

Estudio del Comportamiento de Aleaciones Pt-Sn/C para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE): Efecto de las Condiciones de Síntesis en su Actividad Catalítica.

D. González-Quijano¹, W. J. Pech-Rodríguez¹, J.I. Escalante-García¹, G. Vargas-Gutiérrez¹, F.J. Rodríguez-Varela^{1,*}

¹CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo

Av. Industrial Metalurgica 1062. Ramos Arizpe, Coahuila, México C.P. 25900

*Tel: (844) 438-9600 ext 8526, mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presenta un estudio de los efectos que tienen las modificaciones de las condiciones de síntesis en la estructura, composición química y actividad electroquímica de las aleaciones de Pt-Sn/C para la ROE. Se efectuó la síntesis de aleaciones de Pt-Sn/C por el método de poliol con una relación estequiométrica Pt:Sn de 1:1 (%P). Durante el proceso de obtención de materiales se varió el porcentaje de agua contenida en la solución, la temperatura y el tiempo aplicación de calor. Se obtuvieron once nanomateriales, que se caracterizaron por XRD, EDS y voltamperometría cíclica. Por XRD, se determinaron a través de cálculos con la ecuación de Scherrer tamaños de partícula en el intervalo de 2-4 nm, con un grado de aleación entre 19-36%. En las muestras sintetizadas con 50% de agua (%v) en la solución se observó por XRD la aparición de reflexiones atribuidas al SnOx. Por análisis de EDS se confirmó el incremento en la cantidad de óxidos presentes en algunas muestras, en comparación con materiales sintetizados en presencia de menores volúmenes de agua. En las pruebas de actividad electroquímica se observó una mayor actividad másica de las muestras M4 (50% H₂O) y M6 (5% H₂O) con respecto a un material Pt/C (M0) al evaluar el potencial de inicio de la ROE, con valores de 330, 397 y 432 mV, para M4, M6 y M0 respectivamente.

1. Introducción

Una celda de combustible tipo PEM, es un dispositivo que genera energía eléctrica a partir de la reacción química entre un combustible y el oxígeno, pudiendo ser este último obtenido del aire. De forma general, las celdas están integradas por tres elementos básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. En el ánodo se produce la reacción de oxidación (RO) del combustible, generando electrones y protones. Los protones formados se difunden hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones siguen un circuito externo. En el cátodo, la reacción de reducción del oxígeno (RRO) tiene lugar por una combinación entre el oxígeno con los electrones y protones producidos en el ánodo. El electrolito es el medio de transporte de los protones de un electrodo al otro y sirve de separador entre los reactivos anódicos y catódicos [1].

El proceso anterior resulta más eficiente cuando se emplean materiales que aceleren las distintas reacciones que ocurren en el dispositivo, por lo que se ha investigado gran cantidad de materiales hasta encontrar al más activo. Uno de los catalizadores más empleados es el platino, ya que ha jugado un papel muy importante para el desarrollo de las celdas de combustible tipo PEM, y es empleado para acelerar la RRO y la RO de los distintos combustibles empleados como el hidrógeno, metanol y más recientemente, etanol y etilenglicol. Este metal es particularmente eficiente para romper los enlaces del oxígeno, también posee un punto de fusión alto [2], puede ser reciclado, y ha demostrado ser el catalizador más activo para oxidar el hidrógeno en ánodos de celdas de combustible [3]. Actualmente, las celdas PEM más estudiadas y desarrolladas son las que emplean H_2 como combustible. Sin embargo, las celdas de alcohol directo (DAFC) también han encontrado aplicación en vehículos eléctricos o dispositivos electrónicos portátiles.

Los catalizadores de Pt-solo tienen alto desempeño en la reacción de electro-oxidación del H_2 , la cual es más rápida con respecto a combustibles compuestos (alcoholes, hidrocarburos, etc.). Debido a que contienen carbono en su estructura molecular, la reacción de electro-oxidación de alcoholes es más compleja que la del H_2 , y se lleva a cabo en varios pasos formando durante la reacción CO e intermediarios tales como el ácido acetaldehído y ácido acético (caso del etanol) antes de obtener CO_2 . Estos intermediarios y las impurezas que pudiera contener el combustible, como el azufre, se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador bloqueando así los sitios activos. Es por ello que para estas reacciones, se han desarrollado sistemas de catalizadores plurimetálicos con gran actividad catalítica y excelente tolerancia a la presencia de intermediarios que se forman durante la reacción de oxidación a CO_2 [4]. El alto desempeño mostrado por catalizadores Pt-M/C ha sido atribuido a dos teorías: i) el mecanismo bifuncional y ii) el efecto de ligando [5].

Sin embargo, ha sido necesario invertir varios años de estudio y desarrollo en mejorar y producir nuevos métodos para sintetizar estos materiales. Por ello, en este trabajo se presenta un estudio de los efectos que tienen las

modificaciones de las condiciones de síntesis en la estructura, composición química y actividad electroquímica de las aleaciones de Pt-Sn/C para la ROE. Se efectuó la síntesis de aleaciones empleando el método de poliol con una relación estequiométrica de Pt:Sn de 1:1 (%P, Pt:Sn). Durante el proceso de obtención de materiales se varió el porcentaje de agua contenida en la solución, la temperatura y el tiempo aplicación de calor. Los materiales se caracterizaron por técnicas de difracción de rayos-X (XRD), composición química (EDS) y voltamperometría cíclica (VC).

2. Sección Experimental

2.1. Reactivos

Los precursores empleados para la síntesis para el caso del Pt se empleó ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como solvente y agente reductor se usó etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y Vulcan XC-72 como soporte de las nanopartículas. Las pruebas electroquímicas se efectuaron empleando un electrodo de carbón vítreo de 0.196 cm^2 .

2.2. Síntesis de materiales

En la figura 1 se presenta un esquema del método de poliol empleado en este trabajo, con las variaciones mostradas en la tabla 1. En el primer paso se pesó debidamente las sales precursoras y el soporte (Vulcan XC-72) para obtener la relación deseada.

Posteriormente se dispersó cada sal y el Vulcan XC-72 en etilenglicol por separado durante 30 minutos con ayuda de un baño ultrasónico. Una vez concluida la sonificación se procedió a mezclar las sales en la solución conteniendo el Vulcan en etilenglicol y se dejó en agitación por 2 horas, y posteriormente se ajustó el pH a 12 añadiendo NaOH a 1 M a la solución. Enseguida, se procedió a calentar la mezcla hasta por 20 horas en reflujo. Al término de este tiempo se ajustó nuevamente el pH a 2 agregando H_2SO_4 a 1M. Como paso final se procedió a filtrar, secar y pesar el material obtenido.

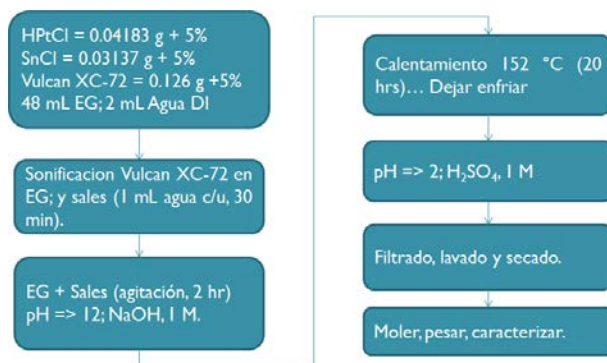


Figura 1.- Método de síntesis por poliol

Con este método se obtuvieron once materiales, modificando algunas variables como temperatura, cantidad de agua en el reactor y la cantidad de sales precursoras, para evaluar su efecto en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de las aleaciones Pt-Sn/C (ver las condiciones de síntesis de las muestras M1, M2, M3, M4, M4 (3:1), M5, M6, M6-2 en la Tabla 1). Además, se sinterizaron aleaciones Pt-Sn/C por el método de poliol asistido por microondas (MW) y dos más por el método de reducción en borohidruro de sodio (una aleación Pt-Sn/C y una nanoestructura tipo core-shell Sn@Pt/C).

Tabla 1.- Listado de variables modificadas para cada método de síntesis.

No	Catalizador	Muestra	Método	Agua en solución (%v)	T (°C)	Tiempo	pH
1	Pt/C	M0	Poliol	10	130	3 hrs	=>12 => 2
2	Pt-Sn/C	M1	Poliol	0	130	3 hrs	=>12 => 2
3	Pt-Sn/C	M2	Poliol	40	140 => 80	3 hrs	=>12 => 2
4	Pt-Sn/C	M3	Poliol	50	105 => 80	3 hrs	=>12 => 2
5	Pt-Sn/C	M4	Poliol	50	105	3 hrs	=>12 => 2
6	Pt-Sn/C	M4(3:1)	Poliol	50	105	3 hrs	=>12 => 2
7	Pt-Sn/C	M5	Poliol	6	147	21 hrs	=>12 => 2
8	Pt-Sn/C	M6	Poliol	4	155	21 hrs	=>12 => 2
9	Pt-Sn/C	M6-2	Poliol	2	156	21 hrs	=>12 => 2
10	Pt-Sn/C	MW	Poliol-MW	50	N/A	15 min	=>12 => 2
11	Pt-Sn/C	B1	NaBH ₄	90	N/A	N/A	N/A
12	Pt-Sn/C	B2@	NaBH ₄	90	N/A	N/A	N/A

En el caso de las síntesis asistidas por microondas, fue necesario adecuar un microondas doméstico (ver artículo Modificación de Microondas Domestico para Asistir la Síntesis de Materiales Nanoestructurados para Sistemas Electroquímicos presentado en estas memorias).

2.3. Caracterización por XRD

Las características estructurales de los nanomateriales fueron caracterizados por XRD, usando una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), el barrido de 2θ se efectuó entre 10 y 100° . Y empleando la ecuación de Scherrer y la ley de Vegard en la reflexión del plano (220) con $2\theta = 65.35^\circ$, se calculó el tamaño de partícula y el grado de aleación.

2.4. Caracterización por EDS

Para caracterizar los nanomateriales por EDS, fue necesario la preparación de tintas catalíticas, para lo cual se utilizó 10 mg de catalizador Pt/C o Pt-Sn/C y se dispersó en 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) conteniendo $0.5 \mu\text{l}$ de Nafion® líquido en un baño ultrasónico por 30 minutos. Posteriormente, se depositó $10 \mu\text{l}$ de tinta sobre el carbón vítreo, y se dejó secar por 30 minutos. Posteriormente se colocó en el Microscopio Electrónico de Barrido, y se analizaron 3 micro áreas para conocer la composición química de los nanomateriales sintetizados que nominalmente se esperaba una relación Metal:C de 20:80 (%P), y en el caso de las aleaciones una relación Pt:Sn de 50:50 (%P) de los metales.

2.5. Caracterización electroquímica.

Para la caracterización electroquímica de los nanomateriales, se empleó la tinta preparada como se describió en la sección de EDS, depositando $10 \mu\text{l}$ de sobre el carbón vítreo, el cual se empleará como electrodo de trabajo en el montaje electroquímico. El cual se compone de un potenciostato (VoltaLab PGZ 301), un reactor con capacidad para 125 ml , un electrodo de referencia de Ag/AgCl , un contra electrodo de Pt y, la alimentación de N_2 .

En el reactor antes mencionado se añade 70 ml de H_2SO_4 a 0.5 M y se burbujea con N_2 por 10 minutos para asegurar una atmosfera inerte. Enseguida se realiza una VC por 40 ciclos con una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y un potencial de inicio de -175 mV hasta un valor de 975 mV vs Ag/AgCl . Sin embargo, los resultados se reportan con respecto al Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE). Posteriormente, se efectúa nuevamente la VC a los mismos potenciales, pero con una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, siendo el resultado presentado en este trabajo.

Para obtener las curvas de polarización de la ROE, se añade al electrolito 10 ml de H_2SO_4 con la cantidad adecuada de etanol, para obtener una solución final de H_2SO_4 a 0.5M + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 1M . Al igual que en prueba anterior, se realizan mediciones entre -175 mV hasta un valor de 975 mV a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. Resultados y discusión

Los resultados del análisis de XRD de los nanomateriales Pt/C (M0) y Pt-Sn/C (M1, M4 y M6) se presentan en la figura 2. En el patrón de difracción correspondiente a M0, se observa la reflexión del plano (002) del grafito en $2\theta = 26.59^\circ$, esto es debido a la presencia del Vulcan. Igualmente, se pueden observar los picos correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) del Pt fcc a $2\theta = 39.76, 46.23, 65.35, 81.25$, respectivamente.

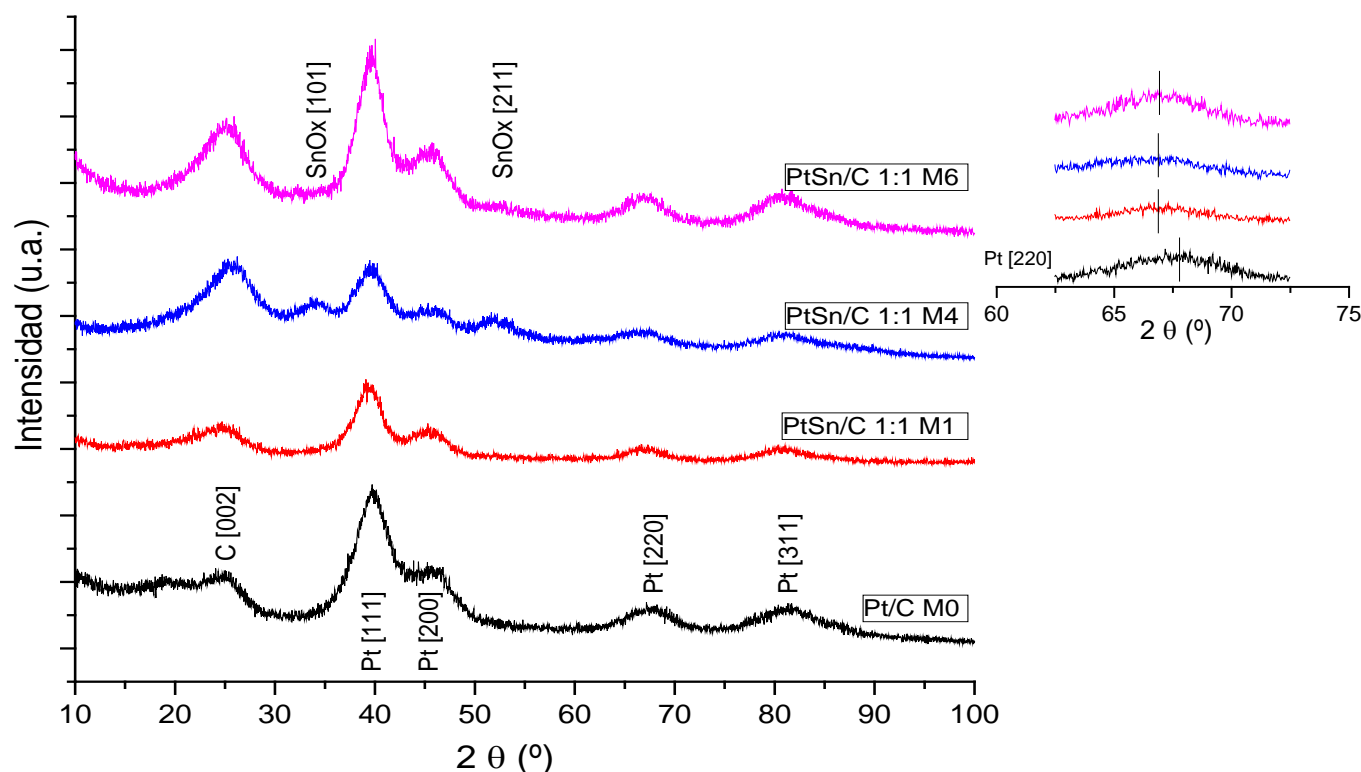


Figura 2.- XRD de Pt/C (M0) y aleaciones Pt-Sn/C (M1, M4 y M6).

El material marcado como M1 (0 %v de agua) no presenta formación visible de óxidos. No así para el caso de M4, en cuyo difractograma se observa la presencia de SnO_x en las reflexiones $2\theta=33.8$ (101) y 51.3 (211) [6]. Por otro lado, M6 tampoco presenta la presencia de óxidos en el cual se empleó 4 % de agua (%v). Lo anterior nos indica que existe un efecto atribuible al agua contenida en la solución durante el proceso de síntesis, y tiene una influencia importante en la formación de óxidos metálicos.

En la gráfica insertada en la figura 2, se presenta una ampliación de los picos (220). En donde es posible observar un corrimiento de las reflexiones de los nanomateriales bimetalicos con respecto al Pt/C. Esto es debido a la presencia

del elemento de aleación que modifica el parámetro de red del Pt e indica la existencia de un cierto grado de aleación [8, 9]. Los tamaños promedio de partícula calculado se encuentra entre los rangos de tamaño promedio entre 2.1 y 4 nm (M0 y M2, respectivamente), lo que demuestra que el método empleado es efectivo para controlar el crecimiento de tamaño de las nanoestructuras. Y el grado de aleación se encontró entre 19 y 36%.

Los resultados de XRD y EDS se en listan en la Tabla 2. En el caso de los resultados de composición química se aprecia que los materiales tienen valores muy aproximados a los nominales. Por ejemplo, la M0 tiene una relación en peso Pt:C de 19.51:80.48. Es claro que se tiene una variación muy importante en este parámetro. Las muestras M3 y M4 son las que tienen mayor aproximación al valor nominal de 50:50, al presentar relaciones Pt:Sn de 50.9:49.1 y 52.7:47.3, respectivamente. La muestra M6 tiene una relación Pt:Sn de 66.93:33.06. Por otro lado, la M1 y M2 presentan relaciones muy altas de 87.3:12.7 y 83.5:16.5. Es decir, en las aleaciones se tienen una menor cantidad de Pt que en el caso del Pt/C (M0), pero se tiene que controlar la formación de una aleación con una relación Pt:Sn de acuerdo a los estimados teóricamente. Se considera que las variaciones en la relación Pt:Sn son debidas a la cantidad de agua presente durante la síntesis. Estas características deben incidir en la actividad másica de los catalizadores. En el caso de la muestra M4, el análisis confirmó el incremento en la cantidad de óxidos, en comparación con materiales sintetizados con menores volúmenes de agua M1 y M4.

Tabla 2.- Valores del tamaños de cristalita calculados por XRD y análisis EDS de los catalizadores.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	Relación nominal Metal:C (%p)	Relación Pt:C obtenida (%p)	Relación nominal Pt:Sn (%p)	Relación Pt:Sn obtenida (%p)
M0	2.10	20:80	18.7:81.2	-	-
M1	2.25	20:80	17.5:82.5	50:50	87.3:12.7
M2	4.04	20:80	18.7:81.3	50:50	83.5:16.5
M3	3.08	20:80	16.9:83.1	50:50	50.9:49.1
M4	2.25	20:80	19.1:80.9	50:50	52.7:47.3
M5	2.39	20:80	21.9:78.1	50:50	64.1:35.9
M6	2.35	20:80	23.9:76.1	50:50	66.9:33.1
M6-2	2.67	20:80	21.6:78.4	50:50	81.6:18.4

En la figura 3, se muestran las VC de las muestras M0, M2, M4 y M6. Evaluando la región de desorción del hidrógeno (H_{des}), la muestra M6 (Pt-Sn/C, 4 %v de H_2O) tiene un comportamiento y un área similar a la M0 (Pt/C), mientras que M4 (Pt-Sn/C, 50 %v de H_2O) presenta un área menor. La muestra con menor área es M2 (Pt-Sn/C, 40 %v de H_2O). Es decir hay una mayor actividad másica en las muestras M4 y M6 con respecto a M0, al evaluar el potencial de inicio de la ROE, con valores de 330, 397 y 432 mV, para M4, M6 y M0 respectivamente.

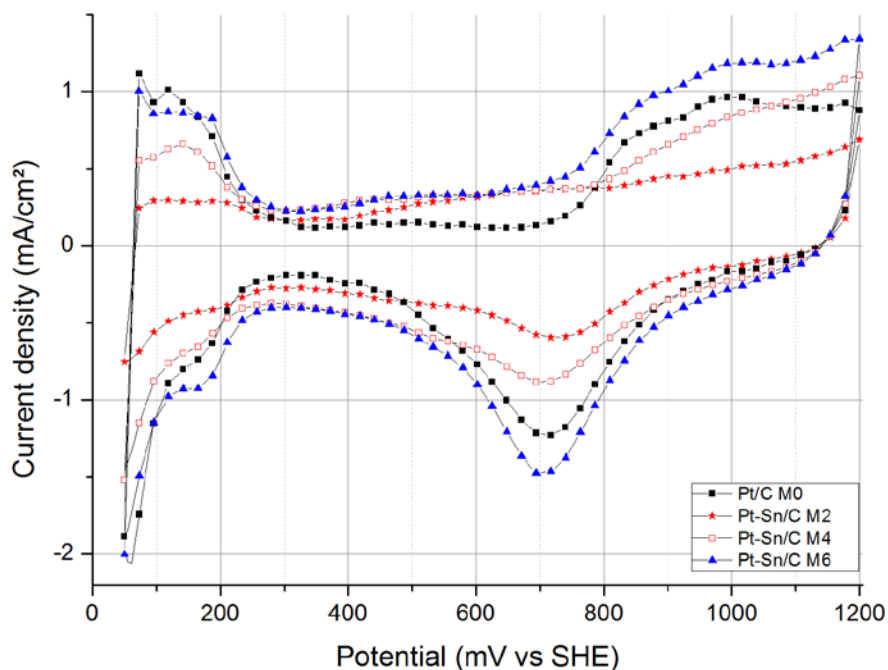


Figura 3.- VCs de los catalizadores Pt/C (M0), Pt-Sn/C (M2), Pt-Sn/C (M4) y PtSn/C (M6), en H₂SO₄ 0.5 M.

De los VC también es posible conocer la superficie del área electroquímicamente activa (ECSA, en m² g⁻¹ Pt) del platino. Ésta se calcula integrando el área bajo la curva, y restando el área correspondiente a la doble capa capacitiva.

Durante el barrido en sentido negativo, en el intervalo de potencial entre 280 - 50 mV vs SHE, se lleva a cabo la adsorción de H₂ en los sitios de Pt según la reacción:



Enseguida, durante el barrido en sentido positivo los átomos de H son desorbidos de acuerdo a la reacción reversible:



Al integrar el área bajo la curva de la región de desorción del hidrógeno, se obtiene la carga eléctrica total necesaria para llevar a cabo al proceso de la desorción.

La expresión de la carga total de desorción se puede escribir como sigue:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{V_0 - V_i/v}^{V_0 - V_f/v} I dV - Q_{dl} \quad (3)$$

Dónde:

Q es la carga asociada con la desorción del H₂.

Q_{dl} es la carga asociada a la doble capa catalítica (μC).

v es la velocidad de barrido (mV s⁻¹).

V₀ es el potencia inicial (mV).

V_i y V_f son los potenciales mínimo y máximo (mV).

El área de superficie electroquímicamente activa puede obtenerse con la relación:

$$ECSA = \frac{Q}{M \cdot Q_H} \quad (4)$$

Donde M es la carga de Pt en el electrodo de trabajo (mg) y Q_H es la carga teórica asociada a la formación de una monocapa de hidrógeno en un electrodo de Pt metálico (210 μC cm⁻²) [8].

Los valores de ECSA para cada uno de los materiales, calculados utilizando el procedimiento descrito previamente y con la ayuda de la ecuación (4) se presentan en la Tabla 3. De la lista presentada, las muestras M0 y M6 presentan los valores de ECSA más altos (169.64 m² g⁻¹ Pt y 171.51 m² g⁻¹ Pt, respectivamente) comparadas con el resto de las muestras. Lo que indica que el área activa, no solo depende del tamaño de partícula sino que puede haber otros parámetros que influyan en la misma, por ejemplo, el grado de aleación.

Tabla 3.- Valores de ECSA para todos los nanomateriales

Muestra	Q (μC)	M (mg Pt)	ECSA (m ² g ⁻¹ Pt)
M0	133.74	0.01877	169.64
M1	28.9	0.01555	44.25
M2	23.04	0.01364	40.21
M3	24.63	0.00603	97.25
M4	64.4	0.01076	142.50
M5	52.24	0.0118	105.40
M6	111.44	0.01547	171.51
M6-2	25.44	0.01751	34.59

En la figura 4 se compara la actividad catalítica másica para la ROE entre el Pt/C (M0) y Pt-Sn/C (M2, M4 y M6). La actividad másica se determina tomando en cuenta la cantidad de Pt presente en el material, de acuerdo al análisis EDS. Esta caracterización se realiza en medio ácido con etanol 1 M, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} en una atmosfera saturada de N_2 . En estas curvas no se observa la región del hidrógeno ya que es inhibida por la adsorción del etanol. En las curvas, se observa que las corrientes máximas de la oxidación del etanol de M0, M2, M4 y M6 son 262.99 , 107.31 , 273.56 y $261.12 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$, respectivamente. También, se puede evaluar el potencial de inicio de la ROE. Para el caso de M0 es de 432 mV , M2 de 425 mV , M4 de 330 mV y M6 de 397 mV . Esto indica que las aleaciones M4 y M6 promueven la ROE a potenciales más bajos que el Pt-solo, aproximadamente 100 mV en el caso de M4 y 35 mV en el caso de M6.

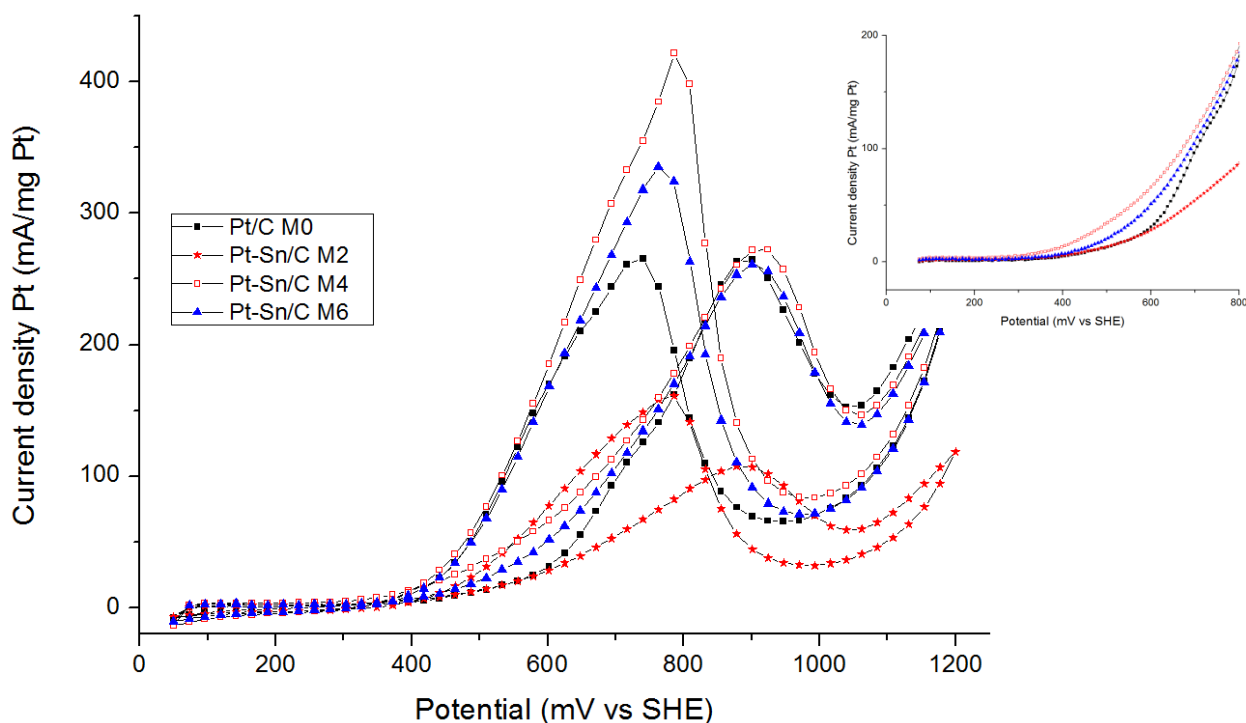


Figura 4.- Curvas de polarización de la ROE de Pt/C (M0) y tres aleaciones Pt-Sn/C (M2, M4 y M6). Electrolito: $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 1\text{M}$. Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1} .

Comparando los resultados de la muestra M0 con respecto a M2, M4 y M6, es posible determinar que M4 y M6 tienen una mejor actividad electroquímica para la ROE en medio ácido. Los valores de potencial de inicio de la ROE y la corriente máxima para todas las muestras se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4.- Potenciales de inicio e intensidad de corriente para la ROE en barrido positivo.

Muestra	Potencial de Inicio ROE (mV)	Intensidad de corriente ROE (mA mg ⁻¹ Pt)
M0	432	262.99
M1	428	119.75
M2	425	107.32
M3	397	237.13
M4	330	273.56
M5	462	213.01
M6	397	261.12
M6-2	400	118.88

4. Conclusiones

Con base en los estudios realizados de XRD, EDS y VC se observó que la modificación de algunos parámetros del método de síntesis, tales como el porcentaje de agua presente tiene un efecto en el comportamiento electroquímico de los nanomateriales.

En los difractogramas presentados, se observó que existe un ligero corrimiento de las reflexiones de las aleaciones comparadas con el Pt/C, siendo esto indicativo de cambios en la estructura del Pt, debido a la presencia del Sn. El método de síntesis por poliol empleado también ha demostrado controlar el crecimiento del tamaño de partícula, dando lugar a nanomateriales con tamaño promedio de cristalita entre 2 y 4 nm.

Los nanomateriales bimetalicos Pt-Sn/C desarrollados en este trabajo, han demostrado tener una mejor actividad catalítica másica que el Pt/C para la ROE. Ya que al existir Sn en fase metálica se mejora al material, debido al efecto de ligando, el cual modifica la energía de adsorción de residuos alcohólicos sobre Pt. Mientras que el SnO_x contribuye a formar a menores potenciales especies -OH como se describió en el mecanismo bifuncional. Sin embargo, en la síntesis de nanomateriales bimetalicos se debe evitar la formación en exceso de óxidos metálicos, ya que tienen una baja actividad catalítica.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del proyecto 164251. De igual manera se agradece al CINVESTAV-Unidad Saltillo por proporcionar las instalaciones para poder llevar a cabo este proyecto.

6. Referencias

- [1] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2th ed. (2003), pp. 1–433.
- [2] P. Johanson, *Platinum: Understanding the Elements of the Periodic Table TM*, 1th ed. (2009), pp. 1–50.
- [3] T. Iwasita, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **13**, 401 (2002).
- [4] J.-M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, and C. Lamy, *Electrochimica Acta* **50**, 5118 (2005).
- [5] J. R. Varela and O. Savadogo, in *Celdas De Combustible* (2008), pp. 97–122.
- [6] D. Zhan, J. Velmurugan, and M. V Mirkin, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14756 (2009).
- [7] M. Zhu, G. Sun, and Q. Xin, *Electrochimica Acta* **54**, 1511 (2009).
- [8] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, and J. Pérez Peña, *Journal of Chemical Education* **77**, 1195 (2000).