferas fueron depositadas por sedimentación en un vial. Posteriormente se trataron a 1000°C y se impregnó con la resina (resorcinol/formaldehído). En la muestra A se eliminó el SiO₂ antes de la pirolisis y la muestra B después. La pirolisis se realizó a 850°C por 24h.

Síntesis y Caracterización electroquímica del HPC-PtRu

Se sintetizaron NP PtRu soportadas en HPC por el método del ácido fórmicoⁱⁱⁱ modificado. Los precursores metálicos se adicionaron primero, debido a que los mismos deben alcanzar el interior del poro antes que inicie la reducción, luego se agitó durante 12hs y posteriormente se adicionó el agente reductor (HCOOH pH= 12).

Las medidas electroquímicas se realizaron en 1M CH₃OH / 1M H₂SO₄ a 60°C, el área electroactiva del catalizador fue estimada del Stripping de CO, (asumiendo Q=420μC/cm²). Se utilizó como referencia el electrodo normal de

hidrogeno, como contraelectrodo Carbón de elevada area superficial. Como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo en el cual se depositó 50µl del catalizador (1ml de agua, 4mg de HPC-Pt/Ru y 15µl de nafión).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Síntesis y Caracterización electroquímica del soporte

La contracción del volumen de carbón durante la pirolisis de la resina se observa comparando una pieza antes y después de la descomposición térmica del precursor. En la figura 1 se muestra la imagen del molde rígido de NP SiO₂

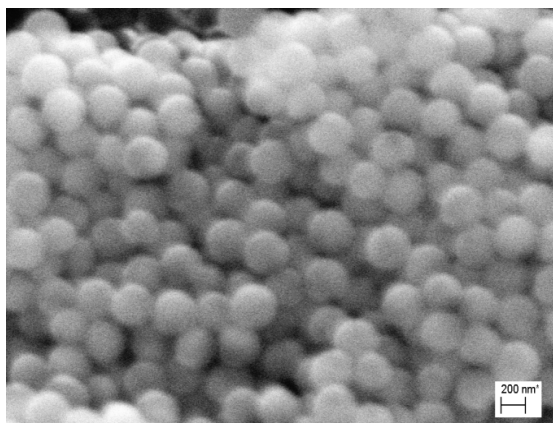


Figura 1. Imagen SEM NP SiO₂

La muestra A en la cual el SiO₂ fue eliminado antes de la pirolisis se observa en la Figura 2, las NP SiO₂, inducen la formación de macroporos. En el inserto se observa claramente que la muestra A no presenta porosidad adicional. La pirolisis en presencia del molde (muestra B) genera un material diferente, (figura 2) Se observa un esqueleto de carbón delimitado por paredes mesoporosas.

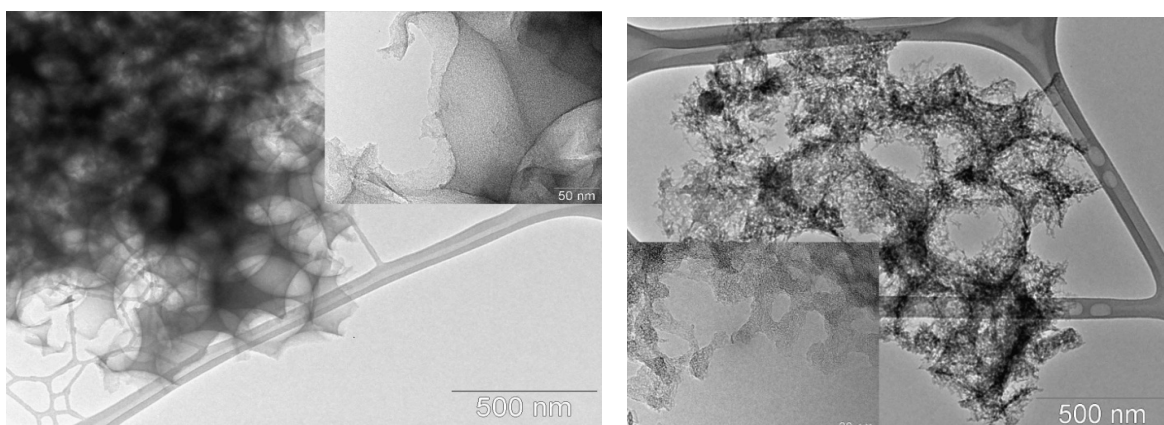


Figura 2. HR-TEM: Izquierda, Muestra A. Derecha, Muestra B. *Insertos*, Aumento de la nanoestructura de la pared del poro.

La fuerza mecánica y la simetría del SiO_2 previene que el precursor RF tenga un desplazamiento una contracción a macroescala, por lo que el único mecanismo para la relajación estructural durante la pirolisis se da sobre las paredes del poro. El factor más importante es que solo se relajan pequeños dominios de carbón. La reducción causada por la densificación del carbón resulta en una desaglomeración al azar de las nanopartículas sinterizadas generando la formación de partículas de carbón interconectadas.

La Muestra B, presenta una capacidad diferencial de 130F/g de carbón (Figura 4) y la Muestra A presenta una C_d de 30F/g.

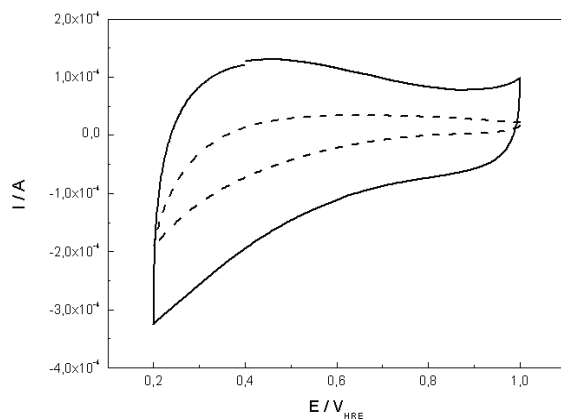


Figure 4. CVs Muestra B (línea continua), Muestra A (línea discontinua)

Impregnación de HPC con PtRu y caracterización electroquímica.

En la figura 5 se muestra una imagen del HPC-PtRu (1:1), en la que se observa nanopartículas ~ 2 nm dispersas.

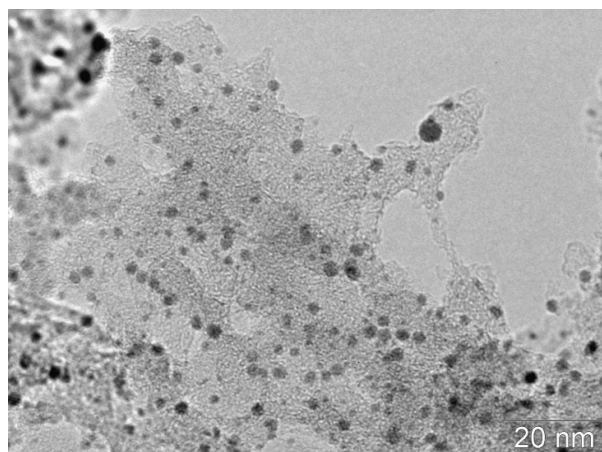


Figura 5. HRTEM HPC-Pt/Ru.

El Stripping de CO se realizó a 25°C (línea punteada) y 60°C (línea

continua). Del Stripping de CO se calculó un área electroactiva superficial de $54\text{m}^2/\text{g}$ de PtRu.

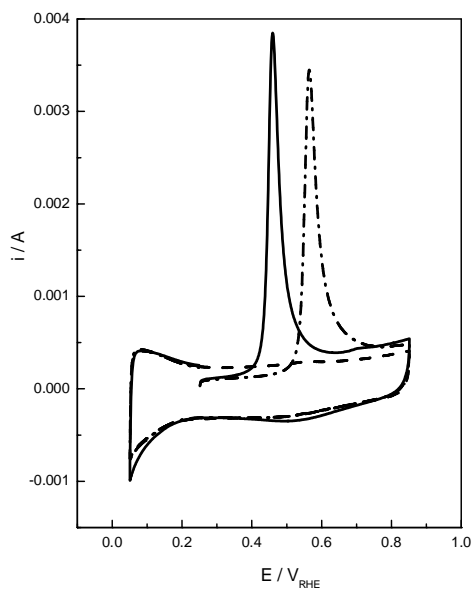


Figure 6. Stripping de CO, 25°C (línea punteada), 60 °C (línea continua). VC en electrolito limpio (línea discontinua). $E_{ad}=0.25\text{V}$, $t_{ad}= 10\text{min}$. $v = 20\text{mVs}^{-1}$

Por cronoamperometría se determinó la actividad superficial (Acm^{-2}) para la oxidación de metanol (Figura 8), a 0.55V . Se obtiene una densidad de corriente de $220\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ después de 600s y una actividad por unidad de masa de $120\ \text{Ag}^{-1}$.

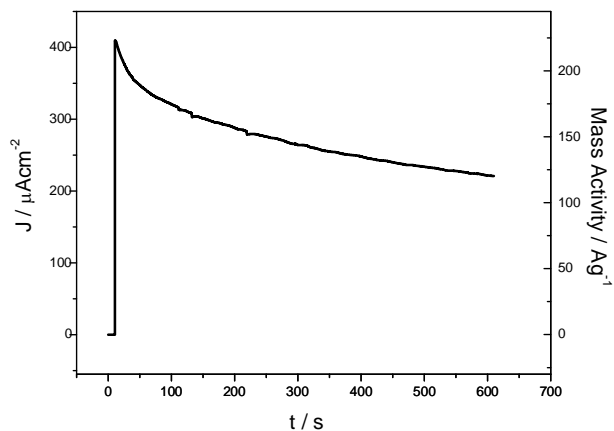


Figura 8. Cronoamperometría del HPC-PtRu a $0.55\ \text{V}_{\text{RHE}}$, $1\text{M}\ \text{CH}_3\text{OH}/1\text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, 60°C

CONCLUSIÓN

Los resultados muestran que es posible sintetizar una estructura porosa compleja partiendo de un molde rígido. Debido a que el SiO₂ no permite la contracción, mientras que los moldes blandos (o su previa eliminación) permite la contracción. Esta estrategia puede ser usada para reducir tiempo y esfuerzo en la síntesis de complejos precursores jerárquicos.

La modificación del método de impregnación del catalizador provee un medio seguro para prevenir la aglomeración en la superficie de la nanopartícula. Adicionalmente la existencia de la matriz macroporosa interconectada permite la alimentación del metanol y la expulsión de productos de reacción.

La actividad electrocatalítica en términos de densidad de corriente y en actividad por unidad de masa es elevada gracias a la presencia de una matriz de carbón altamente porosa, decorada con pequeñas NP de catalizador ($d < 3$ nm). Debido a la elevada área electroactiva, el HPC resultante podría ser utilizado en DMFCs.

REFERENCIAS

-
- ^[i] Y. Deng, C. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, C. Wang, B. Tu, D. Zhao, Chem. Mater. 19 (2007) 3271.
 - ^[ii] B. Sakintuna, Y. Yürüm, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 2893.
 - ^[iii] W. Lizcano-Valbuena, V. Paganin, E. González, Electrochim. Acta. 47 (2002) 3715