

Evaluación de mezclas Pt-Ru/C como catalizadores de la electro-oxidación de etanol

Evaluating Pt-Ru/C mixtures as ethanol electro-oxidation catalysers

Bibian Hoyos¹, Javier González², Carlos Sánchez³

RESUMEN

En este trabajo se estudia, mediante la técnica de voltametría cíclica, la oxidación electro-catalítica de etanol en soluciones de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas y concentraciones utilizando como catalizadores mezclas de platino-rutenio soportadas en carbón vítreo. Los resultados indican que la oxidación de etanol en estos electrodos es irreversible, de cinética lenta, está controlada por la transferencia de carga y se lleva a cabo mediante un mecanismo de reacción bi-funcional: Adsorción de etanol sobre los átomos de platino y oxidación adicional de las especies adsorbidas en presencia de óxidos de platino y rutenio. Los resultados experimentales muestran un aumento en la actividad catalítica con los electrodos Pt₉₂Ru₈ y Pt₈₅Ru₁₅ y una posterior disminución en la actividad para electrodos con cantidades mayores de rutenio.

PALABRAS CLAVES: oxidación de etanol, electro catálisis, ánodos de platino.rutenio.

ABSTRACT

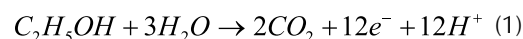
This work studies ethanol electro-catalytic oxidation by cyclic voltametry in sulphuric acid solutions at different temperatures and concentrations, using platinum-rutenium mixtures supported in vitreous carbon as catalysers. The results indicate that ethanol oxidation in these electrodes is irreversible, has slow kinetics, is controlled by charge transfer and is brought about by a bi-functional reaction mechanism, this being ethanol adsorption on platinum atoms and additional oxidation of species adsorbed in the presence of platinum and rutenium oxides. Experimental results show increased catalytic activity with Pt₉₂Ru₈ and Pt₈₅Ru₁₅ electrodes, followed by reduced activity for electrodes having a greater quantity of rutenium.

KEY WORDS: ethanol oxidation, electro-catalysis, platinum-rutenium anodes.

Recibido: Junio 15 de 2004
Aceptado: Agosto 10 de 2004

1. Introducción

El desarrollo de celdas de combustible de etanol directo es una actividad de investigación que tiene un gran interés debido a que estas celdas se pueden emplear, en forma segura, como fuente eléctrica para vehículos y dispositivos portátiles. El desarrollo de catalizadores anódicos con alta actividad, acompañado con una estructura apropiada del ánodo de la celda, son los aspectos más importantes para la obtención de una celda de combustible de etanol de alta eficiencia. Ese interés creciente está motivado especialmente porque el etanol se considera una forma conveniente de almacenamiento de energía con una alta densidad energética (Ec. 1) y con una fuerza electromotriz teórica de la celda alta ($E_{tem} = 1.145$ V)



La gran mayoría de las investigaciones sobre electrooxidación de etanol se han enfocado en la evaluación del platino como catalizador y se ha buscado principalmente identificar los intermediarios y los productos de la reacción (Iwasita y otros, 1989; Ianniello y otros, 1999; Fujiwara y otros, 1999; Lamy y otros, 2001). En esos trabajos se reporta que los productos principales de la reacción de oxidación de etanol son CO₂, CH₃CHO y CH₃COOH. El CO₂ se forma mediante un intermediario quimiadsorbido, mientras que el acetaldehído es formado por un intermediario débilmente adsorbido. Adicionalmente, en la región de altos sobrepotenciales ($E > 0.8$ V vs. ERH) se favorece la formación de CH₃COOH,

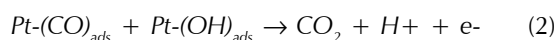
1 Profesor asociado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: bahoyos@unalmed.edu.co

2 Profesor asociado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: jgonzale@unalmed.edu.co

3 Profesor asociado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: cisanche@unalmed.edu.co

y se ha establecido que a altas concentraciones de etanol se favorece la formación de CH_3CHO , mientras que se inhibe la formación de CH_3COOH y de CO_2 .

Todos los estudios llevan a concluir que cuando se utiliza platino puro como catalizador, la etapa que controla la velocidad de la reacción es:



Esto muestra que la presencia de especies oxigenadas es un aspecto clave para completar la reacción de oxidación. Una de las formas convenientes para proporcionar las especies oxigenadas es el uso de mezclas platino-metal, en las cuales el segundo metal suministra las especies oxigenadas a bajos potenciales.

Hasta la fecha no tenemos conocimiento de estudios de la electrooxidación de etanol en catalizadores *Pt-Ru* que se enfoquen en determinar la actividad catalítica, los parámetros cinéticos o la identificación de la etapa controlante del proceso (difusión, adsorción, transferencia electrónica).

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de mezclas *Pt-Ru/C* como catalizadores de la oxidación de etanol, a diferentes temperaturas y concentraciones. Al final se propone un esquema de reacción que permite explicar los resultados obtenidos.

2. Sección experimental

Para el estudio de la electro-oxidación de etanol en catalizadores de platino y mezclas platinorutenio soportadas en carbón vítreo, se fabricaron seis electrodos y se estudió la respuesta de esos electrodos en voltametrías cíclicas y en curvas de corriente vs. potencial en estado cuasiestacionario, variando la concentración de etanol, la concentración del electrolito soporte (ácido sulfúrico) y la temperatura.

Las medidas se realizaron en una estación de trabajo Bio Analytical System (B.A.S. 100 b/w), que consta de una celda de tres electrodos equipada con una chaqueta para control de temperatura, bajo atmósfera de nitrógeno. Como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino policristalino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de $Ag/AgCl$, ($NaCl$ 3.0 M). Sin embargo, todos los potenciales están reportados con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno (ERH).

Las soluciones se prepararon con agua destilada (Aqua Thin) y los reactivos de grado analítico se utilizaron tal y como los suministra el fabricante: H_2SO_4 , C_2H_5OH , HNO_3 , $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ y $RuCl_3$ (Merck).

La construcción de los soportes de carbón vítreo, la electrodeposición de los metales sobre el soporte y la caracterización final de los electrodos, se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en un trabajo anterior

(Hoyos y otros, 2003). En la Tabla 1 se muestra la relación entre las cantidades de platino y rutenio utilizadas en la solución de electrodeposición y la misma relación en la superficie de los electrodos construidos.

Tabla 1. Relación Pt a Ru (en % atómico) en la solución de depositación y en la superficie de los electrodos.

Nombre	Relación (% atómico) Pt:Ru	
	En solución	En la superficie
Pt/C	100:0	100:0
Pt _{0.92} Ru _{0.08}	81:19	92:8
Pt _{0.85} Ru _{0.15}	70:30	85:15
Pt _{0.67} Ru _{0.33}	44:56	67:33
Pt _{0.50} Ru _{0.50}	20:80	50:50
Ru/C	0:100	0:100

Antes de cada prueba, los electrodos se trataron químicamente en H_2SO_4 1.0 M a temperatura ambiente durante 10 minutos y se realizó una limpieza electroquímica a -0.1V y a 1.6 V (vs. ERH) durante cinco minutos en cada potencial, luego de lo cual se realizó la adición del etanol a circuito abierto (con el consecuente desplazamiento espontáneo del potencial). Estas soluciones fueron desaireadas mediante despojamiento con nitrógeno por cinco minutos, y posteriormente se realizaron las voltametrías cíclicas hasta alcanzar el estado estacionario.

Las pruebas de voltametría a 25°C en ácido sulfúrico 1.0 M muestran que en presencia de etanol se presenta una disminución en la carga eléctrica de desorción de hidrógeno (Fig. 1) como una consecuencia de la adsorción del etanol a esos potenciales.

En la Figura 1 se puede observar que el electrodo *Ru/C* no presenta ninguna actividad a la adsorción y oxidación de etanol, por lo que se puede concluir que la adsorción de etanol sólo se presenta en los átomos de platino.

La fracción del electrodo recubierta con el residuo adsorbido se calculó mediante:

$$\theta = \frac{Q_H^0 - Q_H}{Q_H^0} \quad (3)$$

En la cual Q_H^0 y Q_H son las cargas eléctricas en la zona de desorción de hidrógeno en ausencia y en presencia de etanol, respectivamente.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la fracción de electrodo recubierta a diferentes concentraciones de etanol. Se puede observar que la adsorción de etanol aumenta con el incremento de la concentración.

En la Figura 2 se presentan las respuestas de la electrooxidación de etanol 5.0 M sobre las mezclas de *Pt-Ru* a 0.1 V/s en H_2SO_4 1.0 M y 25°C. En términos generales, se observa que la reacción de oxidación es irreversible en estos catalizadores ya que para potenciales mayores que

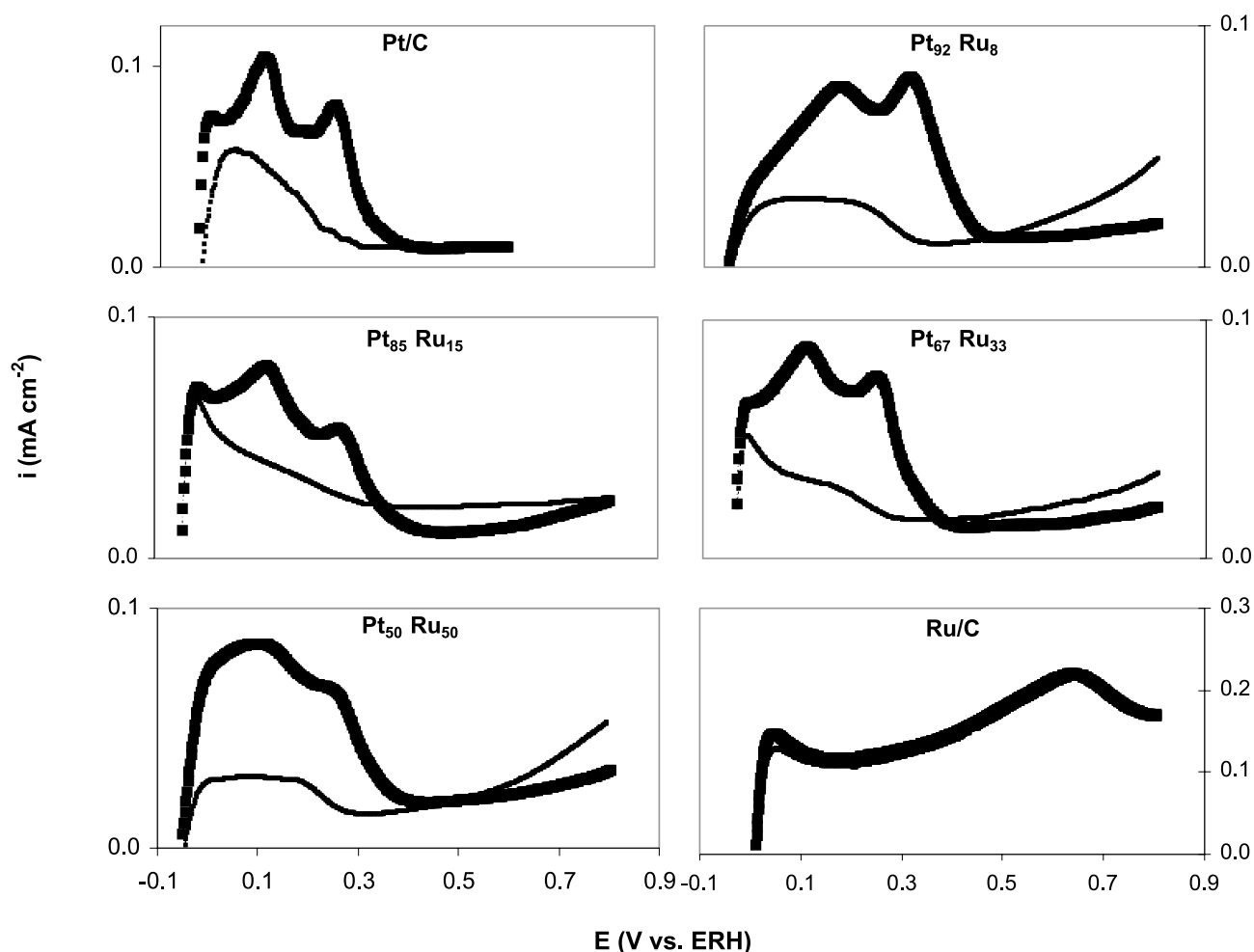


Fig. 1. Detalle de las corrientes de desorción de hidrógeno a 0.1 V/s en H_2SO_4 1.0 M en ausencia (línea gruesa) y presencia (línea delgada) de etanol 1.0 M a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

0.3 V no se presentan corrientes de reducción en el barrido negativo. Por otra parte, no se observan picos de corriente, lo que lleva a postular que, en estos catalizadores, la reacción no está controlada por los efectos de adsorción o difusión en la zona de potenciales estudiada. Además se debe notar que, excepto para el electrodo $\text{Pt}_{92}\text{Ru}_8$, al comienzo del barrido negativo la corriente es mayor que en el barrido positivo, esto es probablemente debido a que en el barrido negativo se liberan sitios del platino que estaban ocupados con óxidos, lo que permite la adsorción y oxidación de otras moléculas de etanol.

Tabla 2. Fracción recubierta (θ) con el residuo adsorbido en H_2SO_4 1.0 M a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Etanol (mol L ⁻¹)	Fracción recubierta (θ)				
	Pt/C	Pt ₉₂ Ru ₈	Pt ₈₅ Ru ₁₅	Pt ₆₇ Ru ₃₃	Pt ₅₀ Ru ₅₀
0.1	0.440	0.432	0.205	0.375	0.410
1.0	0.523	0.618	0.282	0.453	0.595
5.0	0.613	0.724	0.441	0.502	0.487

Para verificar si en alguna parte la reacción está controlada por la transferencia electrónica, se realizó el barrido de potencial en estado cuasiestacionario (a 0.01 V/s). Debido a que para una reacción irreversible no es posible determinar el potencial de equilibrio (E^0), Nicholson y Shain (1964) recomiendan para este caso reemplazar el potencial de equilibrio por el potencial de inicio de la reacción (E_{ox}) y realizar una gráfica de $\ln(i)$ en función de $(E - E_{\text{ox}})$, la cual debe ser lineal para sobrepotenciales mayores que 0.1V cuando el control es por la transferencia electrónica, según la ecuación de Butler-Volmer:

$$\frac{i}{nFA} = k^0 C_R(0,t) \exp\left[\frac{nF}{RT} (1-\alpha)(E(t) - E^0)\right] \quad (4)$$

en la cual k^0 es la constante estándar de velocidad y α es el coeficiente de simetría de la barrera energética.

En la Figura 3 se observa que la reacción de oxidación en los electrodos $\text{Pt}_{92}\text{Ru}_8$ y $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$ está controlada por la

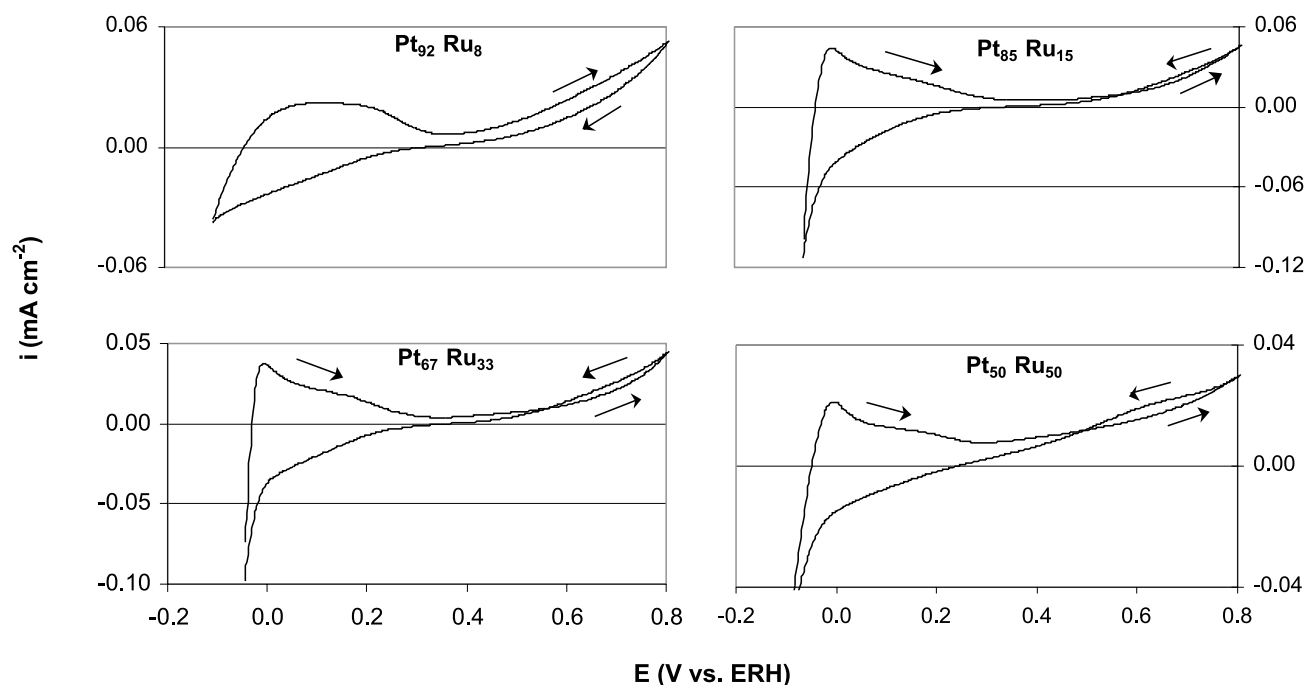


Fig. 2. Voltametría cíclica de etanol 5.0M en electrodos Pt-Ru/C a 0.1 V/s en H_2SO_4 1.0 M y $25 \pm 0.1^\circ C$.

transferencia de carga. Las otras mezclas Pt-Ru presentan el mismo comportamiento.

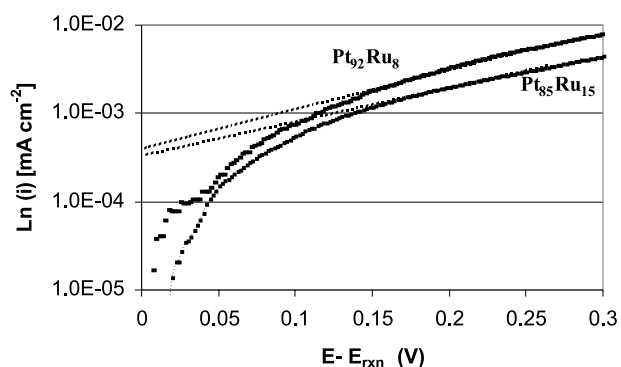


Fig. 3. Diagrama cuasiestacionario a 0.01 vs. Etanol 5.0 M en H_2SO_4 1.0 M y $25 \pm 0.1^\circ C$.

Tabla 3. Coeficiente de simetría y constante de velocidad estándar. Etanol 5.0 M en H_2SO_4 1.0 M y $25 \pm 0.1^\circ C$.

Electrodo	α	k^0 (cm/s)* 10^5
Pt/C	0.903	9.619
Pt ₉₂ Ru ₈	0.835	0.464
Pt ₈₅ Ru ₁₅	0.892	0.421
Pt ₆₇ Ru ₃₃	0.852	0.466
Pt ₅₀ Ru ₅₀	0.856	0.672

Los valores del coeficiente de simetría (α) y de constante de velocidad estándar (k^0) que se obtienen aplicando el modelo de Butler-Volmer se muestran en la Tabla 3. Los

valores altos de α confirman el carácter irreversible de la reacción de oxidación, y los valores de k^0 en los electrodos de Pt-Ru/C, aproximadamente 20 veces menores que en el electrodo de platino, indica una cinética más lenta en esos electrodos.

En la Tabla 4 se muestra el efecto de la concentración del etanol en el potencial de inicio de la reacción (E_{rxn}).

Se puede observar una disminución del potencial de inicio de la reacción con el aumento de la concentración de etanol en la solución y con el aumento de la cantidad de rutenio en el electrodo. Esto se explica por la mayor adsorción de etanol a altas concentraciones y porque a medida que aumenta la cantidad de rutenio en el electrodo, también aumenta la disponibilidad de especies oxigenadas, lo que lleva a una mayor oxidación de etanol.

Tabla 4. Efecto de la concentración de etanol en el potencial de inicio de la reacción en H_2SO_4 1.0 M y $25 \pm 0.1^\circ C$.

Etanol mol L ⁻¹	Potencial de inicio de la reacción (V vs. ERH)				
	Pt/C	Pt ₉₂ Ru ₈	Pt ₈₅ Ru ₁₅	Pt ₆₇ Ru ₃₃	Pt ₅₀ Ru ₅₀
0.1	0.670	0.357	0.405	0.339	0.303
1.0	0.653	0.323	0.329	0.303	0.281
5.0	0.645	0.298	0.295	0.287	0.251

La actividad catalítica se puede determinar mediante las gráficas de i - i_0 en función del potencial, en la que i e i_0 corresponden a las densidades de corriente en presencia y en ausencia de etanol, respectivamente (Fig. 4).

Se puede notar que la incorporación de pequeñas cantidades de rutenio aumenta la actividad catalítica con respecto a la del electrodo de platino, pero la adición de cantidades mayores de rutenio hace que se reduzca nuevamente la actividad catalítica.

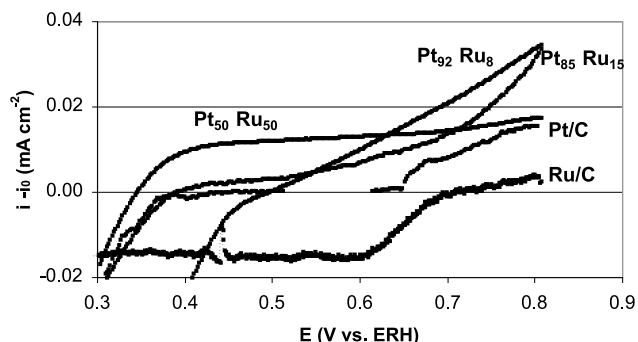


Fig. 4. Actividad catalítica de los electrodos para etanol 5.0 M en H₂SO₄ 1.0 M a 25 ± 0.1 °C.

El efecto de la temperatura en la actividad catalítica de las mezclas Pt-Ru/C se muestra en la Figura 5. La actividad catalítica aumenta con el aumento de la temperatura, pero este aumento es menor en los electrodos con alto contenido de rutenio.

La Figura 6 muestra las gráficas del logaritmo natural de la corriente específica en función del inverso de la temperatura absoluta para los electrodos Pt-Ru/C en 1.0 M de H₂SO₄ y 5.0 M etanol a diferentes potenciales. Las energías de activación para cada uno de los electrodos que se obtienen de estas gráficas se presentan en la Tabla 5.

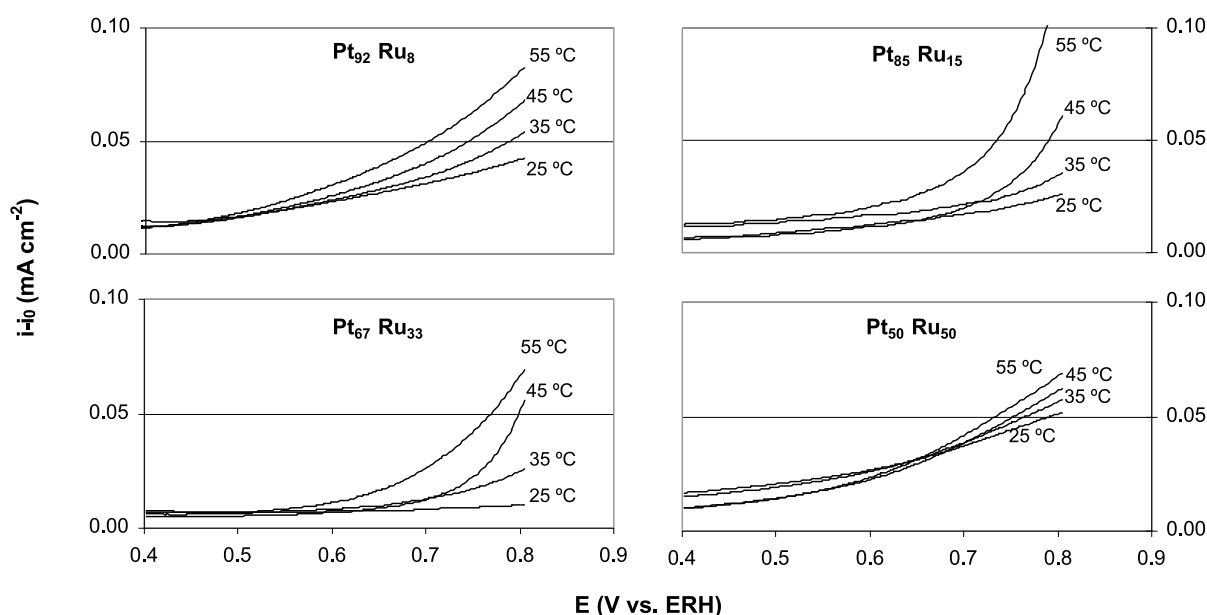


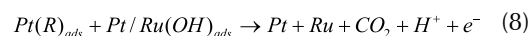
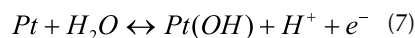
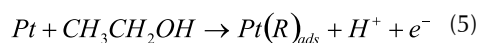
Fig. 5. Efecto de la temperatura en la actividad catalítica para etanol 5.0 M en 1.0 M H₂SO₄ a 0.1 V/s

Tabla 5. Energías de activación en Pt-Ru/C de etanol 5.0 M en H₂SO₄ 1.0 M (kJ/mol)

Potencial (V)	Energía de activación (kJ/mol)			
	Pt ₉₂ Ru ₈	Pt ₈₅ Ru ₁₅	Pt ₆₇ Ru ₃₃	Pt ₅₀ Ru ₅₀
0.70	12.43	27.76	16.96	2.78
0.75	15.31	39.18	27.09	5.37
0.80	17.93	51.67	41.72	7.45

Los resultados de los catalizadores muestran que, en la dirección positiva del barrido de potencial, el etanol se adsorbe en la región de hidrógeno (E < 0.3 V) sobre los átomos de platino (Ec. 5), estas especies adsorbidas sufren una oxidación adicional en presencia de Ru(OH) y Pt(OH) (Ecs. 6 y 7) a potenciales mayores, de tal manera que se encuentra un aumento en la corriente y la reacción de oxidación total comienza a potenciales más bajos a medida que se tiene mayor disponibilidad de especies oxigenadas sobre la superficie del rutenio (Ec. 8).

Al comienzo del barrido negativo se liberan inicialmente los sitios del platino, lo que permite una adsorción y oxidación adicional de etanol.



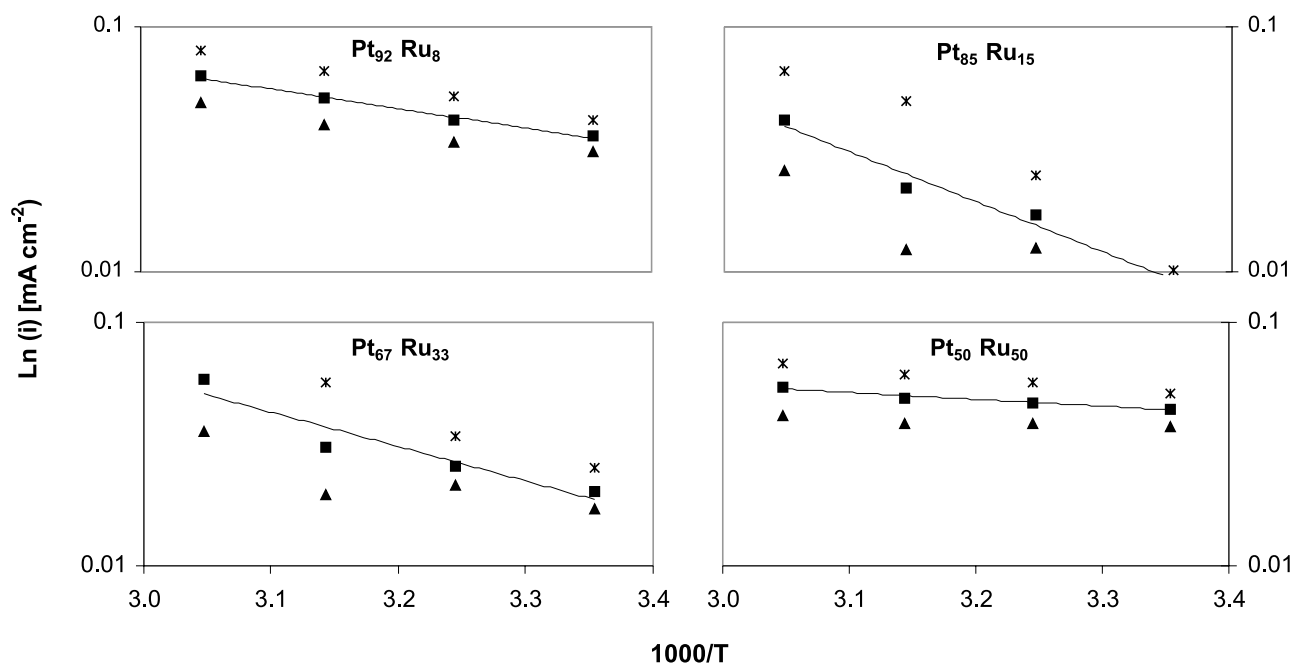


Fig. 6. $\ln(i)$ vs. $1000/T$. Etanol 5.0 M en H_2SO_4 1.0 M a 0.1 V/s para: 0.7V (▲), 0.75V (■) y 0.8V (*)

Se debe anotar que esta propuesta está basada en el mecanismo bifuncional: la presencia de Pt para la adsorción de etanol y de las especies $Pt(OH)_{ads}$ y $Ru(OH)_{ads}$ para la posterior oxidación hasta CO_2 .

El mecanismo bi-funcional es el más ampliamente aceptado para explicar la oxidación de metanol en mezclas platino y rutenio y según los resultados obtenidos aquí este mecanismo también explica la oxidación de etanol en esos catalizadores.

Para un mecanismo bifuncional como el postulado para la reacción de oxidación de etanol en catalizadores $Pt-Ru/C$, la composición óptima de la superficie de la mezcla catalítica debe permitir maximizar la adsorción de etanol mediante la disponibilidad de un gran número de sitios de platino y permitir la oxidación posterior de estos residuos adsorbidos mediante los hidróxidos presentes en la superficie del rutenio, los cuales deben estar adyacentes a los sitios de platino ocupados.

Si se supone que la adsorción de etanol requiere de una aglomeración de tres sitios de platino adyacentes (Burstein, 1997), se puede establecer la distribución de probabilidad que maximiza el número de grupos de tres átomos de platino adyacentes a exactamente un átomo de rutenio.

Para una cara superficial hexagonal (fcc(111)), en la cual el sitio de adsorción de etanol (un grupo de tres átomos de platino) está rodeado de nueve átomos vecinos: uno de rutenio y ocho de platino, la probabilidad de formar un grupo de tres átomos de platino adyacentes en una mezcla aleatoria de $Pt-Ru$ es:

$$P_{3-Pt} = X_{Pt}^3 \quad (9)$$

En la cual X_{Pt} es la fracción de Pt en la superficie de la mezcla.

La probabilidad de que el grupo de átomos de platino esté adyacente a exactamente un átomo de rutenio (de un total de nueve átomos vecinos) se puede encontrar mediante una función de distribución binomial:

$$P_{1/9Ru} = 9X_{Ru}X_{Pt}^8 \quad (10)$$

La probabilidad de formar un grupo de tres átomos de platino que esté vecino a sólo un átomo de rutenio está dada por el producto de las probabilidades anteriores:

$$P_{tot} = 9X_{Ru}X_{Pt}^11 = 9X_{Ru}(1 - X_{Ru})^1 \quad (11)$$

La distribución de probabilidad total se muestra en la Figura 7, la cual exhibe un máximo para una composición de 8% de rutenio.

El análisis correspondiente para superficies con otros índices de Miller muestra un máximo de probabilidad en 11% y 14 % de rutenio para las superficies (100) y (110) respectivamente.

Un cálculo similar bajo el supuesto de que se requieren dos o cuatro átomos de platino para la adsorción de etanol, no cambia significativamente los resultados (Tabla 6)

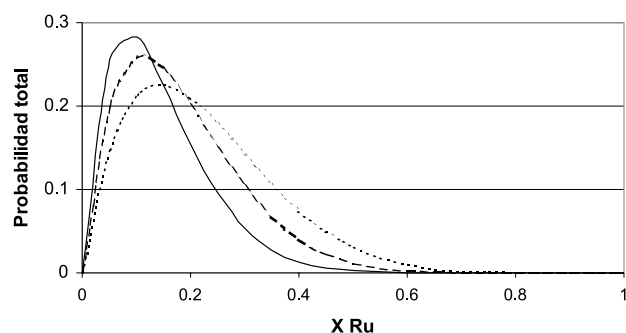


Fig. 7. Distribución de probabilidad para la formación de un grupo de tres átomos de Pt adyacente a exactamente un átomo de Ru para cristales: fcc 111 (□), fcc 100 (___) y fcc 110 (...)

Tabla 6. Porcentaje de Ru para la máxima probabilidad de encontrar grupos de Pt adyacente a exactamente un átomo de Ru en superficies con diferentes índices de Miller.

Número de átomos de Pt	% Ru		
	fcc(111)	fcc(100)	fcc(110)
2	9	13	17
3	8	11	14
4	9	10	13

Los resultados de este modelo concuerdan con los resultados experimentales de un aumento en la actividad catalítica que se logra con los electrodos $Pt_{92}Ru_8$ y $Pt_{85}Ru_{15}$ y con la posterior disminución en la actividad para electrodos con cantidades mayores de rutenio.

Conclusiones

En las mezclas Pt-Ru/C la corriente en la zona de adsorción de hidrógeno decrece cuando se incrementa la concentración de etanol, lo que indica que la adsorción de etanol aumenta, y para potenciales mayores que 0.5V la corriente (y la actividad catalítica) aumenta con la concentración de etanol.

El electrodo de rutenio soportado no presenta ninguna actividad a la adsorción y oxidación de etanol, por lo que se puede concluir que la adsorción de etanol sólo se presenta en los átomos de platino.

Se presenta una disminución del potencial de inicio de la reacción con el aumento de la concentración de etanol en la solución y con el aumento de la cantidad de rutenio en el electrodo. Esto se explica por la mayor adsorción de etanol a altas concentraciones y porque a medida que aumenta la cantidad de rutenio en el electrodo, también aumenta la disponibilidad de especies oxigenadas.

La reacción de oxidación en los catalizadores Pt-Ru es irreversible, de cinética lenta, y está controlada por la transferencia de carga.

La reacción se explica mediante el mecanismo bi-funcional con la adsorción de etanol sobre los átomos de platino y la oxidación adicional de estas especies en presencia de $Ru(OH)$ y $Pt(OH)$ (a potenciales mayores).

Al comienzo del barrido negativo, se liberan inicialmente los sitios del platino, lo que permite una adsorción y oxidación adicional de etanol.

La incorporación de pequeñas cantidades de rutenio aumenta la actividad catalítica con respecto a la del electrodo de platino, pero a medida que la cantidad de rutenio en el electrodo se incrementa, la actividad catalítica disminuye. Mediante un modelo estadístico se establece una concentración óptima de 8 a 15% Ru (dependiendo de la estructura cristalina). Esto concuerda con los resultados experimentales de un aumento en la actividad catalítica que se logra con los electrodos $Pt_{92}Ru_8$ y $Pt_{85}Ru_{15}$ y con la posterior disminución en la actividad para electrodos con cantidades mayores de rutenio.

Agradecimientos

Este trabajo se pudo llevar a cabo gracias a la financiación de la Dirección de Investigaciones sede Medellín (DIME) de la Universidad Nacional de Colombia

Bibliografía

- [1] Burstein, G. T. "Aspects of the Anodic Oxidation of Methanol" *Catalysis Today*, Vol. 38, pp. 425-437, 1997.
- [2] Fujiwara, F.; K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Ethanol Oxidation on PtRu Electrodes Studied by Differential Electrochemical Mass Spectrometry", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 472, pp. 120-125, 1999.
- [3] Hoyos, B.; C. Sánchez y J. González, "Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electroadsorción de H_2 ", *Dyna*, Vol. 71, No. 141, pp. 29-34, 2004.
- [4] Ianniello, R., V. M. Schmidt, J. L. Rodríguez and E. Pastor. "Electrochemical Surface Reaction of Intermediates formed in the Oxidative Ethanol Adsorption on Porous Pt and PtRu", *J. Electroanal. Chem.* Vol. 471, pp. 167-179, 1999.
- [5] Iwasita, T.; Rasch, B.; Cattaneo, E. and Vielstich, W. "A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum", *Electrochimica Acta*, Vol. 34, pp. 1073 - 1079, 1989.
- [6] Lamy, C.; Belgsir, E. and Léger, J-M., "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, pp. 799 - 809, 2001.
- [7] Nicholson, R. S. and I. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography", *Analytical Chemistry*. Vol. 36, No. 4, pp. 706-723, 1964.