

OXIDACIÓN ANÓDICA DE ETANOL CON UN CATALIZADOR PtRu/C

A.Herrera¹, L. C. Ordóñez^{1*}, M.A. Smit¹, P. Roquero²

1.- Unidad de Energía Renovable, Centro de Investigación Científica de Yucatán 43 # 130 Chuburnáde Hidalgo, Mérida, Yucatán, México, 97200. 2.-Facultad de Química, C.U. UNAM, México. 04510.

Tel: +52 (999) 942 83 30 Fax: +52 (999) 981 39 00 email: lcol@cicy.mx,

RESUMEN

En este trabajo se estudia la reacción de electro-oxidación del etanol utilizando diferentes relaciones molares de Pt-Ru en catalizadores soportados en carbón. Se prepararon las mezclas metálicas, Pt₄Ru₁, Pt₃Ru₂ y Pt₁Ru₁, sintetizadas por medio de la reducción de las sales precursoras con soluciones de ácido fórmico. Los materiales se soportaron en carbón VulcanXC72. La microscopía electrónica de barrido (MEB), mostró una dispersión homogénea del Pt y Ru sobre el soporte. La presencia del rutenio en el catalizador incrementó la densidad de corriente a pesar de contar con menores áreas catalíticas (adsorción-oxidación de CO) y disminuye el potencial de inicio de la reacción (voltamperometría en estado estacionario). Estos resultados indican que la presencia de rutenio en el catalizador mejora el rendimiento de una DEFC.

Palabras clave: DAFC, oxidación de etanol, PtRu/C

PARA PRESENTACIÓN ORAL.

Introducción

Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC) son dispositivos que transforman la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica a partir de reacciones electrocatalíticas (1). El etanol ha sido considerado muy prometedor como combustible para estos dispositivos ya que presenta una densidad energética cercana a la de la gasolina (2), y además, se puede producir fácilmente de a través de la fermentación y destilación de materia orgánica con altos contenidos de azúcar (3). La reacción de oxidación electroquímica de etanol presenta un mecanismo de reacción complejo, siendo la ruptura del enlace C – C uno de los pasos más lentos (3). Se han sugerido que los productos

predominantes son el ácido acético cuando las concentraciones de etanol son bajas (1 mM) y acetaldehído cuando la concentración de etanol es alta (0.5 M). El rendimiento alcanzado para el producto CO_2 es pequeño (4). El acoplamiento de análisis electroquímicos con IR *in situ* permitió detectar a diferentes potenciales la presencia de las siguientes especies adsorbidas en la superficie del catalizador: CO , CH_3CO , CH_3CHO , CH_3COOH y CO_2 (5). Hitmi (6) y Cámara (7), proponen, a través de pruebas de mediante FTIRS *in situ*, la formación de acetaldehído a bajos potenciales ($E < 600$ mV vs. RHE) y la oxidación de este para formar ácido acético a potenciales mayores de 800 mV.

Actualmente, el platino es el material con la mejor actividad catalítica para la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas. Sin embargo, los compuestos intermediarios formados en la reacción de electro-oxidación del etanol se adsorben fuertemente, envenenando la superficie activa del catalizador (8). Lo que tiene como consecuencia una disminución en la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo la reacción. Los esfuerzos para mitigar el envenenamiento del Pt, se han concentrado en la adición de promotores (Ru, Mo, Sn) (1) (3). Se ha observado que los catalizadores bimetalicos favorecen una mejor selectividad de la reacción de oxidación del etanol en dirección de la combustión completa a CO_2 (1). Estos materiales bimetalicos incluyen un metal catalítico (Pt) y un metal adicional, que actúa como promotor de la reacción.

Para explicar el efecto sinérgico de la mezcla Pt-Ru, se ha propuesto el mecanismo bifuncional (9) (3) (7) (10). Este propone que el platino oxida el etanol formando CO_{ads} y otros intermediarios, mientras que el rutenio electro-disocia el agua a menores potenciales adsorbiendo especies OH^- en su superficie. Ambas especies, CO_{ads} y OH^- reaccionan para formar CO_2 , y con esto se previene la acumulación de las especies que envenenan los sitios activos del platino y la oxidación del alcohol ocurre más rápido y a bajos potenciales (1) (11).

La composición del catalizador PtRu influye en gran medida sobre la actividad catalítica para la oxidación del etanol (3) (12). La estructura cristalina del Pt puro es cúbica centrada en la cara (fcc), mientras que la del Ru es hexagonal compacta (hcp) (13). Para fracciones atómicas de hasta 0.7 de Ru, el Ru reemplaza los átomos de Pt en los puntos de la red de la

estructura fcc. Arriba de 0.7 de Ru, los átomos de Pt reemplazan a los de Ru en la estructura hcp (3).

Una relación 85: 15 de Pt:Ru ha mostrado una mayor actividad de electro-oxidación del etanol (1). El rendimiento del CO₂, acetaldehído y ácido acético formados en la oxidación del etanol en los catalizadores PtRu/C es mayor que en un catalizador de Pt/C (4). Otros autores (12) mencionan que el efecto promotor de Ru se observa hasta que alcanza una concentración del 20%, incrementándose a su máxima actividad catalítica cuando la concentración se encuentra entre el 37 – 40 %. Estudios con FTIRS in situ indican que a concentraciones mayores al 40% de Ru, la actividad del catalizador comienza a disminuir, debido a que existe un aparente efecto negativo del Ru al inhibir la adsorción de etanol porque se reducen los sitios activos del Pt.

Este trabajo se dirigió a encontrar una proporción molar Pt-Ru óptima, preparando los materiales mediante la reducción química de las sales precursoras con soluciones de ácido fórmico. Se estudiaron tres relaciones molares diferentes para el electrocatalizador Pt-Ru soportado en carbón vulcan XC72R: Pt₄Ru₁/C, Pt₃Ru₂/C, Pt₁Ru₁/C. Como materiales de referencia se prepararon los catalizadores Pt/C y Ru/C. Los materiales preparados contienen 80% en peso de soporte de carbón y el restante 20% es una mezcla bimetálica Pt-Ru.

1. Metodología

2.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron utilizando ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) y tricloruro de rutenio (RuCl₃), como sales precursoras; Vulcan XC-72 como material de soporte y soluciones 0.1 M de ácido fórmico como agente reductor. En un sistema a reflujo a temperatura ambiente se puso en contacto 0.8g de soporte con la solución 0.1M de HCOOH durante 1 h, la agitación fue vigorosa. Posteriormente, se añadieron gota a gota soluciones de las sales precursoras con las cantidades adecuadas para tener la relación de Pt y Ru buscadas. Se dio un tiempo de contacto de 2 h y posteriormente se calentó el sistema a

80°C. Después, el catalizador fue separado y lavado con agua tipo I para eliminar los iones cloruro. Los materiales se dejaron secar a 100°C durante 24 h.

2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de DRX se realizaron en un equipo Siemens 5000 con una radiación de Cu (1.5406 \AA de longitud de onda) y operado a 35 keV y 25 mA. Se realizó un barrido de 0.02° cada 3 segundos, para valores de 2θ entre 5° y 90° . Los patrones de difracción obtenidos se utilizaron para determinar los parámetros de la red cristalina, las fases cristalinas presentes y el tamaño promedio de cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Las relaciones molares elementales se determinaron con el análisis EDX utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol, modelo JSM-6369LV. Se tomaron muestras de los catalizadores en cantidades suficientes para cubrir el porta muestras del microscopio.

2.4 Caracterización electroquímica

Para analizar el comportamiento de los materiales preparados en la oxidación anódica del etanol, se realizaron las siguientes pruebas electroquímicas: voltamperometría cíclica, voltamperometría por muestra de corriente, adsorción-oxidación de CO y espectroscopía de impedancia electroquímica. Se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 302 con módulo FRA y el software Nova 1.4.

Se preparó una tinta catalítica mezclando $10 \mu\text{L}$ de Nafion al 5% en peso y $10 \mu\text{L}$ de isopropanol por cada de miligramo de catalizador. Esta mezcla se homogenizó en un baño ultrasónico durante 20 min. Se depositaron $5 \mu\text{L}$ de la tinta en un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro quedando conformado el electrodo de trabajo. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de referencia de mercurio/Sulfato mercurioso; una barra de grafito como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo fue cada uno de los materiales estudiados en el presente trabajo. Antes

de cada prueba electroquímica, se corrieron ciclos de potencial en electrolito de soporte (H_2SO_4 0.5 M) hasta que la señal de los voltamperogramas se estabilizara.

Las pruebas de *voltamperometría cíclica* se realizaron desde 0.0 V hasta 1.5 V (ERH) a una velocidad de barrido de 10 mV/s. El medio de trabajo fue una solución 1 M de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con 0.5 M de H_2SO_4 .

Los experimentos de *adsorción-oxidación de CO* se realizaron aplicando al electrodo de trabajo un potencial de 0.1 V vs ERH, durante 30 minutos en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturada con CO. Posteriormente, se cambió la solución de trabajo por una solución 0.5 M de H_2SO_4 libre de CO y se corrieron dos ciclos de potencial desde 0 hasta 1.5 V vs ERH a 10 mV/s. Se calculó el área activa conociendo que la carga equivalente de una monocapa de CO linealmente adsorbido es de 420 mC/cm^2 .

La *voltamperometría en estado estacionario* se realizó en un rango de potencial desde 0.0 V hasta 1.4 V vs ERH. Se fijó el potencial cada 10 mV y se registró la corriente durante 30 segundos. Se realizó un muestreo de la corriente a los 6 segundos y con ello se fue construyendo la curva I vs E.

En las caracterizaciones de *espectroscopia de impedancia electroquímica* se realizó un barrido de frecuencia desde 10 KHz hasta 0.01 Hz, usando un potencial rms de 5 mV, y 30 puntos de medición. Se evaluaron once potenciales desde 400 hasta 1400 V vs ERH para observar el comportamiento del catalizador en varios momentos de la reacción de oxidación de etanol. La gráfica obtenida en cada potencial se analizó con el software Nova 1.4 para determinar la corriente de intercambio.

2. Resultados

Los resultados del análisis de EDX (tabla 2) muestran que la relación entre el soporte de carbón y los metales es cercana a los valores deseados (80% en peso). Con respecto a la relación atómica se observa una variación menor del 7 % entre el valor real y el teórico.

Tabla 2. Análisis elemental de los catalizadores mediante EDX.

	Molar %				% peso		Tamaño de cristal (nm)		Distancia de red cristalina	
	Pt		Ru		Metales	C soporte	Pt ^a	Ru ^a	Pt	Ru
	Teórico	Real	Teórico	Real						
Pt/C	100	100	0	0	14.42	85.58	2.2	-	3.319	-
Pt4Ru1/C	66.66	66.66	33.33	33.33	17.10	83.90				
Pt3Ru2/C	60.00	64.31	40.00	35.68	15.28	84.72				
Pt1Ru1/C	50.00	48.45	50.00	51.54	25.35	74.65				
Ru/C	0	0	100	100	1.94	98.05	-		-	

Los resultados de DRX (figura 3) mostraron Pt metálico con una estructura fcc en todos los materiales con Pt. En $2\theta = 42$ se observa un pico atribuible al Ru. El tamaño de los cristales fue de alrededor de 2 nm (tabla 2).

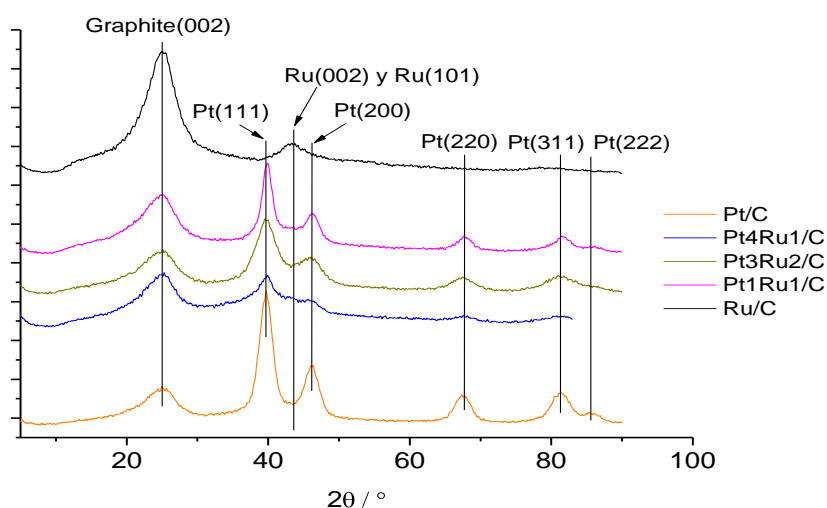


Figura 3. Patrones de difracción de la serie PtRu/C.

La figura 4 presenta los resultados del análisis de adsorción-oxidación de CO. En el primer ciclo se observan los picos correspondientes a la oxidación del CO, en donde se liberan los sitios activos del Pt. En el segundo ciclo se observan las señales características de Pt. Se observó que con una mayor presencia de Ru disminuye la cantidad de CO oxidado. Las

áreas calculadas con base a oxidación de CO adsorbido son: 2.83 m²/g para el Pt/C, 1.57 para el Pt₄Ru₁/C y 0.33 para el Pt₁Ru₁/C. En el Pt₃Ru₂/C no se obtuvieron valores detectables y en la prueba del Ru/C se verifica que el Ru no es un material catalítico para la oxidación de CO.

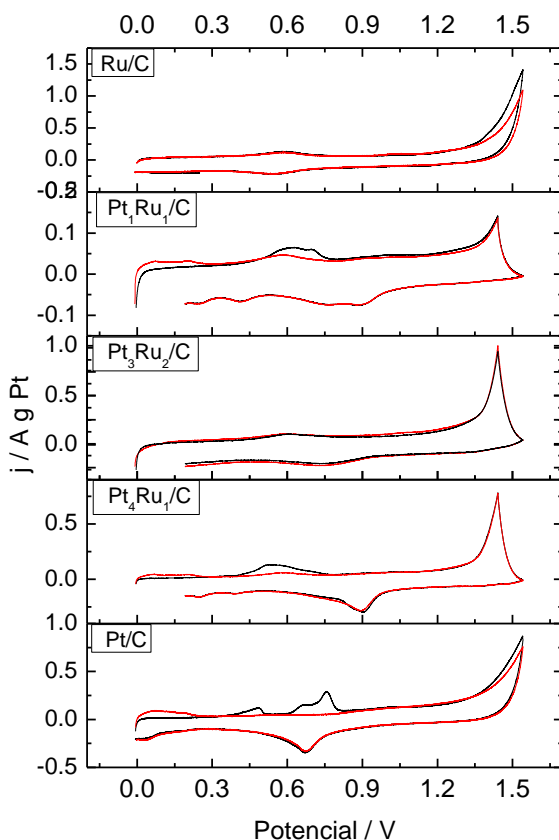


Figura 4. Voltamperogramas de la oxidación de CO. Negro = oxidación de CO adsorbido, rojo = señal del catalizador en H₂SO₄. Velocidad de barrido: 10 mV/.

En la figura 5 se presentan los voltamperogramas de Pt/C tanto en H₂SO₄ 0.5M como en el medio de trabajo (CH₃CH₂OH 1.0 M + H₂SO₄ 0.5 M). En electrolito soporte se puede observar los picos de desorción de protones antes de 0.2 V, el inicio de la oxidación del carbón a partir de 0.4 V y la oxidación de Pt⁰ a Pt²⁺ a partir de 0.7 V y a partir de 1.4 V se presenta la evolución de oxígeno. En el barrido de regreso se observa la reducción del Pt²⁺ a

Pt⁰ la cual empieza en 0.95 V y presenta un máximo en 0.5 V. Y por último se observa la adsorción de protones a potenciales menores de 0.2V. En la figura 5b, se observan 3 picos de oxidación, dos en el barrido hacia potenciales positivos y uno en el barrido de regreso. Estudios publicados de análisis in situ (6) indican que los primeros dos picos corresponden a la formación de especies intermediarias, el primero al acetaldehído y el segundo al ácido acético. También se observa un hombro en el primer pico (0.6 V) que corresponde a la disociación del agua. El pico en el barrido de regreso corresponde a la oxidación de las especies intermediarias adsorbidas.

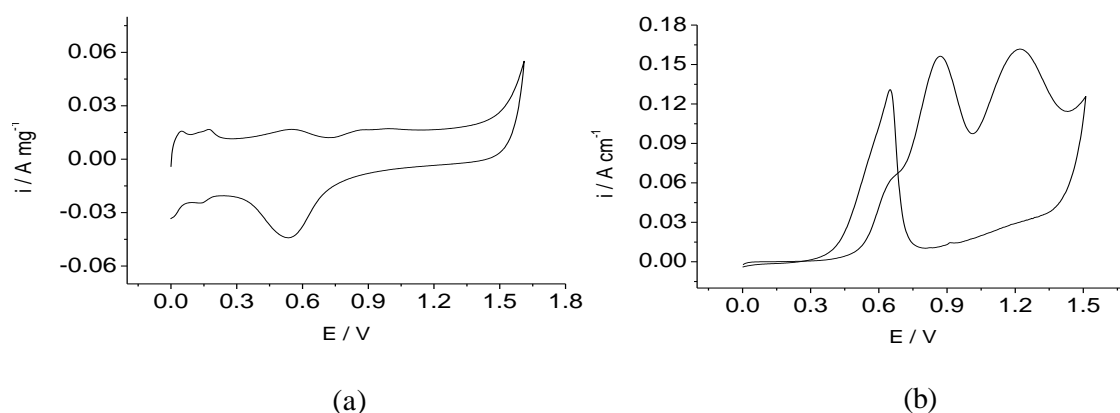


Figura 5. Voltamperogramas del Pt/C en (a) H_2SO_4 0.5 M, 0.1 Vs^{-1} y en (b) H_2SO_4 con etanol 1 M a 0.01 Vs^{-1} .

Los análisis electroquímicos de voltamperometría cíclica de la serie PtRu/C son presentados en la figura 6. El material Ru/C no muestra actividad catalítica para la oxidación del etanol. Se puede observar que el catalizador Pt₃Ru₂/C presenta las densidades de corriente más altas de la serie, seguido por el Pt₁Ru₁, lo cual indica que la proporción óptima del Ru en el catalizador se encuentra entre 40 y 50 %, tal como lo indican los estudios de Spinacé (14) y Cámara (12). Por otro lado la escasa presencia de Ru (Pt₄Ru₁) no aumenta significativamente la actividad catalítica.

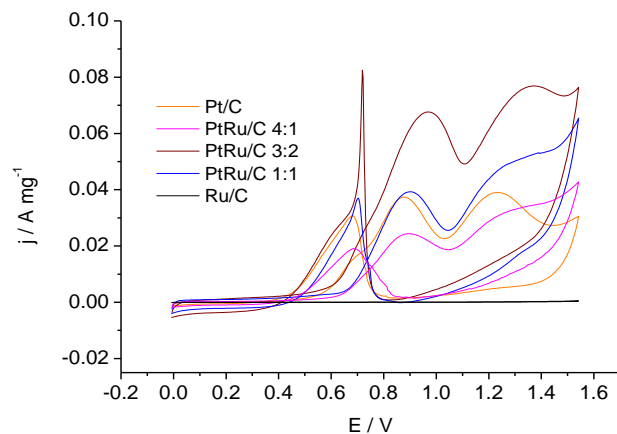


Figura 6. VC de la serie PtRu/C en 1M de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 M H_2SO_4 a 10 mV/s

Cuando se evalúan los catalizadores en estado estacionario (figura 7) se observan dos picos de oxidación, el primero correspondiente a la formación de acetaldehído y el segundo a la de ácido acético. El pico de formación de ácido acético es pequeño y poco definido, lo cual indica que la formación de esta especie ocurre en cantidades menores cuando el barrido de potencial se realiza en estado estacionario. Por otra parte, también se observa que el Pt/C presenta una mayor densidad de corriente, sin embargo el potencial de inicio de reacción y es menor para el catalizador Pt3Ru2/C.

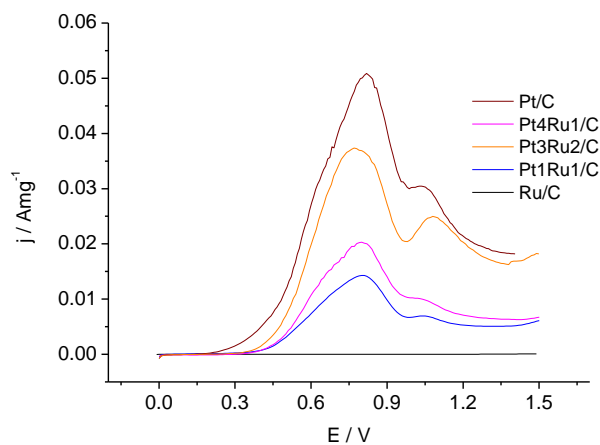


Figura 7. VEE de la serie PtRu/C en 1M de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 M H_2SO_4 .

Del análisis de las pruebas electroquímicas se obtienen los valores de inicio de reacción y corrientes máximas (presentados en la tabla 3). Puede verse que, de todos los materiales, Pt3Ru2/C es el que presenta la mayor densidad de corriente por cada mg de Pt en la voltamperometría cíclica ($j=0.067$).

Tabla 3. Potenciales y densidades de corrientes máximos en los picos de oxidación

Pico		Pt/C		Pt4Ru1/C		Pt3Ru2/C		Pt1Ru1/C	
		E	j	E	j	E	j	E	j
		(V)	(A/mgPt)	(V)	(A/mgPt)	(V)	(A/mgPt)	(V)	(A/mgPt)
VC ^a	A	0.89	0.037	0.90	0.024	0.97	0.067	0.90	0.039
	E _{Ini}	0.37		0.40		0.38		0.37	
VEE ^b	A	0.82	0.055	0.80	0.020	0.78	0.037	0.80	0.014
	E _{Ini}	0.14		0.23		0.22		0.24	

(a) voltamperometría cíclica a 10 mV/s (VC), (b) voltamperometría en estado estacionario (VEE)

En la figura 8 se presentan los gráficos Nyquist. En la figura 8a (Pt/C en una solución 0.5 M de H₂SO₄ con 1.0 M de etanol) se pueden apreciar los cambios de Z'' cada potencial debidos a las diferentes etapas de la electro-oxidación del etanol. También se ve que la oxidación del Pt modifica las características de la interface, cambiando el comportamiento de las curvas en los potenciales de 0.9 y 1.0 V. Cuando se evaluó la impedancia en los diferentes mariales (figura 8b) se observa que el Pt/C presenta el valor de Z'' más alto y el Pt3Ru2/C el más bajo, lo cual se ve reflejado en los valores de la corriente de intercambio (i_0). La i_0 está relacionada con la cinética de la reacción de oxidación del etanol mediante la ecuación de Butler-Volmer, esto nos indica que el Pt3Ru2/C ($i_0 = 4$ mA), presenta la mayor tasa de reacción, seguido del Pt1Ru1/C ($i_0 = 3.5$ mA), el Pt4Ru1/C ($i_0 = 3.1$ mA) y por último el Pt/C ($i_0 = 1.9$ mA).

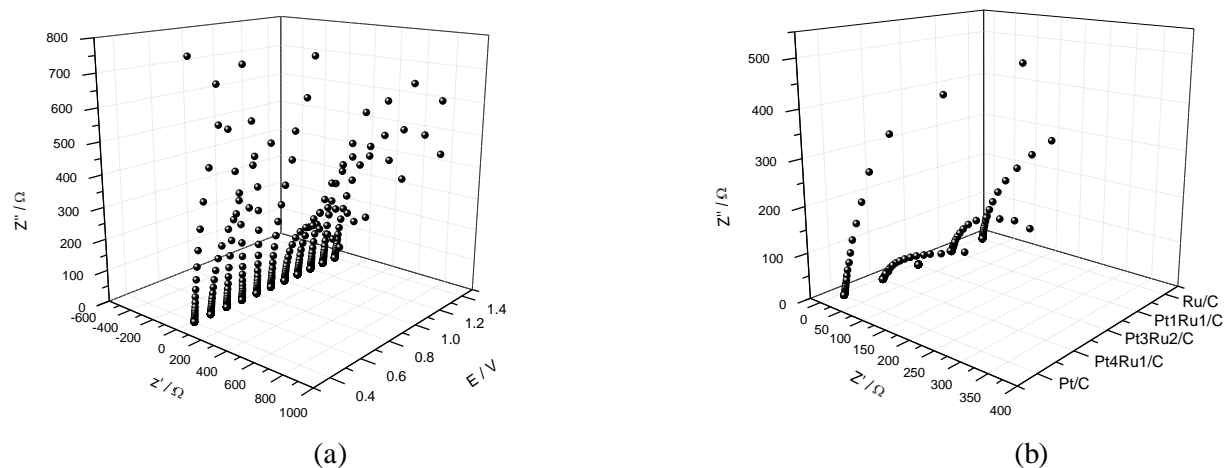


Figura 8. Nyquist EIS en 1M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 M de H_2SO_4 . (a) Pt/C a diferentes potenciales, (b) Serie PtRu/C a $E=0.5$ V vs ERH.

3. Conclusiones

Las pruebas físicas realizadas (EDX-SEM y DRX) confirman la presencia del Pt y Ru en los materiales preparados con una relación molar y tamaño de cristal adecuados para la reacción de electro-oxidación del etanol, como se verificó con los análisis electroquímicos de voltamperometría cíclica. El área catalítica activa calculada a partir del análisis de adsorción de CO, indica que la presencia de Ru disminuye la cantidad de sitios activos del Pt, sin embargo esto no significa un menor rendimiento de la oxidación del etanol; por el contrario, el inicio de reacción y densidades de corriente máxima obtenidos de los análisis electroquímicos de voltamperometría en estado estacionario; así como la corriente de intercambio, calculada a partir de la espectroscopía por impedancia electroquímica, indican que la mezcla Pt-Ru sobre carbón mejoran la electrooxidación del etanol, en particular, el Pt3Ru2/C resultó ser la proporción óptima.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen a Santiago Duarte y Tanit Toledano por las mediciones de EDX, Gustavo Martínez por el soporte técnico en el laboratorio. A la Beca Conacyt No.272950.

Al Proyecto Conacyt No. 58332 Ciencia básica, Joven investigador. Al UNICAT-Fac. Química, UNAM y a Daniel Aguilar del Cinvestav-Mérida.

5. Referencias

1. Lamy, C, Belgsir, E. M. y Léger, J-M. , J. of Appld. Electrochem., 31, 2001, 799-809.
2. Fierro, Peña, Martínez, Tsiouvaras, Rojas, Hernández, Avances en celdas de combustible PEM, 31, 2001, 799-809.
3. Antolini, E. Journal of Power Sources, 170, 2007, 1-12.
4. Wang, H., Jusys, Z., Behm, R. J. Journal Phys. Chem. B. 108, 2004, 19413-19424.
5. Vigier, Rousseau, Coutanceau, Leger, Lamy, Topics in Catalysis 40, 2006, 111- 121
6. Hitmi, Electrochemica acta, 39, 1994, 407-415.
7. Cámara, de Lima, Iwasita, Journal of electroanalytical chem., 585, 2005, 128-131.
8. Iannello, Remo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 471, 1999, 167-179.
9. Watanabe, M., Motoo, S., Electroanal. Chem. and interfacial Electrochem., 60, 1975, 267-273.
10. Petri, O., Journal solid state electrochem., 12 2008, 609-642.
11. Lee, Dokiol, Hwang, Siwoo, Lee, Journal of Power Sources, 145, 2005, 147-153.
12. Camara, Lima, Iwasita, Electrochemistry communications, 6, 2004, 812-815.
13. Kittel, Introducción a la física del edo. sol., Reverté, 2005, 10-45.
14. Spinacé, 137, 2004, 17-23.
15. U.S. Department of Energy. *FC handbook*. Morgantown: Parsons Inc., 2000, 1-12.