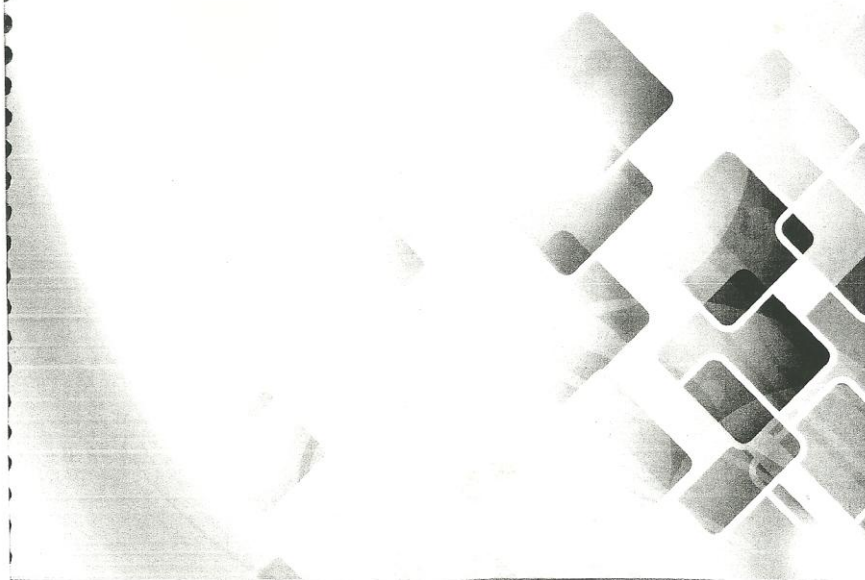




**XII CONGRESO
NACIONAL DE MATERIALES**

**XII CONGRESO
IBEROAMERICANO DE MATERIALES**

Universidad de Alicante | 30 y 31 de Mayo y 1 de Junio de 2012



ELECTROCATALIZADORES Pt-Sn/C PREPARADOS MEDIANTE LA DEPOSICIÓN DE Pt SOBRE Sn/C PARA LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ETANOL

Vilmária A. Ribeiro, Almir Oliveira Neto, Marcelo Linardi, y Estevam V. Spinacé

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP, Tel. 55 11 31339284, Fax: 55 11 31339193,

e-mail: vilmariaap@gmail.com, espinace@ipen.br

Resumen: El Sn/C (con 20% en masa de Sn) fue preparado mediante la reducción de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sobre el soporte de carbono, utilizando borohidruro de sodio como agente reductor. La deposición del Pt sobre el Sn/C fue llevada a cabo usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y dos métodos diferentes de reducción: por alcohol (RA) y por borohidruro de sodio (BH). Los electrocatalizadores PtSn/C obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, energía dispersiva de rayos X y voltametría cíclica. La oxidación electroquímica del etanol fue estudiada por cronoamperometría. El electrocatalizador comercial PtSn/C BASF (PtSn bajo la forma de aleación) fue utilizado para efecto de comparación. El electrocatalizador PtSn/C preparado por la deposición del Pt mediante el método de reducción por alcohol se mostró más activo en la oxidación electroquímica del etanol que el electrocatalizador preparado por el método de reducción por borohidruro de sodio y que el comercial PtSn/C BASF.

Palabras claves: PtSn/C, oxidación electroquímica, etanol

1.- INTRODUCCIÓN.

La necesidad de medidas urgentes para proteger el medio ambiente ha crecido sin precedentes, lo que ha aumentado aún más el interés en las células de combustible, pues, a diferencia de las máquinas térmicas, son convertidores de energía esencialmente limpia. Por estas razones, actualmente hay un gran interés en promover la aplicación de las celdas de combustible como sistemas autónomos de producción de energía eléctrica. Sin embargo, las celdas de combustible aún presentan un costo elevado. En el caso de celdas de combustible de electrolito de polímero sólido (Proton Exchange Membrane Fuel-Cell PEMFC), el platino utilizado en el electrocatalizador y la membrana (electrolito) representan un porcentaje significativo de este costo [1]. En el Brasil el etanol se produce en gran escala. De esta forma, estudios sobre el uso de este combustible de forma directa en las pilas de combustible son extremadamente importantes. Además, el etanol tiene ventajas, pues es un combustible proveniente de fuentes renovables y es menos tóxico que el metanol [2]. Por otro lado, la oxidación completa del etanol en una DEFC CO_2 es más difícil que la del metanol, debido a la dificultad de romper los enlaces C-C y a la formación de productos intermediarios (monóxido de carbono, acetaldehído y ácido acético) que bloquean los sitios activos del electrocatalizador.

Así, en los últimos años un gran esfuerzo viene siendo realizado para desarrollar electrocatalizadores más activos y con una cantidad reducida de metal noble. Varios estudios han demostrado que la deposición de Pt sobre la superficie de una nanopartícula soportada en carbono, sea en forma de capas de Pt o en forma de estructuras de tipo *core-shell*, ha resultado en catalizadores más eficaces usando cantidades menores de Pt [3-8].

2.- EXPERIMENTAL.

Preparación y caracterización del electrocatalizador Pt-Sn/C por reducción sucesiva.

Los electrocatalizadores Pt-Sn/C fueron preparados como sigue: inicialmente fue preparado el electrocatalizador Sn/C (con 20% en masa de Sn), donde el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) fue disuelto en etanol; luego fue añadido el soporte de carbono Vulcan XC72 y la mezcla fue sometida a ultrasonido por 5 min. Una solución de borohidruro de sodio (relación $\text{BH}_4^-:\text{Sn} = 5$) fue añadida rápidamente y de una sola vez a la mezcla, que permaneció bajo agitación durante 30 min. La mezcla fue filtrada, lavada con 4L de agua desionizada y secada a 70°C. La deposición de Pt fue efectuada por dos métodos: i) reducción por alcohol (RA) [9,10] – a una solución de etilenoglicol/agua (3/1, v/v) conteniendo el Sn/C preparado en el primer paso, se le añadió el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). La mezcla resultante fue sometida a ultrasonido durante 5 minutos y después fue mantenida bajo reflujo por 2h. Después la mezcla fue filtrada, lavada con 4L de agua desionizada y secada a 70°C, ii) reducción por borohidruro (BH) – el Sn/C preparado en el primer paso fue dispersado en etanol y el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) fue añadido. La mezcla resultante fue sometida a ultrasonido por 5 min y, bajo agitación, fue añadido el borohidruro de sodio (relación $\text{BH}_4^-:\text{Pt} = 5$), permaneciendo esta mezcla bajo agitación por 30 min, luego de los cuales fue filtrada, lavada con 4L de agua desionizada y secada a 70°C.

Los electrocatalizadores Pt-Sn/C obtenidos fueron preparados con 12,4% en masa de Pt y caracterizados por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y voltametría cíclica y cronoamperometría.

Oxidación electroquímica del etanol.

La electro-oxidación del etanol fue estudiada por cronoamperometría usando la técnica del electrodo de capa fina porosa [11]. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente usando solución 1,0 mol.L⁻¹ de etanol en 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ saturado con N₂. En estos experimentos los valores de corriente (I) son expresados en amperes y normalizados por gramos de platino (A.g_{pt}⁻¹). Para efecto de comparación fue utilizado el catalizador comercial PtSn/C BASF (20% en masa de metales, razón atómica Pt:Sn 75:25, 16,6% en masa de Pt), que se presenta en forma de una aleación PtSn según datos del fabricante.

3.- RESULTADOS.

Los electrocatalizadores PtSn/C preparados por reducciones sucesivas de Sn y Pt son mostrados en la Tabla 1.

TABLA 1 - Razón atómica nominal y obtenida por EDX de los electrocatalizadores Pt-Sn/C

	Razón nominal (Pt:Sn)	EDX (Pt:Sn)
PtSn/C BASF	75:25	67:33
Pt-Sn/C BH	30:70	52:48
Pt-Sn/C RA	30:70	56:44

Se puede observar para los dos electrocatalizadores Pt-Sn/C que las razones obtenidas por EDX no son similares a las razones atómicas Pt:Sn nominal. En ambos casos el Sn está presente en cantidades menores que la observada en la razón nominal.

En la Figura 1 son mostrados los difractogramas de rayos X de los electrocatalizadores Sn/C, Pt-Sn/C y PtSn/C BASF.

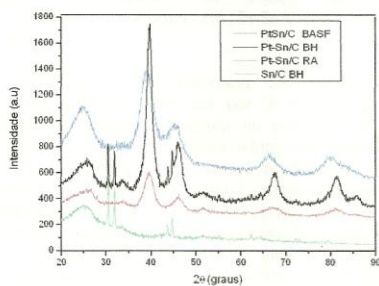


Figura 1: Difractogramas de rayos X de los electrocatalizadores Sn/C, Pt-Sn/C y PtSn/C BASF.

En la figura 1 se observa, en todos los difractogramas, un pico ancho aproximadamente en $2\theta = 25^\circ$, el cual está asociado al soporte de carbono Vulcan XC72. Para el material Sn/C se observan en el difractograma los

picos de difracción en aproximadamente 30° , 32° , 43° , 44° , 55° , 62° , 63° , 64° , 72° , 73° , 79° y 89° , que son asignados a los planos (200), (101), (220), (211), (301), (112), (400), (321), (420), (411), (312) y (431), y corresponden a la fase Sn metálica [12]. La reflexión del plano (312) de la estructura de Sn metálico fue utilizada para calcular el tamaño medio del cristalito por la ecuación de Scherrer y el valor encontrado fue de 8 nm. Para los materiales Pt-Sn/C RA y BH se observan, en los difractogramas, cinco picos de difracción en aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° y 87° los cuales están asociados a los planos (111), (200) (220), (311) y (222), respectivamente, de la estructura cúbica de faz centrada (CFC) de platino y sus aleaciones [11]. Para el PtSn/C BASF se observó que estos picos se encuentran desplazados para ángulos menores mostrando la formación de aleación PtSn en este material. Las reflexiones del plano (220) de la estructura cristalina de Pt (CFC) se utilizaron para calcular el tamaño medio de cristalito por la ecuación de Scherrer y el valor encontrado fue de 4 nm para el Pt-Sn/C BH, 2 nm para el Pt-Sn/C RA y 2,5 nm para el PtSn/C BASF. También se observó, para el electrocatalizador Pt-Sn/C RA, que la fase del Sn metálico ya no está más presente después de la etapa de deposición del Pt. Sin embargo, se observa en este difractograma la presencia de dos picos en aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ y 52° , que son atribuidos a la presencia de la fase del SnO₂ casiterita [12]. De esta forma, la fase del Sn metálico se modifica durante la etapa de deposición del Pt. Para el electrocatalizador Pt-Sn/C BH se pudo observar la presencia de la fase del Sn metálico después de la etapa de deposición del Pt. Sin embargo, la fase de SnO₂ casiterita también es formada. Así, en los dos casos, la fase Sn metálico fue modificada durante la etapa de deposición del Pt, lo que llevó a la formación de la fase del SnO₂ y quizás también a la formación de especies de Sn solubles, que pueden ser retiradas durante la etapa de filtración y lavado del electrocatalizador. Tal vez esto pueda explicar las diferencias observadas entre las razones atómicas Pt:Sn nominales y las obtenidas por EDX. Sin embargo, esto tiene que ser más investigado. Las micrografías electrónicas de transmisión de los electrocatalizadores Pt-Sn/C RA y BH son mostradas en la Figura 2.

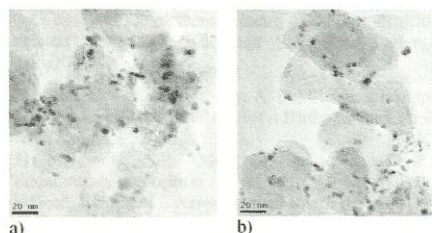


FIGURA 2 - Micrografía electrónica de transmisión del electrocatalizador de Pt-Sn/C a) BH b) RA.

Para el electrocatalizador Pt-Sn/C RA se observa una buena distribución de las nanopartículas en el soporte de carbono siendo el tamaño medio de las partículas de 4,5

± 2 nm, mientras que para el electrocatalizador Pt-Sn/C BH las nanopartículas están más aglomeradas y tienen un tamaño medio y una dispersión más grande (6 ± 3 nm). Como se observa en el difractograma de rayos X del electrocatalizador PtSn/C BH (fig. 1), parte de la fase Sn metálico permanece aún después de la etapa de deposición del Pt. Esto podría explicar el tamaño mayor de las nanopartículas observado en este electrocatalizador, donde el Pt puede depositarse sobre las nanopartículas del Sn metálico (tamaño de cristalito 7 nm). La Figura 3 muestra las voltametrías cíclicas de los electrocatalizadores Pt-Sn/C RA y BH y PtSn/C BASF obtenidos en solución $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Se observa para los electrocatalizadores Pt-Sn/C RA y BH y el PtSn/C BASF que la región de adsorción-desorción de hidrógeno ($0,0 - 0,4 \text{ V}$) se presenta poco definida así como un aumento de los valores de corriente en la región de doble capa eléctrica ($0,4-0,8 \text{ V}$), en comparación con el electrocatalizador Pt/C [11]. Sin embargo, el voltamograma cíclico del electrocatalizador Pt-Sn/C RA presenta una región de adsorción-desorción de hidrógeno un poco más definida en comparación con el electrocatalizador Pt-Sn/C BH.

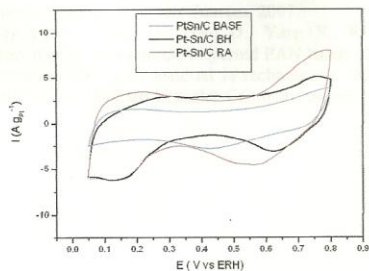


FIGURA 3 - Voltamogramas cíclicos obtenidos en solución $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 para los electrocatalizadores Pt-Sn/C RA, Pt-Sn/C BH y PtSn/C BASF.

En la Figura 4 se presentan los estudios de cronoamperometría a 500 mV por 30 minutos. En el análisis por cronoamperometría un potencial (V) es fijado y la corriente es medida a lo largo del tiempo. De esta forma, podemos evaluar el rendimiento y la estabilidad del electrocatalizador. Los resultados fueron normalizados por gramo de Pt considerando que la adsorción y la deshidrogenación del etanol ocurren sólo en los sitios de Pt a temperatura ambiente [11]. Se observa que el electrocatalizador Pt-Sn/C RA mostró un mejor desempeño para la electro-oxidación del etanol que el electrocatalizador Pt-Sn/C BH y el comercial PtSn/C BASF.

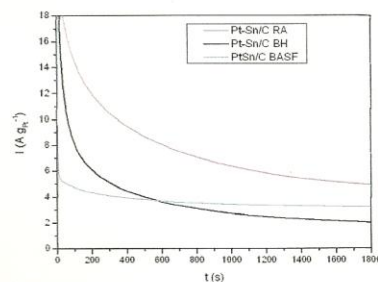


Figura 4: Comparación de las curvas cronoamperométricas para los electrocatalizadores Pt-Sn/C RA, Pt-Sn/C BH y PtSn/C BASF con un potencial fijo de 500 mV durante 30 minutos.

4.-CONCLUSIONES

Los resultados iniciales mostraron que los electrocatalizadores Pt-Sn/C, preparados por reducción sucesiva de Sn y Pt, parecen ser prometedores para la electro-oxidación del etanol. En las condiciones de reacción utilizadas, la fase Sn metálico presente en el Sn/C preparado en la primera etapa sufre cambios durante la etapa de deposición del Pt ocurriendo la formación de la fase del Sn_2O_3 , principalmente cuando la reducción del Pt es realizada por el método de reducción por alcohol. Después de la etapa de reducción del Pt se puede observar en los electrocatalizadores Pt-Sn/C RA y BH obtenidos la presencia de la fase del Pt (CFC). El electrocatalizador Pt-Sn/C RA mostró un desempeño superior en la electro-oxidación del etanol que el electrocatalizador Pt-Sn/C BH y el electrocatalizador comercial PtSn/C BASF (aleación PtSn). El electrocatalizador Pt-Sn/C está siendo evaluado por diferentes técnicas de caracterización de superficie con el objetivo de determinar la estructura formada.

5.-REFERENCIAS

- [1] Wang, Z. B., Yin, P.G., Sun, C. Y. "Novel Pt-Ru-Ni/C catalysts for methanol electro-oxidation in acid medium", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006.
- [2] Mann, J., Yao, N., Bocarsly, A. B. "Characterization and Analysis of New Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell", *Langmuir*, 2006.
- [3] Brankovic, S.R., McBreen, Adzic J. R. R. "Spontaneous deposition of Pt on the Ru (0001) surface", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001.
- [4] Xu, C.X.; Liu, Y.Q.; Wang, J.P.; Geng, H.R.; Qiu, H.J. "Fabrication of nanoporous Cu-Pt(Pd) core/shell structure by galvanic replacement and its application in electrocatalysis", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011.
- [5] Gao H., Liao S., Zeng J., Xie Y. "Platinum decorated Ru/C: Effects of decorated platinum on

- catalyst structure and performance for the methanol oxidation reaction", *Journal of Power Sources*, 2011.
- [6] Chen Y., Liang Z., Yang F., Liu Y., Chen S. "Ni/Pt Core/Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts: Effect of Pt Shell Coverage", *Energy Environ. Sci.*, 2011.
- [7] Huang M., Dong G., Wang N., Xu J., Guan L. "Highly dispersive Pt atoms on the surface of Ru/Ni nanoparticles with remarkably enhanced catalytic performance for ethanol oxidation", *Energy Environ. Sci.*, 2011.
- [8] Wanga H., Zhanga X., Wanga R., Ji S., Wanga W., Wanga Q., Lei Z. "Amorphous CoSn alloys decorated by Pt as high efficiency electrocatalysts for ethanol oxidation", *Journal of Power Sources*, 2011.
- [9] Spinacé, E.V., Oliveira, N. A., Vasconcelos, T. R. R., Linard, M. "Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, 2004.
- [10] Spinacé, E.V., Oliveira, N. A., Vasconcelos, T. R. R., Linard, M. Pedido de Depósito de Patente INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.
- [11] Neto, A.O., Dias, R.R., Tusi, M. M., Linardi, M., Spinacé, E.V. "Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, 2007.
- [12] Yu Y., Yang Q., Teng D., Yang X., Ryu S. "Reticular Sn nanoparticle dispersed PAN-based carbon nanofibers for anode material in rechargeable lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 2010.