

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE PtSn/NT EMPLEADOS EN CELDAS DMFC

Godoy, M. Florencia

Facultad de Ingeniería Química FIQ - UNL

Área: Ingeniería

Sub-Área: Ingeniería Química

Grupo: X

Palabras clave: Catalizadores de PtSn/NT, DMFC, Reducción con Borohidruro de Sodio

INTRODUCCIÓN

El empleo de metanol como combustible ha sido un atractivo pues es fácil de almacenar y transportar. Sin embargo, en la oxidación completa de metanol se forma CO como subproducto y el mismo se adsorbe sobre la superficie de los catalizadores, usualmente a base de Pt, bloqueando los sitios activos y disminuyendo la eficiencia energética (Ordóñez y col., 2006). Por lo tanto, en los últimos años se ha avanzado en la búsqueda y el desarrollo de nuevos electrocatalizadores con menor afinidad hacia el CO.

El Pt es el material más activo para la reacción de oxidación de metanol, pero es extremadamente susceptible al CO. Por esta razón es que el Pt debe ser combinado con un segundo metal para lograr una repulsión al ataque del CO (Choi y col., 2006; Lim y col., 2008).

En este trabajo se prepararon nanopartículas de PtSn soportadas sobre nanotubos de carbón de pared múltiple empleando el método de reducción con borohidruro de sodio con el objetivo de ser evaluadas en la reacción de oxidación de metanol.

METODOLOGÍA

Se emplearon nanotubos de carbón de pared múltiple (NT) provistos por Sunnano (pureza >90%, diámetro: 10-30 nm, longitud: 1-10 μm) con las siguientes propiedades texturales: $S_{\text{BET}} = 211 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $V_{\text{poro}} = 0,46 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ como soporte carbonoso. 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 borohidruro de sodio. Se seleccionaron dos cargas de Sn: 4,06 % p/p y 2,43 % p/p de Sn, con una carga nominal de Pt de 20 % p/p.

Para el método de reducción con borohidruro de sodio (BH), los NT se dispersaron en agua y se agitaron durante 30 min a 55 °C. Luego se agregaron las cantidades necesarias de soluciones de Pt y Sn, agitando durante 30 min. Posteriormente, se agregó una solución de NaBH_4 0,4M (en solución de NaOH 1M) gota a gota bajo vigorosa agitación. Luego de mantener la agitación durante 1 h, se enfrió a temperatura ambiente, filtró y lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a 70 °C durante 2 h (Linares y col., 2013). A modo de comparación, se preparó un catalizador monometálico de Pt/NT empleando el método antes descrito.

Proyecto: DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN METALES SOPORTADOS SOBRE NUEVOS TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO. APLICACIONES EN QUÍMICA FINA Y DESHIDROGENACIÓN DE N-BUTANO

Director del proyecto: RODRIGUEZ, VIRGINIA

Director del becario/tesista: RODRIGUEZ, VIRGINIA

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 H_2 (5 %v/v)- N_2) en un reactor de flujo. Las muestras se calentaron a una velocidad de $6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde 25 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

-Quimisorción de H_2 . 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 H_2 se realizaron entre 25 y 100 Torr. Las isothermas fueron lineales en el intervalo de presiones utilizadas y la capacidad de quimisorción de H_2 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 $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó una relación molar de H_2/Bz de 26 y un flujo volumétrico de 600 mL min^{-1} .

-Mediciones electroquímicas. Se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato (TEQ-02) y una celda con 3 electrodos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 solución $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M CH}_3\text{OH}$. 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 $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$. 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).

-Cronoamperometría. El test fue llevado en solución $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M CH}_3\text{OH}$ durante 60 min a un potencial constante de 350 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 de reducción con borohidruro. Se presenta también el perfil del catalizador de Pt/NT preparado mediante impregnación convencional (IC). Se observa que los RTP de los catalizadores preparados mediante BH presentan pequeños picos de reducción en la zona donde el Pt se reduce en los catalizadores preparados mediante IC, es decir entre 200 y $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Este hecho indicaría que la mayor porción de Pt se encuentra en estado metálico en los catalizadores preparados por reducción con borohidruro de sodio. 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. Los valores de $E_{a_{\text{Bz}}}$ para los catalizadores bimetalicos son mayores que los correspondientes a los monometálicos. De esta forma, podría inferirse la existencia de efectos electrónicos en estos catalizadores.

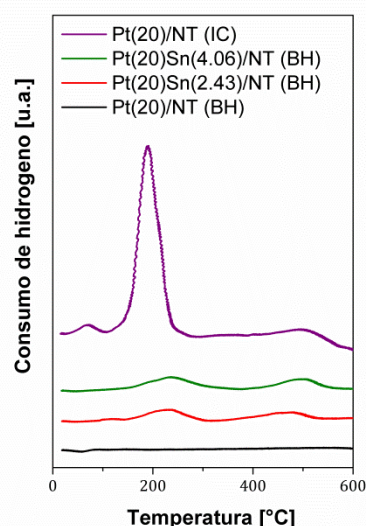


Figura 1: Perfiles de RTP de catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT.

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

Catalizador	H [$\mu\text{mol H}_2 \text{ g cat}^{-1}$]	$E_{a_{Bz}}$ [Kcal mol $^{-1}$]
Pt(20)/NT (BH)	74	10,89
Pt(20)Sn(2.43)/NT (BH)	150	16,17
Pt(20)Sn(4.06)/NT (BH)	156	13,45

Mediante la técnica de voltimetría cíclica se estudió la actividad catalítica de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT para la reacción de electrooxidación de metanol. Comparando las características de los voltagramas cíclicos que se observan en la Figura 2 y se muestran en la Tabla 2, la adición de Sn al Pt conduce a una mejora 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, sugiriendo que la adición de Sn al Pt puede mejorar significativamente la velocidad de reacción.

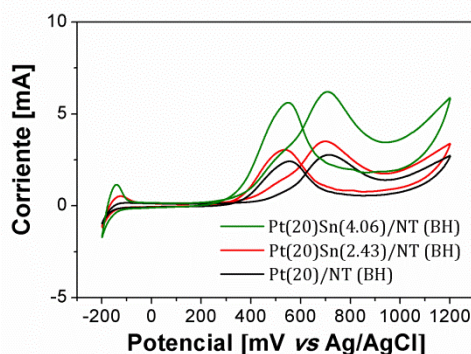


Figura 2: Voltagramas cíclicos de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT.

Tabla 2: Valores de pico de oxidación anódico (E_a), intensidad de corriente anódica (I_a), 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 vs Ag/AgCl]	I_a [mA]	$E_{CO,Onset}$ [mV]	AE [m $^2 \text{ g Pt}^{-1}$]
Pt(20)/NT (BH)	713	2,78	479	12,06
Pt(20)Sn(2.43)/NT (BH)	699	3,48	145	9,49
Pt(20)Sn(4.06)/NT (BH)	709	6,20	115	8,85

La Figura 3 muestra los voltagramas cíclicos de stripping de CO correspondientes a los catalizadores mono y bimetalicos y la Tabla 2 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 encuentra a 479 mV (vs Ag/AgCl), mientras que los bimetalicos están desplazados a menores valores (145 y 115 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.

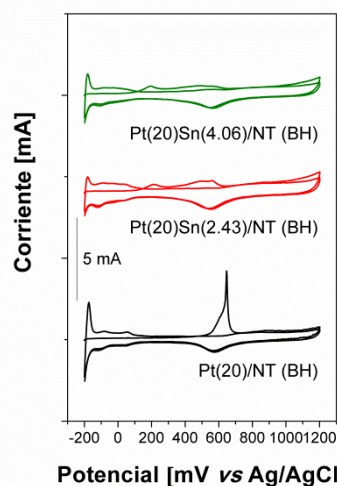


Figura 3. Voltagramas cíclicos de stripping de CO de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT.

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la electrooxidación de metanol, se llevaron a cabo mediciones de estabilidad en el tiempo (Figura 4). Se puede observar un período inicial donde la corriente disminuye rápidamente antes de los 5 min, y luego cae gradualmente hasta mantenerse constante. Estas corrientes a altos tiempos de reacción pueden caracterizar un estado de equilibrio de la adsorción y la electrooxidación del alcohol. Con los catalizadores que contienen un porcentaje de Sn del 4,06 %p/p se alcanza la mayor intensidad de corriente en estado estacionario.

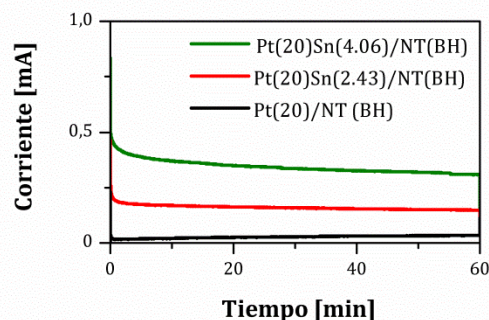


Figura 4. Curvas cronoamperométricas de los catalizadores de Pt/NT y PtSn/NT.

CONCLUSIONES

Se empleó el método de reducción con borohidruro de sodio para preparar nanopartículas de PtSn soportadas sobre nanotubos de carbón de pared múltiple. Los resultados de voltametría cíclica, cronoamperometría 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.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Choi, J.-S., Chung, W.-S., Há, H.-Y., Lim, T.-H., Oh, I.-H., Hong, S.-A., y Lee, H.-I.,** 2006. Nano-structured Pt–Cr anode catalyst over carbon support, for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156(2), 466-471.
- 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.
- Linares, J. J., Rocha, T. A., Zignani, S., Paganin, V., y Gonzalez, E. R.,** 2013. Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1), 620-630.
- Ordóñez, L. C., Roquero, P., Sebastian, P. J. y Ramirez, J.,** 2007. CO oxidation on carbon-supported PtMo electrocatalysts: Effect of the platinum particle size. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3147-3153.