

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL ÓXIDO DE NÍQUEL NANOMETRICO CON ÁCIDO POLIACRÍLICO PARA PROTECCIÓN A LA LIXIVIACIÓN EN MEDIO ÁCIDO

Alejandro López-Ortiz, Virginia Collins-Martínez, Claudia Hernández-Escobar, Sergio Flores-Gallardo
Armando Zaragoza-Contreras

Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S. C. Miguel de Cervantes 120, Chihuahua,
Chih., México 31109

Tel: (614) 439 48 11; fax: (614) 413 88 32, E-mail: armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Resumen

Uno de los actuales retos tecnológicos de las celdas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) reside la estabilidad de materiales con propiedades electrocatalíticas que posean una actividad similar al Pt y a la vez ser químicamente estables al agresivo medio ácido presente en la PEMFC. Con la finalidad de explorar una estrategia que permita la protección de nanopartículas en medio ácido, se realizó el injertamiento de ácido poliacrílico sobre la superficie de partículas nanométricas de óxido de níquel. Esta estrategia propone proteger mediante el uso de injertos de naturaleza polimérica materiales con posibles aplicaciones electrocatalíticas para eventualmente ser incorporados a la membrana de Nafion en una PEMFC. Para dar seguimiento a los cambios químicos durante la modificación superficial se realizó espectroscopia de infrarrojo de las muestras. La evaluación de resistencia a la lixiviación se efectuó mediante el seguimiento del potencial a circuito abierto del sistema óxido de níquel/ácido poliacrílico en medio ácido. Los resultados revelaron que hubo una evidente protección contra la lixiviación de dicho sistema, producto de la incorporación de una capa de ácido poliacrílico injertado en la superficie del óxido de níquel, la cual restringió el contacto directo de las nanopartículas de óxido de níquel con la solución ácida, consecuentemente evitando su lixiviación.

1.-Introducción

Uno de los actuales retos tecnológicos de las celdas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) reside en el alto costo del electrocatalizador de platino (Pt) utilizado en este tipo de celdas. Por lo tanto, es necesario emplear metales alternos que posean una actividad similar al Pt y a la vez ser químicamente estables al agresivo medio ácido presente en la PEMFC. Recientes investigaciones se han centrado en el uso de metales de transición como sustitutos del platino, (Cobalto, Níquel y Molibdeno). Sin embargo, estos metales son fácilmente lixiviados en medio ácido. Una estrategia que se ha propuesto para proteger a estos catalizadores del proceso de lixiviación, es mediante su inclusión en una red polimérica que sirva de protección al catalizador. Tal es el caso del sistema Co-PPY-C a base de cobalto-polipirroles-carbón, el cual ha demostrado ser un sistema activo y estable al ambiente de una PEMFC [1]. El presente trabajo muestra resultados de la modificación superficial del óxido de níquel (NiO) nanométrico con ácido poliacrílico (PAA) para su protección contra la lixiviación en medio ácido.

2.-Experimentación

Materiales

Oxido de níquel con diámetro promedio de 10 nm (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc), metacriloxipropil trimetoxisilano (Z-6030 of Dow Corning), ácido acrílico (Aldrich Co.), persulfato de potasio (Aldrich Co.), ácido acético (J.T. Baker), ácido sulfúrico (J.T. Baker), aceite de silicón (Aldrich Co.), carbón (Cabot). Todos los reactivos se utilizaron como se recibieron del proveedor.

Modificación superficial del óxido de níquel

Las nanopartículas de óxido de níquel (NiO) se modificaron de la manera siguiente: 0.2 mL de metacriloxipropil trimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$ se adicionaron a 20 mL de solución acuosa de ácido acético; una vez solubilizado el silano se incorporó el NiO. El sistema se mantuvo en agitación por 1 h, para finalmente introducir la mezcla a una estufa a 100 °C hasta la completa evaporación de los volátiles.

Injertamiento de ácido poliacrílico

El injertamiento del ácido poliacrílico (PAA) sobre las nanopartículas modificadas de NiO se realizó como sigue: 0.2 g de partículas modificadas de NiO se incorporaron a una solución acuosa de ácido acrílico (AA) dentro de un reactor de vidrio; enseguida se calentó el sistema a 60 °C y se adicionó persulfato de potasio (KPS) como iniciador. La polimerización se mantuvo durante 2 h con agitación mecánica de 300 rpm.

Caracterización

El híbrido NiO/PAA, así como sus intermediarios, se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) en un espectrómetro Nicolet Magna-IR Series II. Las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) contra tiempo (t), se realizaron a temperatura ambiente utilizando una interfase electroquímica Solartron SI1287 acoplada a una PC. Cada prueba duró alrededor de 20 h.

3.-Resultados y discusión

Modificación del NiO

Para realizar una modificación química con organosilanos es necesario que el sustrato posea grupos hidroxilo en su superficie. En el presente caso el NiO presenta una estructura cristalina hidratada, lo que permitió realizar la modificación. Una vez que el organosilano se enlazó en la superficie de las nanopartículas de NiO se procedió al injertamiento de PAA vía polimerización por radicales libres. En la Fig. 1 se muestra una descripción de la estructura del híbrido. La literatura muestra una gran cantidad de reportes en los que organosilanos acrílicos han sido utilizados como agentes de acoplamiento entre nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos [2-5]

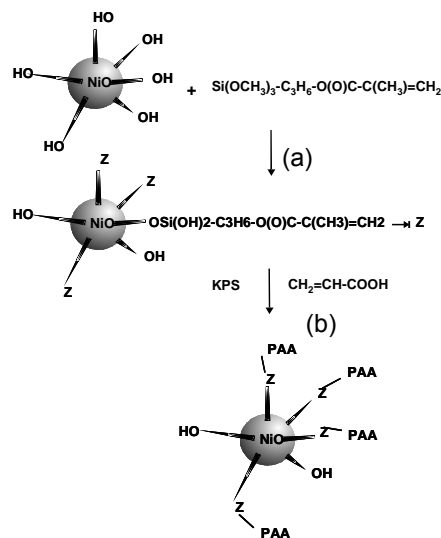


Fig. 1. Esquema de la modificación superficial de la nanopartículas de óxido de níquel. (a) silanación, (b) injertamiento de ácido poliacrílico

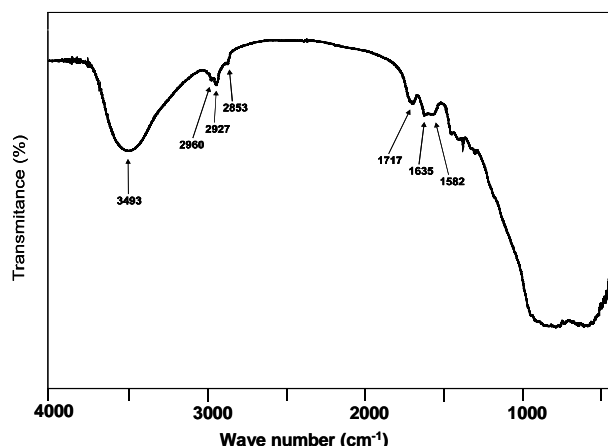


Fig. 2. Espectro de infrarrojo del óxido de níquel modificado con el organosilano

Espectroscopia de infrarrojo

La Fig. 2 muestra el espectro de infrarrojo del producto de reacción del organosilano y las nanopartículas de NiO. En 3497 cm^{-1} aparece el pico de los grupos O–H en el NiO y en el organosilano; en 2927 cm^{-1} y 2960 cm^{-1} los picos de las vibraciones de los enlaces C–H de los grupos propilo del organosilano; en 1717 cm^{-1} el pico del grupo C=O del radical metacrílico, la presencia de este pico indicó que el organosilano y el NiO reaccionaron; en 1635 cm^{-1} aparece un pico atribuido a la absorción de agua [6]. Se reporta en la literatura que la vibración del grupo N–O aparece cerca de los 400 cm^{-1} , por lo tanto, no se observa en el espectro [6,7]. La Fig. 3 muestra el espectro de FTIR del híbrido NiO/PAA. Debido a que la cantidad de PAA fue mucho mayor que la de NiO en la muestra, en esta figura se observan principalmente las señales del PAA. En 1695 cm^{-1} aparece el pico correspondiente al grupo C=O de los ácidos carboxílicos; en 2937 cm^{-1} y 1451 cm^{-1} aparecen los picos del enlace C–H del organosilano y de la cadena polimérica.

Pruebas de potencial a circuito abierto contra tiempo

La posible respuesta de la prueba de OCP contra t de un óxido metálico al exponerse en una solución ácida 0.5 M de H_2SO_4 , se muestra en la Fig. 4. En esta figura la línea sólida representa el comportamiento de un óxido metálico el cual es completamente estable en medio ácido, ya que no hay cambio en el potencial en estado estable. Se puede asumir que la concentración del óxido metálico permaneció sin cambio durante el período de la prueba en el electrodo ($dE/dt = 0$).

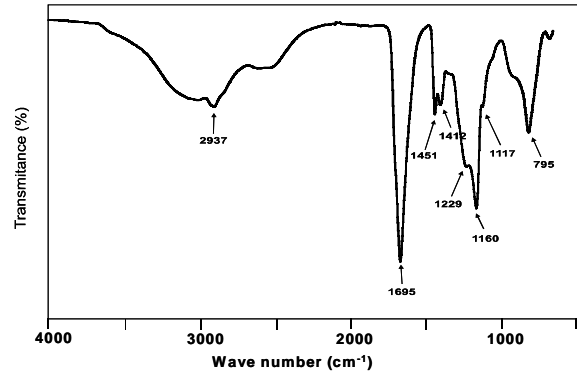


Fig. 3. Espectro de infrarrojo del híbrido óxido de níquel/ácido poliacrílico

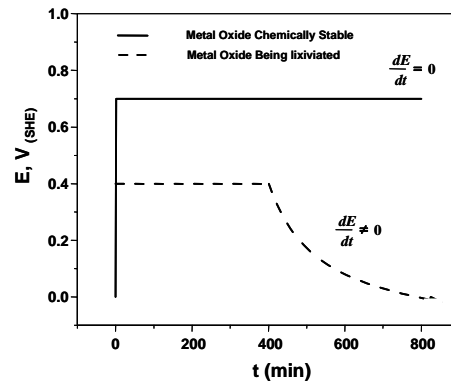


Fig. 4. Curvas teóricas de OCP (V) contra t (min) de un óxido metálico expuesto a una solución ácida. (línea continua) comportamiento estable, (línea discontinua) lixiviación.

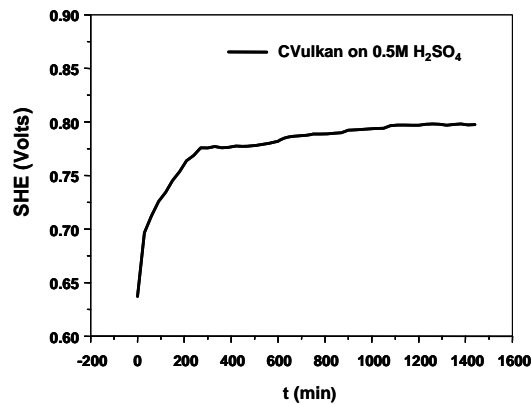


Fig. 5. Curva de OCP (V) contra t (min) mostrada por el electrodo de carbón solo

Por otro lado, cuando sí se lleva a cabo lixiviación del óxido metálico, el comportamiento sería como el mostrado por la línea discontinua en la misma Fig. 4. En ésta la caída de la pendiente en la curva

OCP contra t representa la cinética de lixiviación del óxido metálico ($dE/dt \neq 0$), donde la concentración del óxido metálico dentro del electrodo reduce progresivamente con el tiempo.

La primera prueba tuvo como objetivo determinar el comportamiento del electrodo de carbón solo ante el medio ácido. La Fig. 5 muestra la respuesta del electrodo de carbón luego de 20 h de exposición en la solución ácida. Como se observa, el carbón presentó un valor de potencial de 0.78 V; de acuerdo a esto se puede interpretar que el primer aumento de potencial se debió al transporte de iones de SO_4^{2-} hacia el interior del electrodo de carbón. De esta manera, el potencial final después de 20 h indicó que el electrodo se encontraba saturado con la solución de electrolito y no ocurrió transporte iónico importante.

La Fig. 6 muestra la curva de OCP contra t del NiO sin modificación. Como se observa, la curva mostró un incremento inicial del potencial hasta un valor de 0.97 V luego de 4 min; posteriormente presentó una reducción progresiva y al cabo de 20 h se llegó a un valor de potencial estable de 0.806 V. Este valor fue comparable al obtenido por el electrodo de carbón solo (0.78 V); esto indicó que el puro contacto del NiO con el medio ácido condujo a la producción progresiva de sulfato de níquel (ec. 1) y por tanto, a la disolución del NiO en el electrolito (lixiviación). Esta prueba hizo evidente la extrema vulnerabilidad del NiO hacia un medio ácido.

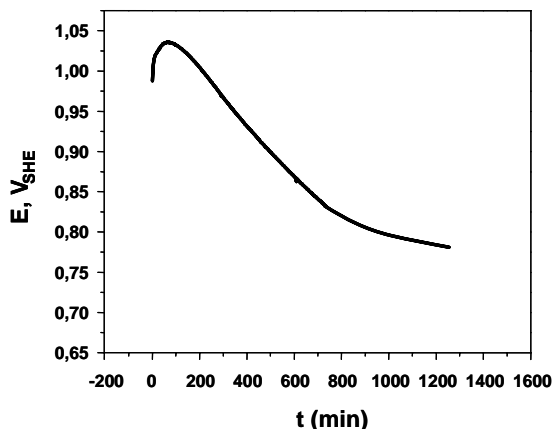


Fig. 6. Curva de OCP (V) contra t (min) del electrodo elaborado con nanopartículas de óxido de níquel sin tratamiento superficial. La caída progresiva del potencial indica lixiviación del óxido de níquel en el medio ácido

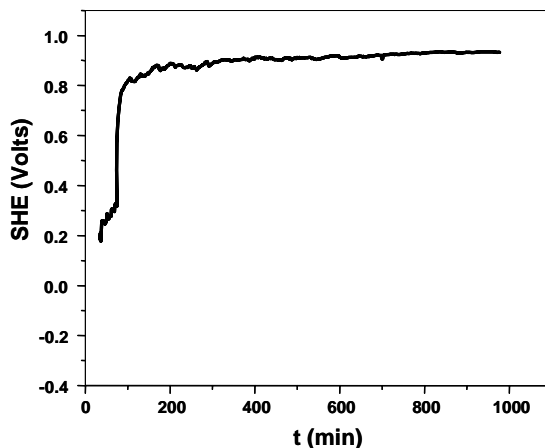


Fig. 7. Curva de OCP (V) contra t (min) del electrodo elaborado con nanopartículas de óxido de níquel modificadas. Se observa un comportamiento casi sin variación. Dicha estabilidad está relacionada con la resistencia del óxido de níquel a la lixiviación en el medio ácido

La Fig. 7 muestra la curva de OCP contra tiempo para el electrodo preparado con nanopartículas modificadas de NiO. En esta gráfica se observa que el potencial permaneció casi constante una vez que alcanzó un valor de 0.87 V. Este comportamiento manifestó la resistencia del híbrido, NiO/PAA, hacia la lixiviación después de 20 h de exposición. Se cree que la formación de una capa continua de PAA, enlazada tanto química como físicamente, sobre las partículas de NiO favoreció dicha resistencia. Aparentemente la película formó algún tipo de barrera química contra la solución ácida, que restringió el contacto directo con el NiO. En consecuencia, las nanopartículas quedaron aisladas del medio agresivo restringiendo la lixiviación.

4.-Conclusiones

A través del injertamiento de ácido poliacrílico sobre la superficie de nanopartículas de óxido de níquel fue posible reducir considerablemente la lixiviación de este óxido metálico en un medio ácido. Tal resistencia se atribuyó a la formación de una capa de ácido poliacrílico enlazado química o físicamente sobre la superficie de las nanopartículas de óxido de níquel.

5.-Referencias

- ¹R. Bashyam, P. Zelenay. Nature 2006; 443, 63
- ²S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen. Progress in Organic Coating 2002; 45: 33-42
- ³B. Erdem, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser. J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem 2000; 38: 4419-4430
- ⁴E. Bourgeat-Lami, Ph. Espiard, A. Guyot. Polymer 1995; 23: 4385-4339
- ⁵B.J. Ash, D.F. Rogers, C.J. Wiegand, L.S. Schadler, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz, Polymer Composites 2002; 23(6): 1014-1025
- ⁶P.S. Patil, L.D. Kadam, Appl. Surf. Sci. 2002; 199: 211-221

⁷X-M. Liu, X-G. Zhang, S-Y. Fu, Mat. Res. Bull 2006; 41: 620-627