

Síntesi i caracterització de nanopartícules Pt(Cu) amb estructura nucli-escorça per a piles de combustible de baixa temperatura

J. Garcia, I. Sirés, F. Centellas, J.A. Garrido, E. Brillas i P. L. Cabot

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient (LEMMA), Departament de Ciència de Materials i Química Física, Secció de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, planta 4, 08028 Barcelona

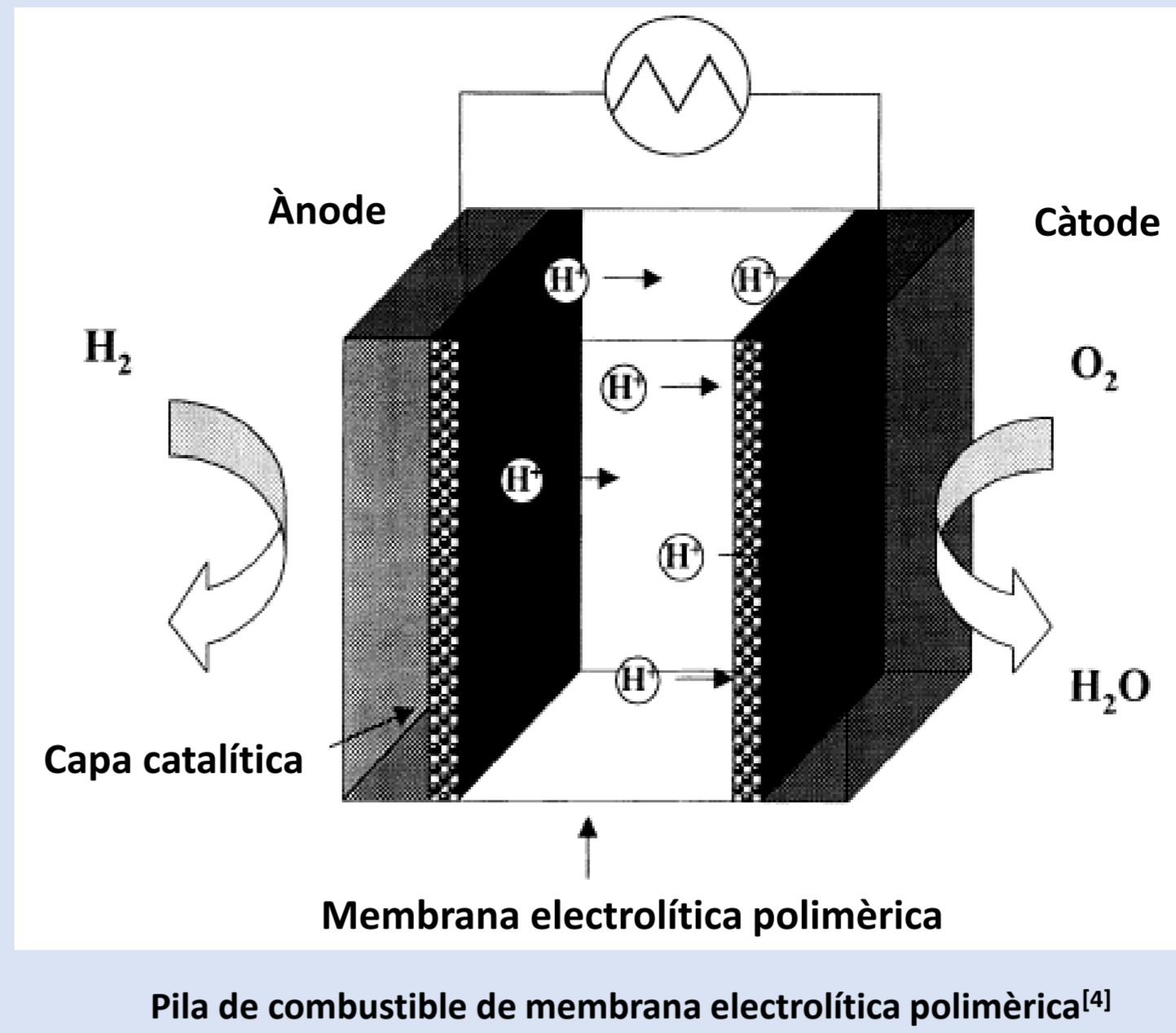
UNIVERSITAT DE BARCELONA

Introducció

Les piles de combustible poden contribuir a la solució de la crisi energètica actual, ja que el procés electroquímic del qual s'obté energia té una alta eficiència i un baix impacte ambiental. Els electrocatalitzadors basats en Pt d'elevada àrea superficial continuen sent la millor alternativa a escollir, degut a la seva elevada activitat catalítica cap a l'oxidació de l'hidrogen. Aquests catalitzadors contenen platí i s'han optimitzat disminuint la mida de les nanopartícules de Pt fins a uns 2 nm i amb un contingut de Pt del 20% en pes.^[1]

El principal inconvenient que presenten les piles de combustible de baixa temperatura és que el platí és un metall poc abundant i car. Una estratègia per a la reducció de la quantitat de platí en els catalitzadors, és la de produir nanopartícules d'estructura nucli-escorça, on el nucli és d'un metall de sacrifici (més econòmic i abundant) i l'escorça és de platí. La síntesi electroquímica d'aquestes nanopartícules ja ha estat estudiada^[2], però degut a les quantitats de catalitzador necessàries per fabricar una pila de combustible, és convenient trobar una síntesi no electrolítica en la qual es pugui sintetitzar quantitats més grans de catalitzador.

Alguns estudis recents han sintetitzat catalitzadors Pt(Cu) de forma no electrolítica utilitzant agents reductors com el NaBH₄ o el formaldehid, però el principal problema que s'han trobat és que les partícules de Cu són de desenes de nanòmetres i que no s'adhereixen al carbó.^[3]

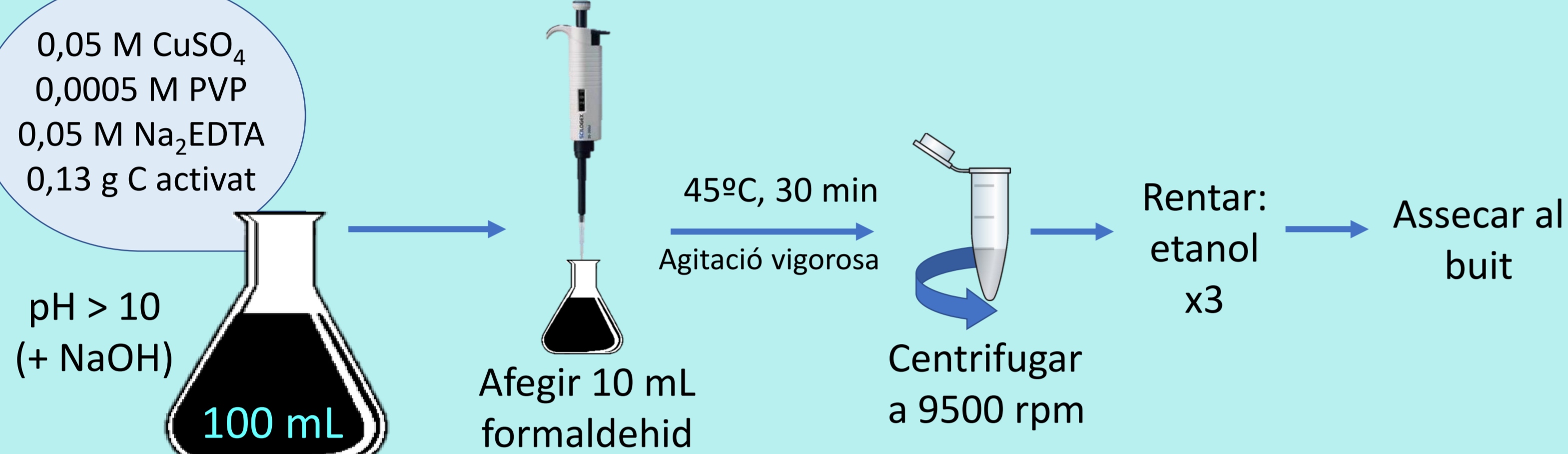


Objectius

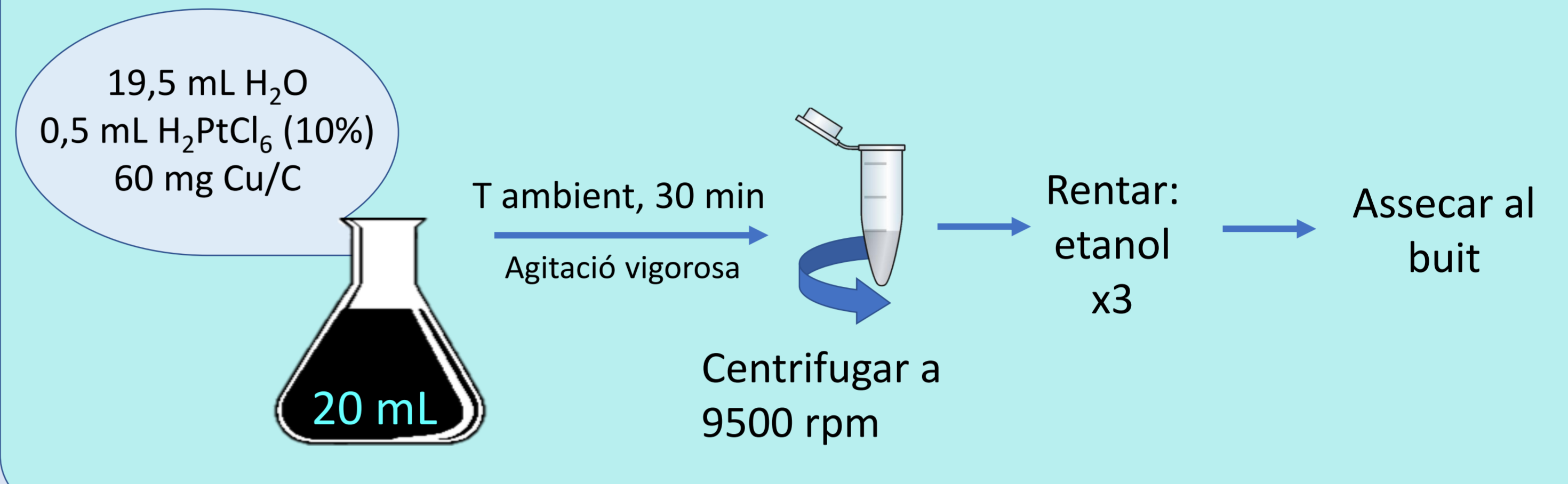
- Síntesi de nanopartícules de Pt(Cu) sobre carbó mitjançant la reducció del coure utilitzant formaldehid com agent reductor.
 - Caracterització microscòpica i cristal·logràfica de les nanopartícules obtingudes.
- Comparació de l'àrea electroquímicament activa de les nanopartícules obtingudes amb la del catalitzador de platí comercial.

Procediment experimental

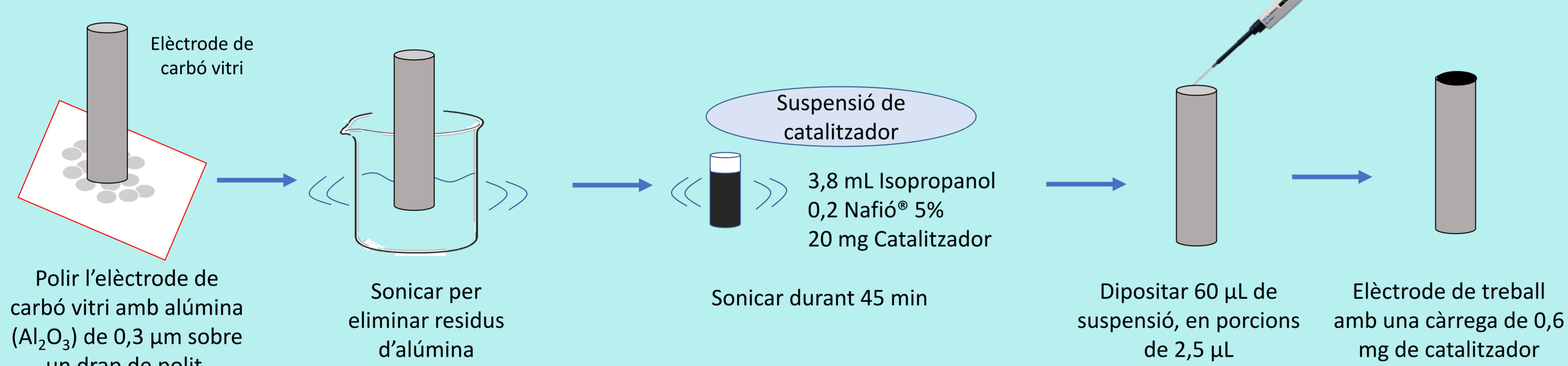
1. Síntesi de nanopartícules de Cu sobre C



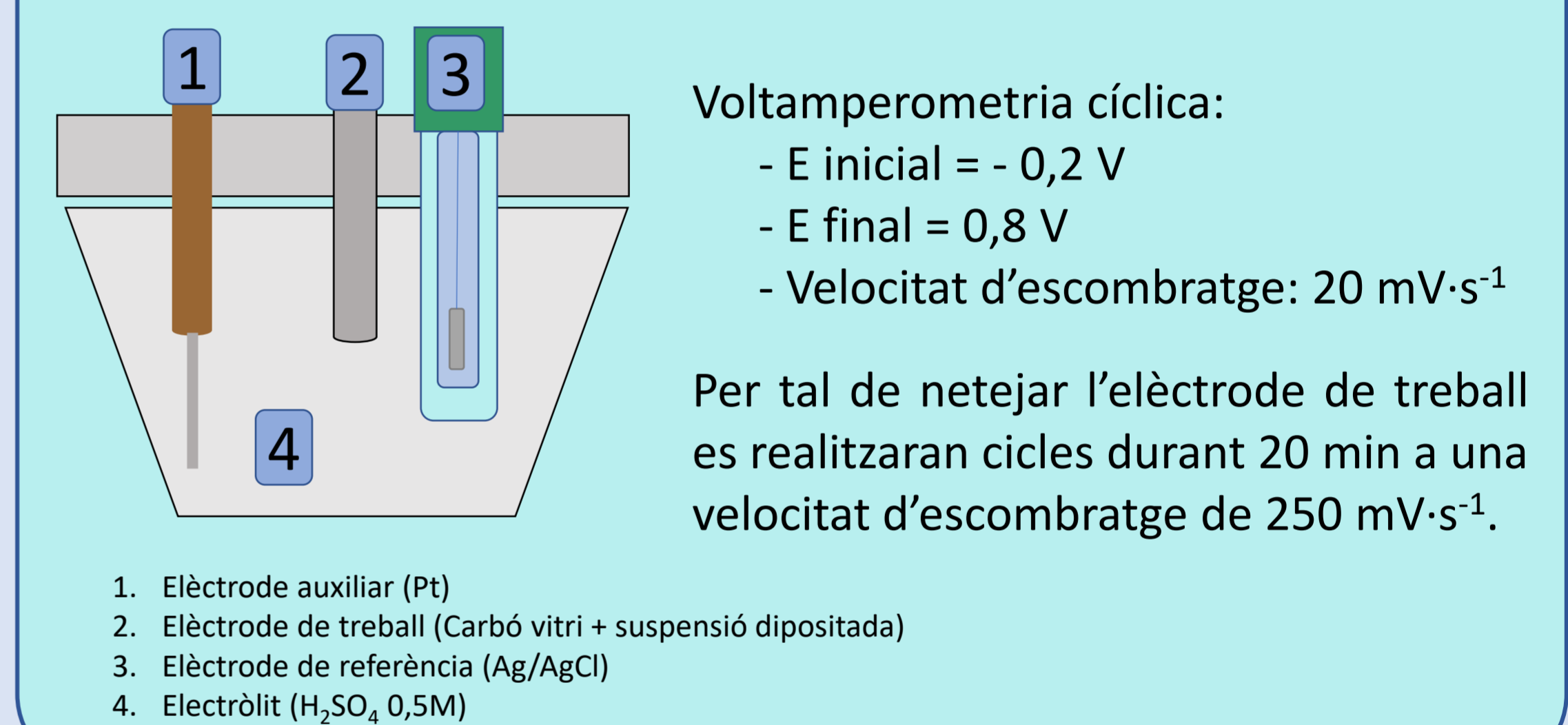
2. Reemplaçament galvànic parcial del Cu pel Pt



3. Preparació de l'electrode de treball

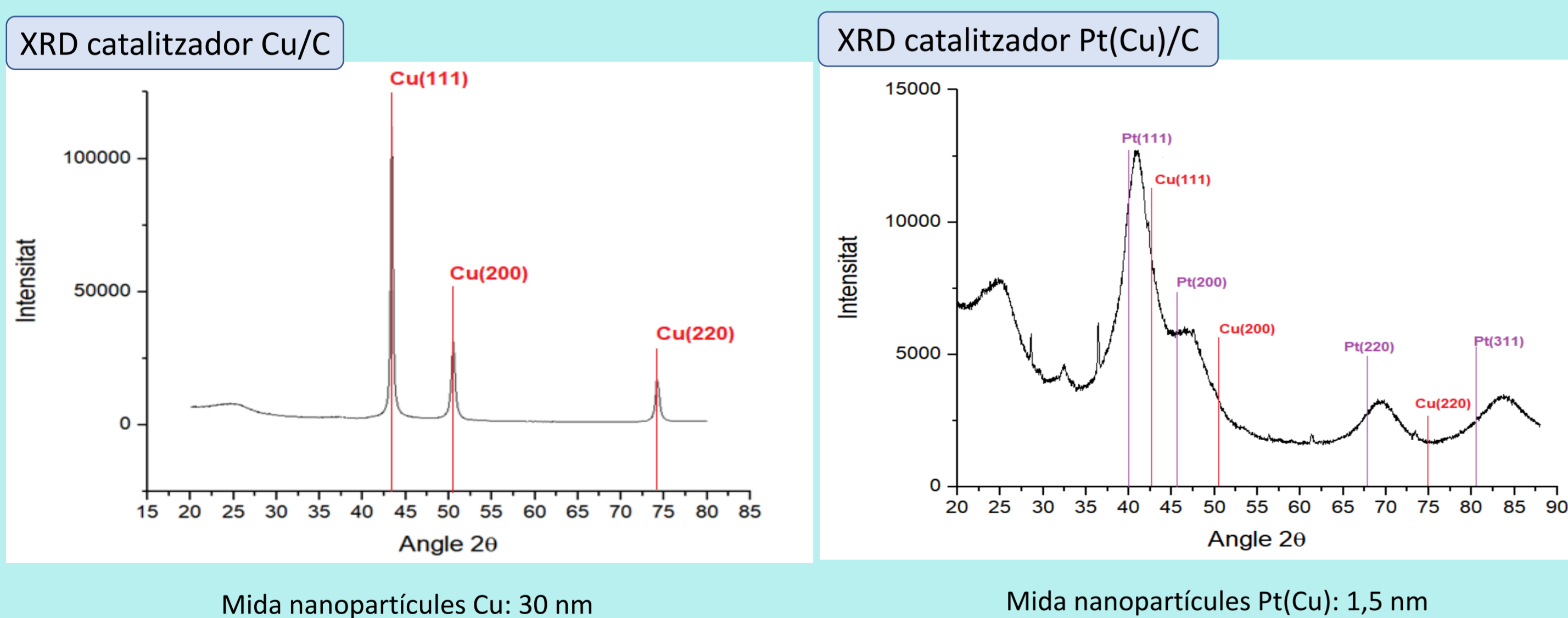


4. Cel·la de tres elèctrodes



Resultats i discussió

Difracció de raig X (XRD)



Plasma acoblat inductivament

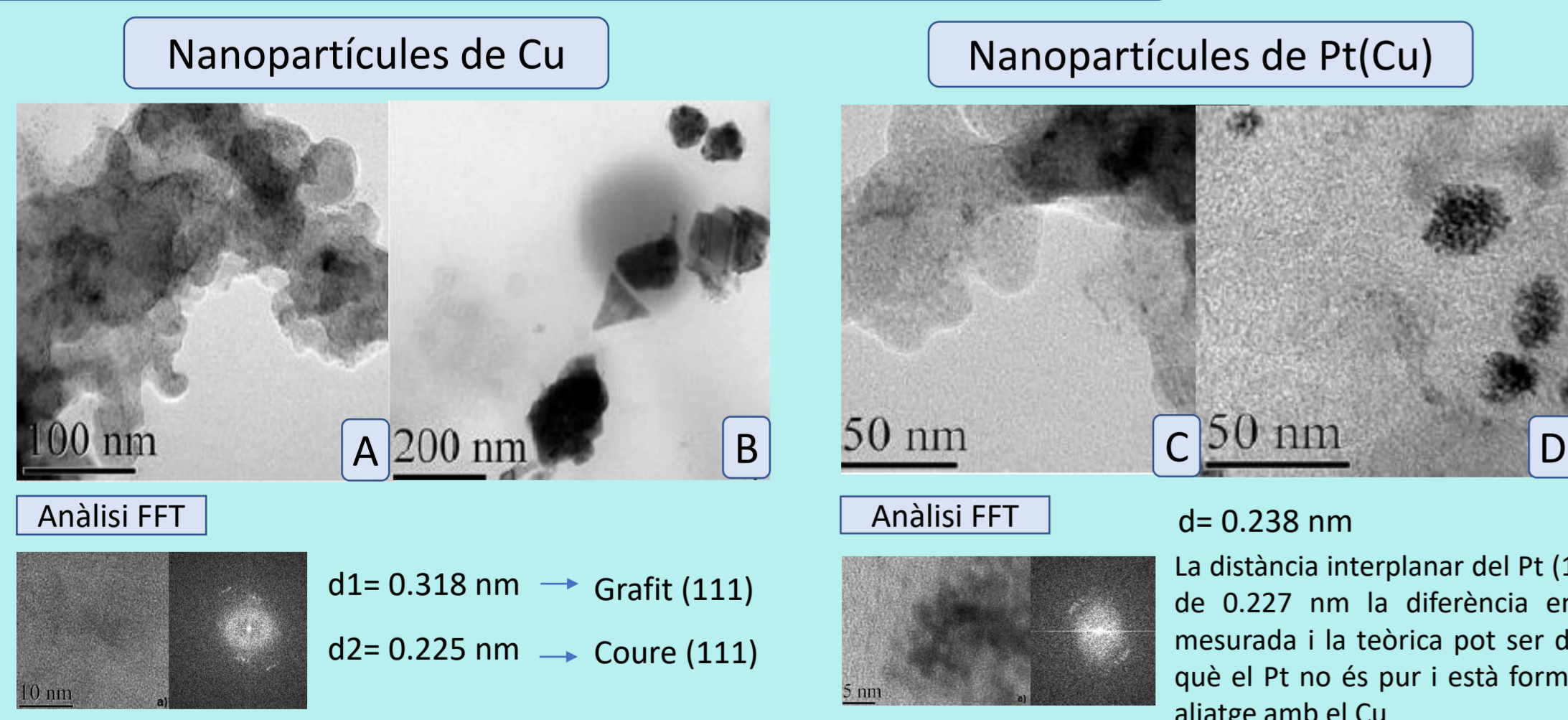
Aquesta tècnica permet conèixer la quantitat de Cu i Pt que hi ha al catalitzador, per tal de saber si s'ha disminuït la càrrega de Pt del catalitzador i calcular l'àrea electroquímicament activa respecte als grams de Pt de la mostra.

A continuació es mostra el contingut de metall de les nanopartícules expressat en % en pes.

Nanopartícules de Cu/C:
33,8% de Cu

Nanopartícules de Pt(Cu)/C:
10,2% de Cu
13,7% de Pt

Microscòpia de transmissió electrònica (TEM)

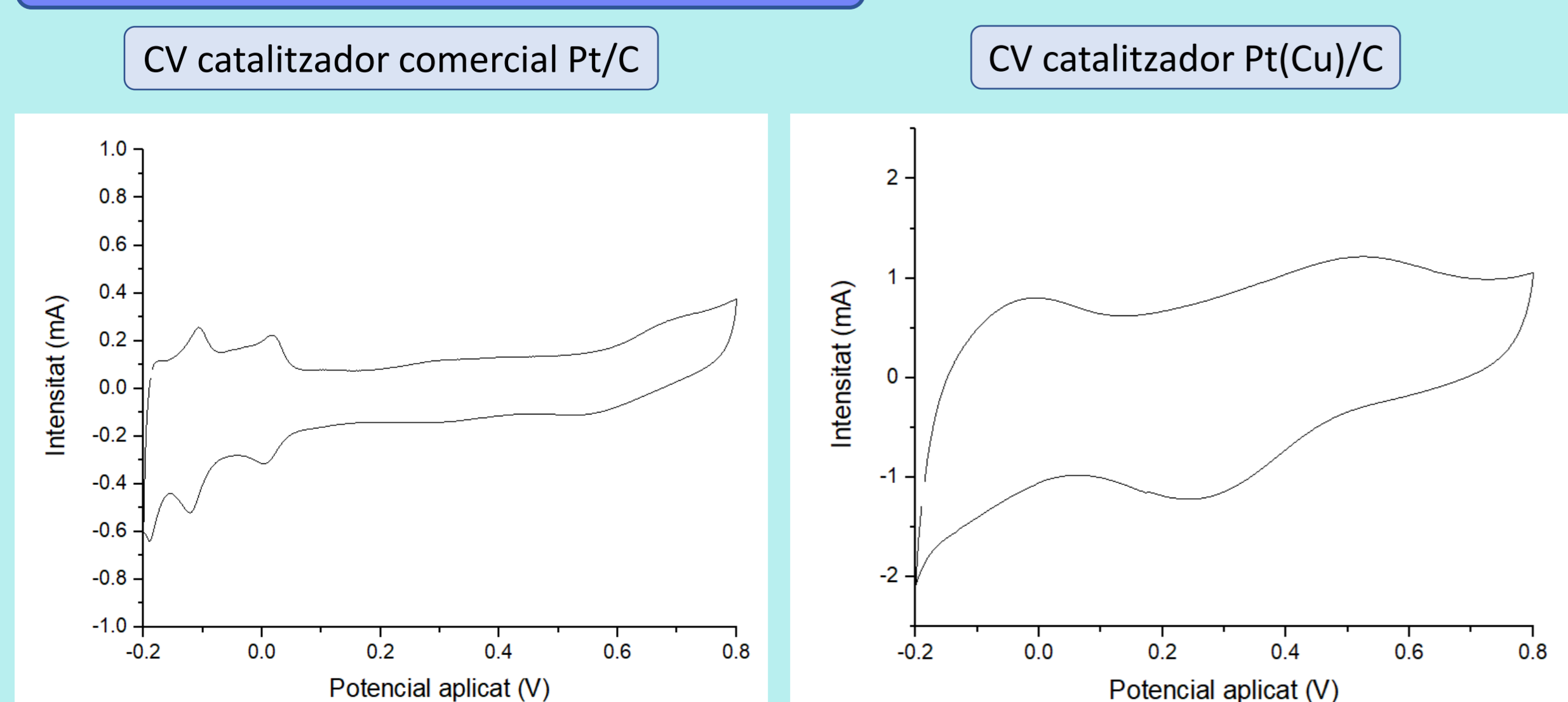


L'anàlisi FFT permet determinar la distància interplanar (distància entre dos plans d'àtoms paral·lels). Aquestes distàncies interplanars són característiques de les estructures dels sòlids cristal·lins i, per tant, permeten determinar a quina estructura cristal·lina correspon allò que estem observant en el TEM d'alta resolució.

Nanopartícules de Cu sobre C:
En la imatge A es poden observar nanopartícules de Cu sobre carbó amb una mida força inferior a les de la imatge B, hi ha molta dispersió de mida.

Nanopartícules de Pt(Cu) sobre C:
En les imatges C i D s'observen nanopartícules molt petites, de l'ordre de 1-2 nm amb menor dispersió que les de Cu.

Voltamperometria cíclica (CV)



Els pics entre -0,2 V i 0,0 V corresponen a l'adsorció/desorció de l'hidrogen al Pt.

En el voltamograma s'observen diferències entre les nanopartícules de Pt i les de Pt(Cu), ja que per a les primeres s'observen dos pics ben definits (corresponents a l'adsorció de l'hidrogen en els plans (110) i (100) mentre que per a les nanopartícules de Pt(Cu) s'observa només un pic, més ample.

Àrea electroquímicament activa

Catalitzador comercial: 5,5 m²·g⁻¹_{Pt}
 Catalitzador Pt(Cu)/C: 4,5 m²·g⁻¹_{Pt}

Conclusions

- S'ha sintetitzat nanopartícules de Pt(Cu) sobre carbó mitjançant la deposició no electrolítica de Cu, utilitzant formaldehid com a agent reductor, seguit del reemplaçament galvànic parcial del Cu pel Pt.
- La caracterització per XRD i l'anàlisi FFT de les micrografies HRTEM mostren que les nanopartícules tenen una estructura d'aliatge Pt-Cu.
- La mida de les nanopartícules de Pt(Cu) és de 1,5 nm, és a dir, d'una mida similar a les nanopartícules de Pt del catalitzador comercial.
- El contingut de Pt en el catalitzador s'ha disminuït considerablement respecte al comercial (de 20% al 13% de Pt).
- L'àrea electroquímicament activa és molt semblant a la del catalitzador comercial i per tant, el catalitzador obtingut pot ser-ne un bon substitut.

Referències

- Esparbé, I.; Brillas, E.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Arias, C.; Cabot, P. L. Structure and Electrochemical Performance of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles. *J. Power Sources* **2009**, *190* (2), 201–209.
- Caballero-Manrique, G.; Brillas, E.; Centellas, F.; Garrido, J.; Rodríguez, R.; Cabot, P.-L. Electrochemical Oxidation of the Carbon Support to Synthesize Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) Core-Shell Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Catalysts* **2015**, *5* (2), 815–837.
- Georgieva, J.; Valova, E.; Mintsouli, I.; Sotiropoulos, S.; Armanyan, S.; Kakaroglou, A.; Hubin, A.; Steenhaut, O.; Dille, J. Carbon-Supported Pt(Cu) Electrocatalysts for Methanol Oxidation Prepared by Cu Electroless Deposition and Its Galvanic Replacement by Pt. *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *44* (2), 215–224.
- Rikukawa, M.; Sanui, K. Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463–1502.

Agraïments

Els autors agraeixen als Centres Científics i Tecnològics de la UB les facilitats per a la realització de les mesures analítiques per ICP-OES, XRD, SEM i TEM, així com el finançament rebut com a Grup Consolidat al projecte 2014SGR83.