

Síntesis de Pt-Sn/C y Pt-Ru/C y su respuesta de electro-oxidación de etanol para aplicaciones en CCAD

F. Ginez-C, M.A. García-L, y S.A. Gamboa*

*Centro de Investigación en Energía-Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM). Privada Xochicalco S/N. Colonia Centro, C.P. 62580 Temixco, Morelos. México. *E-mail: sags@cie.unam.mx*

Recibido 10 de Febrero de 2012, aceptado 5 de Marzo de 2012

Resumen

Se realizó la síntesis de los catalizadores bimetalicos Pt-Sn y Pt-Ru vía coloidal, mediante un proceso de alcohol-reducción asistido por microondas, sin emplear un agente reductor ni un agente estabilizador de las partículas bimetalicas. Se soportaron en Carbón Vulcan XC72R (CV) tratado con un agente oxidante. Se realizó la caracterización estructural mediante rayos-X, así como, la caracterización electroquímica en la reacción de electro-oxidación de etanol (REE) mediante Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometría. El material que mejor respuesta electroquímica presento en la REE con base a los resultados obtenidos fue el sistema Pt-Ru/C.

Palabras clave: Celda de Combustible de Alcohol Directo (CCAD), Pt-Sn, Pt-Ru y electro-oxidación de etanol.

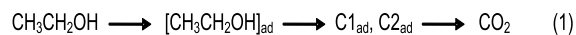
1. Introducción.

Los nanomateriales han recibido un gran interés debido a propiedades diferentes y algunas veces novedosas en comparación con el material en bulto. En electrocatálisis, tiene una especial atención sobre nanopartículas de Platino (Pt) debido a su aplicación en celdas de combustible de alcohol directo (CCAD), generalmente cuando es alimentada con metanol o etanol. Sin embargo, el uso de nanopartículas de Pt en celdas de combustible es severamente limitado debido al envenenamiento de la superficie del Pt por intermediarios adsorbidos fuertemente como el monóxido de carbono (CO) que bloquean los sitios activos catalíticos [1]. Para evitar esta limitación se han sintetizado aleaciones base Platino, aleándose con otros metales de transición (por ejemplo: Ru [2], Sn [3], Rh [4], W o Pd [5]) y así mejorar la tolerancia del Pt al monóxido de carbono (CO). El rutenio (Ru) y el estaño (Sn) siendo la aleación del tipo Pt-M (M = Ru o Sn) son las más populares para la electrocatálisis en la oxidación de metanol y etanol respectivamente.

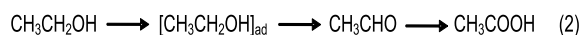
Nanopartículas bimetalicas soportadas en Carbón con gran área superficial se emplean ampliamente como materiales de electrodo. De particular interés partículas bimetalicos del tipo Pt-M usadas para la electro-oxidación de etanol en el ánodo en un celda de combustible de baja temperatura. En varias aplicaciones, las celdas de combustible son ampliamente reconocidas como dispositivos muy atractivos para obtener energía eléctrica directamente a partir de la combustión de un producto químico. Las celdas de combustible de baja temperatura, generalmente se conciben alrededor de una membrana de intercambio de protones, parecen ser capaces de emplearse en un gran intervalo de aplicaciones de potencia. Alcoholes [6, 7] y principalmente el metanol son ampliamente propuestos como posibles combustibles para aplicaciones móviles como

vehículos eléctricos. La oxidación directa del metanol en celdas de combustible ha sido investigada ampliamente. Sin embargo, la cuestión de la toxicidad del metanol es crucial, el metanol es considerado desde hace mucho tiempo como producto tóxico, además de los posibles problemas ambientales en relación a su gran miscibilidad en el agua. Por otro lado, el etanol es una atractiva alternativa como combustible en celdas de combustible de baja temperatura, porque puede ser producido en grandes cantidades a partir de productos agrícolas y es un biocombustible renovable principal de la fermentación de la biomasa [8].

Varios estudios sobre la electro-oxidación de etanol se han dedicado principalmente a identificar los intermediarios adsorbidos sobre el electrodo y entender los mecanismos de reacción con diversas técnicas de medición, como espectroscopía diferencial de masa electroquímica [9-12] (DEMS, por sus siglas en ingles), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier "in situ" [11-14] (FTIRS por sus siglas en ingles). Con base en los trabajos anteriores, el mecanismo de oxidación del etanol en solución ácida se puede resumir de la siguiente manera:



Oxidación total



Oxidación parcial

La formación de bióxido de carbono (CO₂) es a través de dos intermediarios de la reacción adsorbidos (C1_{ad} y C2_{ad}), los cuales representan fragmentos con uno o dos átomos de Carbono, respectivamente. A pesar de los avances en el entendimiento del mecanismo de la REE, todavía hay algunos aspectos

poco claros. Por ejemplo, existe controversia si el ácido acético es formado en un solo paso o a través del aldehído. También, no hay un acuerdo sobre la naturaleza de las especies adsorbidas [8]. De acuerdo a algunos trabajos, el enlace Carbono-Carbono (C-C) se conserva, por lo que una mayor cantidad de intermediarios del tipo C2 son formados [9, 12]. El romper el enlace Carbono-Carbono para la total oxidación a CO_2 es el mayor problema en la electrocatalisis del etanol. Por lo tanto, una alta producción de productos de la oxidación parcial (acetaldehído CH_3CHO y ácido acético CH_3COOH) son formados sobre los catalizadores base Pt. Estas reacciones paralelas causan una considerable disminución de la capacidad del combustible para generar electricidad y producir sustancias indeseables [8].

2. Síntesis de los catalizadores.

Para la preparación de los catalizadores fue mediante un proceso de alcohol-reducción, los reactivos empleados en la síntesis fueron: Ácido Cloroplatínico ($\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cloruro de Estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y Cloruro de Rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) todos grado reactivo de Aldrich, como disolvente se empleó etanol grado reactivo de Aldrich y agua desionizada (DI) relación (4:1, V/V), el etanol funciona como disolvente y como agente reductor, como material soporte de las partículas metálicas se empleó carbón Vulcan. Se prepararon tres soluciones: el Ácido Cloroplatínico (ac), Cloruro de Estaño (ce) y la tercera conteniendo el Cloruro de Rutenio (cr), todas a una concentración de 5.0 mM, seguido se mezclaron volúmenes iguales de la solución (ac)/(ce) y (ac)/(cr), para una relación de Pt-Sn (1:1) y Pt-Ru (1:1), las soluciones por separado se introdujeron a un reactor de microondas (marca CEM) y bajo condiciones de reacción de $T = 95^\circ\text{C}$ durante 5 minutos y una potencia de 75 Watts para mantener la temperatura. Obteniendo las nanopartículas suspendidas en la solución.

2.1. Soporte y caracterización electroquímica de los catalizadores

El CV se sometió a una activación superficial con (agua oxigenada al 5% en volumen (H_2O_2), a temperatura ambiente durante 12 horas bajo agitación magnética, este tratamiento es para generar grupos funcionales superficiales que ayudan a las partículas metálicas se dispersen homogéneamente sobre el Carbón. Las partículas coloidales se soportaron en el CV de la siguiente manera, se pesaron 2 muestras de 30 mg del CV por separado y se adicionaron 6 mL del sistema Pt-Sn a una muestra de Carbón y 6 mL del sistema Pt-Ru a la segunda muestra de Carbón, ambas muestras se sometieron a agitación ultrasónica durante 20 minutos. Para recuperar las nanopartículas soportadas se dejó evaporar el disolvente a una temperatura de 50°C durante 12 horas. El porcentaje

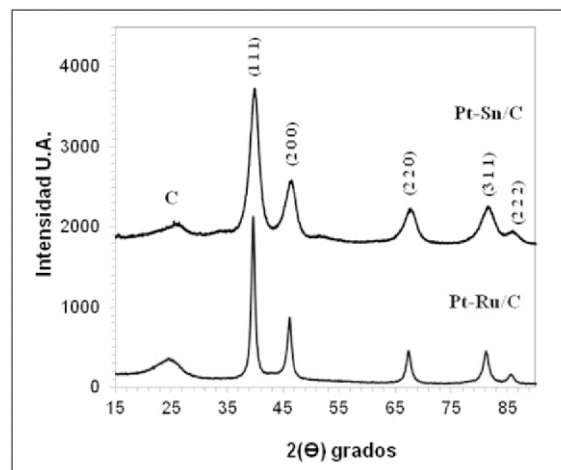


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores Pt-Sn (línea negra) y Pt-Ru (línea azul), soportados en carbón.

obtenido en peso es aproximado del 20% de los metales con respecto al soporte.

Para realizar la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados se preparó una tinta catalítica de cada uno de los sistemas, por ejemplo, se pesaron 2 mg del sistema Pt-Sn/C más 2.5 mL de Nafion® líquido (al 5% en peso en alcoholes alifáticos) más 20 mL de isopropanol, se sometieron a un baño ultrasónico durante 30 minutos para homogeneizar la muestra, seguido se toman 5 mL de la tinta resultante y son depositados sobre una punta de Carbón vítreo (electrodo de disco rotatorio) y se dejó secar a temperatura ambiente.

En la figura 2 y 3 se muestran las voltamperometrías cíclicas obtenidas del sistema Pt-Sn/C y Pt-Ru/C soportado en CV, la respuesta de activación del material se realizó en una ventana de potencial de -0.1 a 1.4 V vs (ENH), en donde se puede observar que la respuesta electroquímica es mayor la aportación del Carbón que la de las partículas metálicas, puesto que no se observan claramente los picos característicos de adsorción y desorción de Hidrógeno cuando la muestra es rica en Pt [15] en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M), figura 2a y figura 3a. En las figuras 2b y 3b se muestra la respuesta obtenida de la electro-oxidación de etanol (0.5 M H_2SO_4 + 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), en las cuales se observan tres picos bien definidos (“A”, “B” y “C”) que son característicos de la electro-oxidación del etanol [7, 15-21]. El barrido de potencial en sentido directo se observan los picos “A” y “B” los cuales son asociados a la formación de bióxido de carbono (CO_2) y a la formación del acetaldehído (CH_3CHO) respectivamente, mientras que el barrido en sentido inverso se observa el pico “C” correspondiente a la re-oxidación del etanol y de especies intermedias como: ($\text{Pt-OCH}_2\text{CH}_3$, Pt-CHOHCH_3 , $[\text{Pt}]_2=\text{COHCH}_3$, Pt-COCH_3 y $\text{Pt-C}\equiv\text{O}$) que son formados a partir de la oxidación incompleta

del etanol [15, 22], aunque aún sigue siendo tema de discusión.

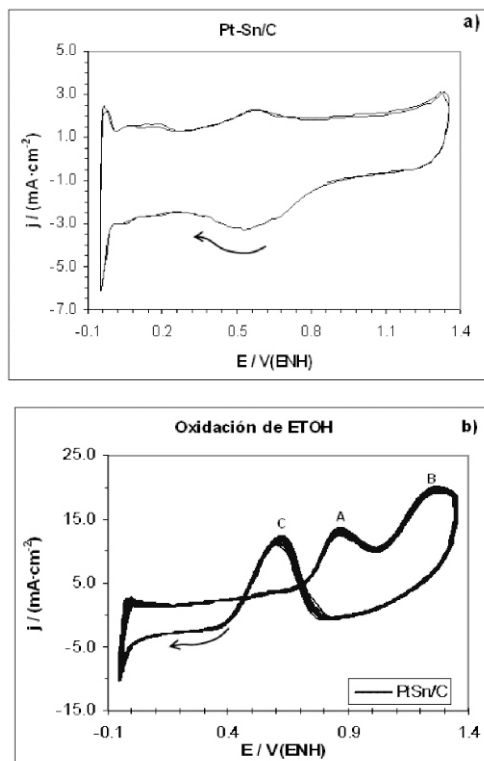


Figura 2. Respuesta potencial-corriente del sistema Pt-Sn/C en medio ácido, (a) respuesta de activación y (b) electro-oxidación de etanol (0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃CH₂OH) a temperatura ambiente a 35 mV s⁻¹.

En la tabla 1, se muestran en forma de resumen los datos cinéticos de los sistemas Pt-Sn/C y Pt-Ru/C; el potencial de inicio de reacción de electro-oxidación de etanol ($E_{\text{inicio}} / \text{V}$), los potenciales de pico (“A”, “B” y “C”) con su respectiva densidad de corriente pico y la relación entre la densidad de corriente del pico “A” entre la densidad de corriente del pico de “B” (θ), que es usada para evaluar el grado de conversión de etanol (CH₃CH₂OH) a bióxido de carbono (CO₂) [22]. De los datos de la tabla 1, se puede observar que el potencial de inicio de reacción de oxidación de etanol es en promedio de $E = 0.65 \text{ V vs (ENH)}$ que está dentro de los valores reportados [15- 20]. Respecto a los potenciales de los picos “A”, “B” y “C” obtenidos de los materiales Pt-Sn/C y Pt-Ru/C también se encuentran dentro del intervalo de los valores reportados en la literatura [7, 15-20, 22, 23, 25-27].

Los valores calculados de (θ) obtenidos dan una relación de 0.78 y 0.65 para el sistema Pt-Ru/C y el sistema Pt-Sn/C respectivamente, indicando que el mejor sistema es Pt-Ru/C en la conversión de etanol a bióxido de carbono obtenidos mediante este método de síntesis.

Tabla 1. Datos cinéticos de la oxidación de etanol para los dos sistemas.

Material	$E_{\text{inicio}}/\text{V}$	E_A/V	$j_A/\text{mA cm}^{-2}$	E_B/V	$j_B/\text{mA cm}^{-2}$	E_C/V	$j_C/\text{mA cm}^{-2}$	$\theta (j_A/j_B)$
Pt-Sn/C	0.66	0.87	12.80	1.27	20.0	0.61	12.2	0.65
Pt-Ru/C	0.65	0.87	7.39	1.26	9.3	0.61	8.2	0.78

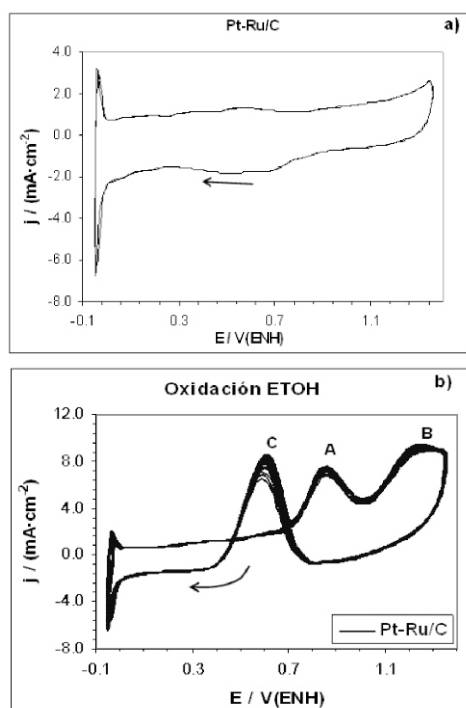


Figura 3. Respuesta potencial-corriente del sistema Pt-Ru/C en medio ácido, (a) respuesta de activación y (b) electro-oxidación de etanol (0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃CH₂OH) a temperatura ambiente a 35 mV s⁻¹.

En la aplicación práctica, la estabilidad de los electrodos a largo plazo es de gran importancia, esto puede realizarse mediante voltamperometría cíclica, realizando “n” número de ciclos. Los materiales sintetizados fueron evaluados realizando 100 ciclos en una solución acuosa de 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃CH₂OH. En la figura 4, se observa que el valor de j_{pA}/j_{pA1} [19] (es la relación entre la densidad de corriente del pico “A” y la densidad de corriente del pico “A” del primer ciclo). Se ve un ligero incremento en la relación de (j_{pA}/j_{pA1}) conforme se aumenta el número de ciclos en todos los materiales, indicando que presentan buena actividad catalítica para la electro-oxidación de etanol, al menos en los 100 ciclos.

La durabilidad de los catalizadores en condiciones de la reacción de oxidación del alcohol (CH₃CH₂OH) es uno de los mayores requerimientos en una celda de combustible de alcohol directo. Esto puede ser evaluado por las densidades de corriente sobre las curvas amperométricas (densidad de corriente vs tiempo). Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en los experimentos de electro-oxidación de etanol a un potencial fijo de $E = 0.75 \text{ V vs (ENH)}$, los resultados de la cronoamperometría son

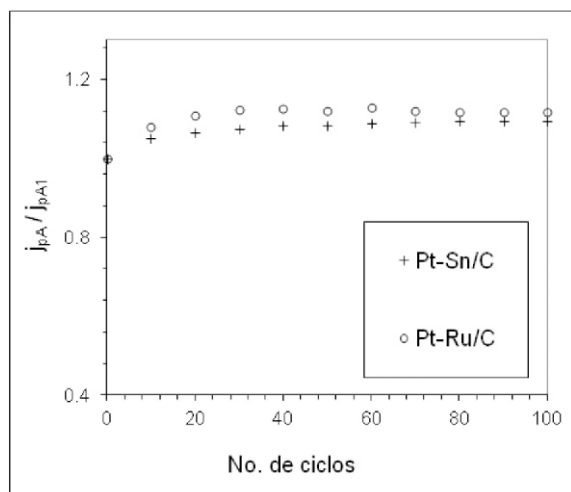


Figura 4. Estabilidad mediante la relación de densidad de corriente del pico "A" (j_{pA}) y la densidad de corriente del mismo pico primer ciclo (j_{pA1}) de los materiales Pt-Sn/C y Pt-Ru/C.

presentados en la figura 4. Este potencial fue elegido por dos razones: 1) razonables densidades de corrientes de oxidación relacionadas a la electro-oxidación del alcohol y que da lugar a algunos productos de reacción y 2) el efecto benéfico por el mecanismo bifuncional [28] del catalizador bimetálico debido a la activación del agua interfacial [25]. Con base en las pruebas realizadas de estabilidad Fig. 4 y Fig. 5, se observa que el material con mayor actividad catalítica es el Pt-Ru/C que el material Pt-Sn/C, esto puede ser atribuido al efecto del mecanismo bifuncional de la adición del Rutenio al Platino (Pt-Ru).

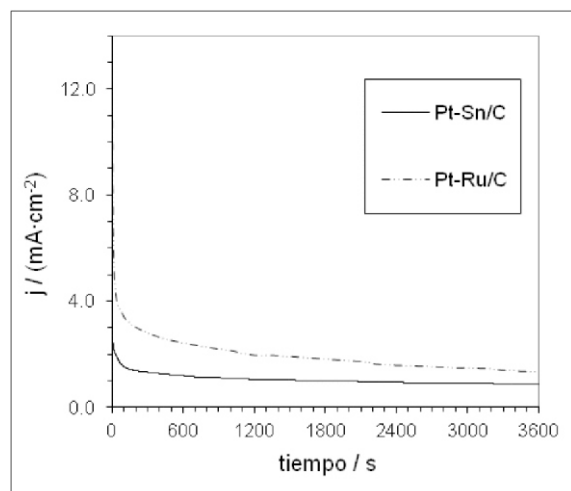


Figura 5. Curvas amperométricas de la electro-oxidación de etanol sobre los sistemas Pt-Sn/C y Pt-Ru/C en 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃CH₂OH a temperatura ambiente.

4. Conclusiones

Se prepararon las muestras Pt-Sn y Pt-Ru, se soportaron en Carbón Vulcan XC72R (tratado con peróxido de Hidrógeno "H₂O₂" al 5% en volumen), mediante un método de alcohol-reducción asistido por microondas. A partir del patrón de difracción de rayos-X se estimó el tamaño promedio de las nanopartículas, que fue menor a 10 nm en ambos sistemas. La evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales sintetizados fue mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El material Pt-Ru/C fue el que presentó un mejor rendimiento electroquímico (mayor actividad electrocatalítica y una mayor estabilidad) bajo las mismas condiciones experimentales.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la M.C. María Luisa Ramón-García (CIE-UNAM) por su apoyo en la caracterización de los catalizadores mediante difracción de rayos-X.

Los autores desean agradecer al proyecto CONACYT 128545, por el apoyo parcial para la adquisición de materiales y equipos de laboratorio necesarios para el desarrollo del proyecto.

Los autores desean agradecer al proyecto PAPIIT IN111011, por el apoyo parcial para la adquisición de materiales y caracterización de materiales, necesarios para el proyecto.

6. Referencias

- 1.- G. Siné, D. Smida, M. Limat, G. Fóti y Ch. Comminellis, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B170.
- 2.- G.A. Camara, R.B. de Lima y T. Iwasita, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 812.
- 3.- Luhua Jiang, Gongquan Sun, Shiguo Sun, Jianguo Liu, Shuihua Tang, Huanqiao Li, Bing Zhou y Qin Xin, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5384.
- 4.- Kebler Bergamaski, Ernesto Rafael Gonzalez y Francisco Carlos Nart, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4396.
- 5.- Weijian Zhou, Zhenhua Zhou, Shunqin Song, Wenzhen Li, Gongquan Sun, Panagiotis Tsiakaras y Qin Xin, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273.
- 6.- Choong-Gon Lee, Minoru Umeda e Isamu Uchida, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 78.
- 7.- C. Lamy, E.M., Belgsir y J-M. Léger, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 799.
- 8.- Ermet Antolini, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 1.
- 9.- H. Wang, Z. Jusys y R.J. Behm, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 351.
- 10.- A.A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard y H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7951.
- 11.- J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez y F.C. Nart, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9825.
- 12.- Q. Wang, G.Q. Sun, L.H. Jiang, Q. Xin, S.G. Sun, Y.X. Jiang, S.P. Chen, Z. Jusys y R.J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 2686.
- 13.- Janaina Fernandes Gomes, Bertrand Busson, Abderrahmane Tadjeddine y Germano Tremiliosi-Filho, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6899.
- 14.- M.J. Giz, G.A. Camara y G. Maia, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1586.

- 15.- H. Razmi, Es. Habibi y H. Heidari, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8178.
- 16.- G.A. Camara y T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 315.
- 17.- Hong Zhu, Yingli Liu, Liangbo Shen, Yongsheng Wei, Zhijun Guo, Hijiang Wang, Kefei Han y Zhaorong Chang, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3125.
- 18.- Sagar Sen Gupta, Susmita Singh y Jayati Datta, *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 223.
- 19.- H.L. Pang, J.P. Lu, J.H. Chen, C.T. Huang, B. Liu y X.H. Zhang, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2610.
- 20.- Sagar Sen Gupta y Jayati Datta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 65.
- 21.- Bing Wu, Ruihai Cui, Ying Gao y Zhaouhau Jiang, *Russian Journal of Electrochemistry* 45 (2009) 731.
- 22.- M.Y. Wang, J.H. Chen, Z. Fan, H. Tang, G.H. Deng, D.L. He y Y.F. Kuang, *Carbon* 42 (2004) 3251.
- 23.- Moitrayee Chatterjee, Abhik Chatterjee, Susanta Ghosh e I. Basumallick, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7299.
- 24.- Yu-Wei Chang, Chen-Wei Liu, Yu-Chen Wei y Kuan-Wen Wang, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2161.
- 25.- F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.-M. Léger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, C. Lamy y K.B. Kokoh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628 (2009) 81.
- 26.- Huanqiao Li, Gongquan Sun, Lei Cao, Luhua Jiang y Qin Xin, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6622.
- 27.- Luhua Jiang, Gongquan Sun, Zhenhua Zhou, Weijiang Zhou y Qin Xin, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 665.
- 28.- Matthew A. Rigsby, Wie-Ping Zhou, Adam Lewera, Hung T. Duong, Paul S. Bagus, Wolfram Jaegermann, Ralf Hunger y Andrzej Wieckowski, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 15595.