

ESTUDIO DEL EFECTO PROMOTOR DEL Sn EN ELECTROCATALIZADORES DE Pt/NT EMPLEADOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

Azcoaga Chort, M. Florencia^B; Rodríguez, Virginia^A; Veizaga, Natalia^A

^AInstituto Nacional de Catálisis y Petroquímica INCAPE- UNL- CONICET

^BFacultad de Ingeniería Química FIQ - UNL

Área: Ingeniería

Sub-Área: Otras ingenierías y tecnologías

Grupo: X

Palabras clave: Electrocatalizadores de PtSn/NT, DMFC, Método del Poliol.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible alimentadas con alcohol directo que operan a baja temperatura son extremadamente atractivas como fuente de energía para el transporte y aplicaciones portátiles. El metanol es un combustible promisorio porque es un alcohol que se oxida fácilmente y se han desarrollado celdas de combustible de metanol directo (DMFC) para el mercado de energía portátil (Dillon, Srinivasan, Aricò y Antonucci, 2004).

Los catalizadores de Pt puro no son eficientes para la oxidación de metanol, porque el Pt es rápidamente envenenado por las especies CO producidas como intermediarios de oxidación. Por esta razón, se ha estudiado la modificación de los electrodos de Pt con otros metales como por ejemplo Ru, Sn, Mo, Sb y Cr (Lim, Lee y Lee, 2008). Con el fin de lograr una máxima tolerancia de los catalizadores de Pt al envenenamiento por CO, es importante que el segundo metal se encuentre en íntimo contacto con el Pt. Seleccionando como segundo metal al Sn, se han investigado nanocompuestos de PtSn/C, preparados mediante diferentes métodos de deposición electroquímica o química para emplearse como catalizadores anódicos para la electrooxidación de metanol y otras moléculas pequeñas de combustible (Beyhan, Coutanceau, Léger, Napporn y Kadirgan, 2013; Veizaga et al., 2015), obteniéndose diferentes resultados.

Objetivos

En este trabajo se prepararon nanopartículas de Pt soportadas sobre nanotubos de carbón de pared múltiple con el agregado de Sn como promotor mediante el método del poliol con el objetivo de ser evaluadas en la reacción de oxidación de metanol.

METODOLOGÍA

Como soporte carbonoso se utilizaron nanotubos de carbón de pared múltiple (NT) purificados provistos por Sunnano. Los precursores metálicos fueron $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como agente reductor se utilizó etilenglicol. Se seleccionaron dos relaciones atómicas Pt:Sn iguales a 3:1 y 5:1 (4.06 % p/p y 2.43 % p/p de Sn, respectivamente), con una carga nominal de Pt de 20 % p/p.

Para el método del poliol (EG), los NT se dispersaron en una solución de agua:etilenglicol (25:75 %v/v) y se ultrasonicaron durante 30 min. Luego, se agregaron

las cantidades necesarias de precursores de Pt y Sn. La mezcla se mantuvo en condiciones de reflujo durante 2 h. Finalmente, se filtró, lavó con agua destilada y secó a 70 °C durante 2 h. A modo de comparación, se preparó un catalizador monometálico de Pt/NT empleando el mismo método antes descrito.

CARACTERIZACIÓN

Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas:

-Reducción a temperatura programada (RTP). Luego de la deposición de los metales, los catalizadores se redujeron empleando una mezcla reductora (10 mL min⁻¹ de H₂ (5 %v/v)-N₂) en un reactor de flujo. Las muestras se calentaron a una velocidad de 6 °C min⁻¹ desde 25 a 800 °C. La salida del reactor se hizo pasar a través de un detector TCD con el fin de obtener la señal de RTP.

-Quimisorción de H₂. Las medidas se realizaron en un equipo volumétrico a temperatura ambiente. A la muestra se le realizó vacío durante 1 h (10⁻⁴ Torr). Las isothermas de adsorción de H₂ se realizaron entre 25 y 100 Torr. Las isothermas fueron lineales en el intervalo de presiones utilizadas y la capacidad de quimisorción de H₂ se calculó mediante la extrapolación de las isothermas a presión cero.

-Reacción test de la fase metálica. La hidrogenación de benceno (HBz) se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo diferencial a 110 °C. Se utilizó una relación molar de H₂/Bz de 26 y un flujo volumétrico de 600 mL min⁻¹. Los productos de reacción se analizaron utilizando un sistema cromatográfico de gases.

-Mediciones electroquímicas. Se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato (TEQ-02) y una celda con 3 electrodos a 30 °C. En el electrodo de trabajo se depositó una fina capa de una tinta preparada a partir de los catalizadores impregnados en Nafion®. El contraelectrodo empleado fue un hilo de Pt y el electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl.

-Voltametría cíclica (VC). La evaluación de la actividad electroquímica hacia la oxidación de metanol se llevó a cabo en una solución 0.5M H₂SO₄ + 1M CH₃OH. Se varió el potencial en el rango -200 a 1200 mV (vs Ag/AgCl) con una velocidad de 25 mV s⁻¹.

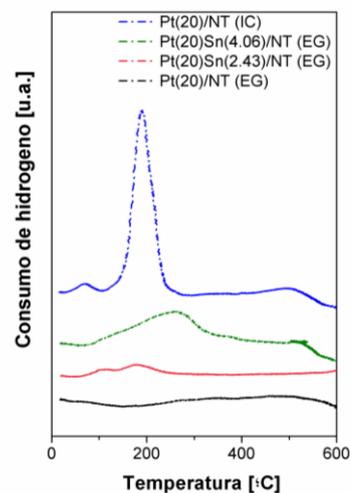
-Stripping de CO. Se burbujeó CO en la solución electrolítica 0.5M H₂SO₄. Durante el proceso de adsorción de CO (60 min) se mantuvo el potencial de la celda constante en un valor de 200 mV (vs Ag/AgCl).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los perfiles de RTP de los catalizadores de Pt y PtSn/NT preparados por el método del poliol. A modo de comparación, se presenta el perfil del catalizador de Pt/NT preparado mediante impregnación convencional (IC). Se observa que los RTP de los catalizadores preparados mediante EG presentan pequeños picos de reducción en la zona donde el Pt se reduce en los catalizadores preparados mediante IC, es decir entre 200 y 230 °C. Este hecho indicaría que la mayor porción de Pt se encuentra en estado metálico en los catalizadores preparados por reducción en fase líquida.

Figura 1. Perfiles de RTP de catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT preparados mediante método del poliol.

La capacidad quimisortiva de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT se presenta en la Tabla 1. Los catalizadores bimetalicos mostraron valores de quimisorción superiores al del



monometálico independientemente del contenido de Sn.

La Tabla 1 también muestra los resultados de las energías de activación en la hidrogenación de benceno para los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre NT. Los valores de E_{aBz} para los catalizadores bimetálicos preparados por los métodos de EG son mayores que los correspondientes a los monometálicos. De esta forma, podría inferirse la existencia de efectos electrónicos en estos catalizadores.

Tabla 1. Valores de quimisorción de hidrógeno (H) y energía de activación en la HBz (E_{aBz}) para los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT.

Catalizador	H [$\mu\text{mol H}_2 \text{ g cat}^{-1}$]	E_{aBz} [Kcal mol ⁻¹]
Pt(20)/NT (EG)	308	7.88
Pt(20)Sn(2.43)/NT (EG)	311	10.53
Pt(20)Sn(4.06)/NT (EG)	318	11.43

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT mediante la técnica de voltametría cíclica para la reacción de electrooxidación de metanol (Figura 2). Comparando las características de los voltagramas cíclicos que se observan en la Figura 2 y se presentan en la Tabla 2, la adición de Sn al Pt conduce a una mejora sustancial en la actividad catalítica para la electrooxidación de metanol. Las intensidades de corriente de los picos son mayores para los catalizadores de PtSn/NT comparados con los Pt/NT correspondientes preparados mediante EG, sugiriendo que la adición de Sn al Pt puede mejorar significativamente la velocidad de reacción. La intensidad de corriente del catalizador de Pt(20)Sn(4.06)/NT (EG) es la mejor de todos los catalizadores preparados. La corriente del pico anódico para este catalizador ocurre a 729 mV (vs Ag/AgCl) y alcanza un valor de 12.44 mA cm⁻² durante el barrido positivo. **Figura 2.** Voltagramas cíclicos de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT preparados mediante método del poliol.

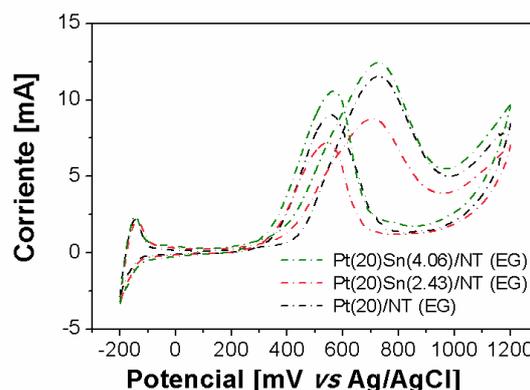


Tabla 2. Valores de pico de oxidación anódico (E_a), intensidad de corriente anódica (I_a) y Valores de potencial de inicio de oxidación de CO ($E_{CO,Onset}$) y área electroquímica (AE) de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT.

Catalizador	E_a [mV vsAg/AgCl]	I_a [mA]	$E_{CO,Onset}$ [mV]	AE [m ² g Pt ⁻¹]
Pt(20)/NT (EG)	729	11.49	365	29.39
Pt(20)Sn(2.43)/NT (EG)	706	8.76	132	31.03
Pt(20)Sn(4.06)/NT (EG)	727	12.44	119	40.96

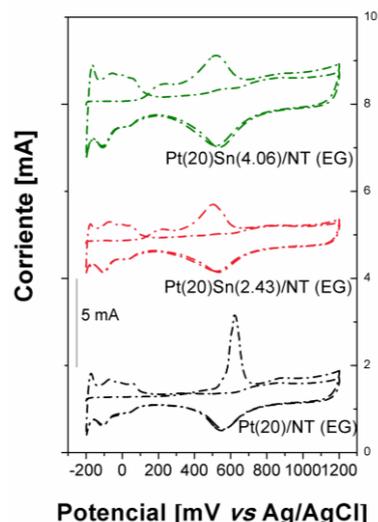
La Figura 3 muestra los voltagramas cíclicos de stripping de CO correspondientes a los catalizadores mono y bimetálicos y la Tabla 3 presenta los valores de potencial de inicio de oxidación de CO y de las áreas electroquímicas calculadas a partir de la Figura 3.

En el caso del catalizador monometálico, el potencial de inicio de oxidación de CO se encuentran a 365 mV (vs Ag/AgCl) para Pt/NT (EG), mientras que los bimetalicos están desplazados a menores valores (132 y 119 mV vs Ag/AgCl, respectivamente). Se observa un claro efecto promotor del Sn, que desplaza al pico de oxidación de CO a menores potenciales. Este efecto es más evidente con el aumento del contenido de Sn.

Figura 3. Voltagramas cíclicos de stripping de CO de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT preparados mediante método del poliol.

La oxidación temprana de los CO_{ads} en los electrodos que contienen Sn, comparado con el monometálico de Pt, podría explicarse por la habilidad del Sn de adsorber OH a potenciales más negativos que el Pt y por las reacciones de las especies CO_{ads} sobre los sitios de Pt (mecanismo bifuncional) o por la modificación de las bandas electrónicas d del Pt.

A partir de los resultados de área electroquímica de la Tabla 3, se puede inferir que, los catalizadores PtSn/NT (EG) presentan mayores valores de AE que el monometálico correspondiente.



CONCLUSIONES

Se empleó el método del poliol para preparar nanopartículas de PtSn soportadas sobre nanotubos de carbón de pared múltiple.

Los resultados de voltametría cíclica y stripping de CO revelan que la adición de Sn al Pt mejora la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de metanol comparada con el catalizador de Pt/NT correspondiente, obteniéndose mejores resultados al incrementar el contenido de Sn.

La mejor performance para la electrooxidación de metanol se obtuvo con el catalizador de Pt(20)Sn(4.06)/NT (EG).

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Dillon, R., Srinivasan, S., Aricò, A. S., y Antonucci, V. (2004). International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, 127(1), 112-126.

Lim, D.-H., Lee, W.-D., y Lee, H.-I. (2008). Highly dispersed and nano-sized Pt-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Catalysis Surveys from Asia*, 12(4), 310-325.

Veizaga, N.S., Rodriguez, V.I., Rocha, T.A., Bruno, M., Scelza, O.A., de Miguel, S.R, y Gonzalez, E.R., (2015). Promoting effect of tin in platinum electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC). *Journal of the Electrochemical Society*, 162(3), F243-F249.

Beyhan, S., Coutanceau, C., Léger, J.-M., Napporn, T. W., y Kadirgan, F. (2013). Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönemann method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(16), 6830-6841.