



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

Estudio de electrocatalizadores PtRu para Celdas de Combustible de Etanol Directo

Tesis que presenta

I.Q.I. Angélica Esther Herrera Lugo

En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

Febrero de 2011

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de materiales y métodos y resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. y en la Unidad de Catálisis de la Universidad Nacional Autónoma de México, y que dicha información les pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán a 15 de febrero de 2011

I.Q.I. Angélica Esther Herrera Lugo

La presente tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. y en la Unidad de Catálisis de la Universidad Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Ordóñez López.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela
Director Académico
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Agradecimientos

A la Beca CONACYT No.272950.

Al Proyecto CONACYT No. 58332 Ciencia básica, Joven investigador.

A los técnicos de laboratorio Tanit Toledano y Santiago Duarte por las mediciones de EDX.

A Gustavo Martínez por el soporte técnico en el laboratorio.

A Jorge Domínguez por su valiosa ayuda en el laboratorio.

A Daniel Aguilar del CINVESTAV-Mérida por las mediciones DRX.

Al UNICAT-Facultad de Química, UNAM por las facilidades otorgadas para realizar pruebas de adsorción-oxidación de CO.

Al comité tutorial: Drs. Luis Carlos Ordóñez, Macha Smit y Pedro Roquero.

Al comité revisor: Drs. Francis Avilés y Alejandro Ávila

Índice

RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1 Celdas de combustible.....	5
1.1.1 Partes de una celda de combustible de etanol directo (DEFC).	5
1.1.2 Datos termodinámicos de una DEFC.....	6
1.2 Electro-oxidación de etanol.....	9
1.2.1 Mecanismo de reacción propuesto para la electro-oxidación de etanol con un catalizador de platino.....	9
1.2.2 Problemática de la oxidación de etanol sobre Pt.....	10
1.3 Catalizadores bimetálicos soportados.....	11
1.3.1 Mezclas bimetálicas.....	11
1.3.2 Mezcla Pt-Ru.....	11
1.3.3 Soporte de carbón.....	13
1.3.4 Preparación del catalizador PtRu/C.....	13
2. MATERIALES Y MÉTODOS	15
2.1 Síntesis de materiales catalíticos.....	16
2.3 Caracterizaciones fisicoquímicas.....	16
2.3.1 Difracción de rayos X.....	17
2.3.2 Dispersión de rayos X.....	17
2.4 Caracterización electroquímica.....	17
2.4.1 Voltamperometría cíclica.....	18
2.4.2 Adsorción-Oxidación de CO.....	19
2.4.3 Voltamperometría por muestreo de corriente (voltamperometría en estado estacionario).....	19
2.4.4. Espectroscopía por impedancia electroquímica.....	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	21
3.1 Caracterización física.....	22

3.1.1	Dispersión de rayos X.....	22
3.1.2	Difracción de rayos X.....	23
3.2	Análisis electroquímico	24
3.2.1	Voltamperometría cíclica del Pt/C en el electrolito soporte	24
3.2.2	Área catalíticamente activa	26
3.2.3	Voltamperometría cíclica de los materiales preparados	30
3.2.4.	Voltamperometría en estado estacionario por muestreo de corriente	37
3.2.5	Espectroscopía por impedancia electroquímica	39
3.2.6	Discusión General	43
4.	CONCLUSIONES	45
	REFERENCIAS.....	47
	ANEXOS.....	50
	Anexo A. Voltamperometrías cíclicas a 10, 50 y 100 mVs ⁻¹	51
	Anexo B. Datos de la espectroscopía de impedancia electroquímica	56

Índice de Figuras

Figura 1.1. Partes de una DEFC	6
Figura 1.2. Pérdidas de potencial en una celda.	8
Figura 1.3. Mecanismo bifuncional del PtRu/C.	12
Figura 3.1. Patrones de difracción de la serie PtRu/C.	23
Figura 3.2. Voltamperometría cíclica de Pt/C en H ₂ SO ₄ a 10 mV/s.	24
Figura 3.3. Voltamperometría cíclica 10 mVs ⁻¹ en el electrolito soporte saturado con N ₂ .	28
Figura 3.4. Diagramas capacitancia vs Z' de la serie PtRu/C en medio electrolito soporte.	29
Figura 3.5. Voltamperometría cíclica de Pt/C en medio de trabajo a 10 mV/s.	31
Figura 3.6. Voltamperogramas del Pt/C en de trabajo a diferentes velocidades de barrido, referidos en (a) A mg ⁻¹ de Pt y en (b) A cm ⁻² de área activa.	33
Figura 3.7. Voltamperogramas de los materiales PtRu/C en el medio de trabajo a 10 mV/s. En Amperes por cada mg de Pt (a) y Amperes por superficie activa catalítica (b).	35
Figura 3.8. Voltamperometría en estado estacionario de los materiales en medio de trabajo.	38
Figura 3.9. Diagrama de Nyquist EIS del Pt/C a diferentes potenciales (a) en el electrolito soporte y (b) en medio de trabajo.	40
Figura 3.10. Diagrama de Nyquist EIS en medio de trabajo a diferentes potenciales de los materiales PtRu/C a E=0.5 V vs ERH.	41
Figura 3.11. Circuito equivalente utilizado por la herramienta "Electrochemical circle fit" del software Nova 1.4.	42

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Potenciales estándar en las DEFC [1]	7
Tabla 3.1. Análisis elemental de los catalizadores mediante EDX.	22
Tabla 3.2. Tamaño de cristal y distancia de red cristalina obtenidos mediante DRX.	24
Tabla 3.3. Área catalítica activa (m^2g^{-1}) calculada mediante la adsorción de CO, la adsorción de protones y capacitancia límite (EIS) de los materiales preparados.	30
Tabla 3.4. Corriente, potencial y carga de la reacción de oxidación de etanol a 10 mVs^{-1} en medio de trabajo.	36
Tabla 3.5. Corriente, potencial de la reacción de oxidación de etanol en estado estacionario en medio de trabajo.	38
Tabla 3.6. Datos de la EIS para los materiales en medio de trabajo, evaluados a 0.4 V.	42

RESUMEN

La reducción de las reservas de petróleo y el alto nivel de contaminación ambiental son las razones por las que existe una búsqueda de nuevas fuentes y sistemas de energía. Las celdas de alcohol directo (DAFC) se proponen para aplicaciones portátiles y en particular, el etanol es una opción atractiva porque tiene la ventaja de que su reacción de oxidación proporciona una actividad electroquímica adecuada y es un alcohol disponible ya que puede obtenerse de la fermentación de materia orgánica. Actualmente, el principal problema de las celdas de etanol directo (DEFC) es la baja actividad de los electrocatalizadores anódicos. La reacción de electro-oxidación de etanol, utilizando el platino como catalizador, es compleja e incluye la formación de compuestos intermediarios que se adsorben fuertemente envenenando los sitios activos del catalizador. Por tanto se han desarrollado mezclas metálicas que ayudan a mejorar el comportamiento del catalizador, tal es el caso del mecanismo bifuncional atribuido a la mezcla metálica platino-rutenio.

En este trabajo se estudia la reacción de electro-oxidación del etanol utilizando diferentes relaciones atómicas Pt-Ru (50, 40 y 25 % molar de rutenio en la mezcla catalítica) en catalizadores soportados en carbón. Se prepararon los materiales Pt-Ru mediante la reducción química de las sales precursoras de ambos metales. Los catalizadores tuvieron un contenido metálico de 20 % en peso y 80% de carbón vulcan XC72 como soporte.

Los resultados del EDX permitieron confirmar la relación atómica de los materiales preparados. Mediante estudios electroquímicos, se observó que la adición de rutenio al catalizador incrementa la densidad de corriente aun con áreas catalíticas activas menores (resultados de la adsorción de CO) y además, disminuye el potencial de inicio de la reacción (voltamperometría en estado estacionario), por tanto se puede decir que la presencia de rutenio en el catalizador mejora el rendimiento de una DEFC, cuando se tienen relaciones molares mayores del 40% del rutenio.

ABSTRACT

The decline of oil reservoirs and the high level of environmental pollution are the driving of great efforts to research new and clean energy resources. Direct alcohol fuel cells (DAFC) are proposed for portable applications; specifically Ethanol is an attractive option for DAFC because it provides acceptable electrochemical activity and can be produced from organic raw material by fermentation and distillation. Today, the major problem of direct ethanol fuel cells (DEFC) is the lack of sufficiently active and selective anode electrocatalysts. The ethanol electro-oxidation anodic reaction with platinum as catalalyst, is complex and include the formation of intermediates species which adsorbes strongly and poison the catalyst active sites. Therefore, metal mixtures have been proposed which may improve the catalytic performance, save as the bifunctional effect of platinum-ruthenium. This work studies the ethanol electro-oxidation reaction with different molar fractions of PtRu/C catalyst (50, 40 and 25% molar ratio of ruthenium on the material. The materials were prepared by the reduction method of metal salts with formic acid solutions. The catalysts were prepared with 20wt % of metal loading and 80 wt. % of Vulcan carbon. The EDX results confirm molar ratios of materials prepared. Electrochemical analysis indicate that Ru addition on platinum catalyst increase current density with less catalytically area (CO stripping result) and decrease onset potential (steady state voltammetry). Therefore, it may be stated that the presence of ruthenium, in catalyst improves the DEFC yield.

INTRODUCCIÓN

A nivel internacional resulta evidente el problema energético, la disminución de las reservas internacionales de hidrocarburos y la emisión de sustancias contaminantes dirigen las investigaciones hacia la generación de energía procedente de fuentes más eficientes y menos contaminantes.

Las celdas de combustible son una alternativa para la generación de energía eléctrica. Entre las ventajas que ofrecen estos dispositivos, se encuentran: el tamaño, la baja emisión de contaminantes y la cantidad de energía que se puede obtener. Las celdas que utilizan alcohol como combustible (DAFC), son empleadas en aplicaciones de pequeña y mediana potencia, aparatos electrónicos como computadoras portátiles, teléfonos celulares e incluso automóviles. Se han estudiado varios tipos de alcoholes de bajo peso molecular, encontrando al etanol como un combustible que tiene una ventaja de disponibilidad ya que se puede obtener mediante la fermentación y destilación de materia orgánica con altos contenidos de azúcar.

La reacción de electro-oxidación catalítica que se lleva a cabo en el ánodo de la celda de combustible de etanol (DEFC) es compleja, produciendo sustancias intermediarias que reducen el rendimiento de la celda al adsorberse fuertemente en los sitios activos del electro-catalizador. Para reducir el efecto nocivo de estas especies intermediarias, en la actividad del catalizador, se ha propuesto el uso de fases activas multifuncionales elaboradas a partir de la combinación de varios metales dispersos en un soporte conductor. Diversos estudios previos han encontrado que la mezcla de platino y rutenio proporciona buenos rendimientos en las DEFC. Este incremento en la actividad se ha explicado mediante el llamado mecanismo bifuncional del PtRu. Este mecanismo postula 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 de platino y la oxidación del alcohol ocurre más rápido y a bajos potenciales [1-3, 11].

Diferentes autores [4-9] mencionan diferentes relaciones atómicas de Pt – Ru como la que ofrece el mejor el rendimiento de una DEFC, variando conforme a las condiciones de síntesis y los experimentos realizados.

En este trabajo se estudiará la electro-oxidación de etanol en catalizadores de Pt modificados con distintas proporciones de Ru, preparados mediante el método de reducción química. Se espera que el tipo de estructura formada mejore la actividad de catalizador al inhibir la adsorción de las sustancias intermediarias en los sitios catalíticos de ánodo de la celda.

1. ANTECEDENTES

1.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que transforman directamente la energía química en energía eléctrica a partir de reacciones electro-catalíticas; están constituidas por un ánodo, un cátodo y un electrolito. Un tipo particular de celda de combustible es la que utiliza una membrana polimérica de intercambio protónico (PEM: Proton Exchange Membrane) como electrolito. Aunque el hidrógeno es el combustible que proporciona una mayor densidad energética en las celdas de combustible, su aplicación a gran escala requiere del desarrollo de sistemas de transporte y almacenamiento complejos. Una alternativa interesante es el uso de combustibles líquidos que utilicen la red actual de distribución, almacenamiento y consumo de los combustibles fósiles. Este es el caso de los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular como el metanol, etanol, propanol y butanol [10]. Las celdas que utilizan estos alcoholes como combustible se conocen como celdas de combustible de alcohol directo de membrana de intercambio protónico (PEM-DAFC: Direct Alcohol Fuel Cell). El etanol es una opción atractiva para su uso en las celdas de combustible de alcohol directo, ya que presenta actividad electroquímica que genera densidades de corriente y un contenido energético cercano a la de la gasolina ($8-10 \text{ kWkg}^{-1}$) [11] y además, tiene la ventaja de se puede producir fácilmente de mediante la fermentación y destilación de materia orgánica con altos contenidos de azúcar [2]. Otra ventaja del etanol es que las emisiones netas de dióxido de carbono producidas durante su procesamiento resultan inferiores a las de otros combustibles producidos a partir de precursores fósiles [11].

1.1.1 Partes de una celda de combustible de etanol directo (DEFC).

El ánodo y el cátodo de una celda de combustible de etanol directo (DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell) están formados por electrocatalizadores usualmente basados en Pt soportados sobre carbón nanoporoso y depositados en un material de tela o papel carbón que funciona como un difusor de los materiales reactantes. Los electrodos se encuentran en contacto con platos bipolares de grafito u otro metal (Figura 1.1). El electrolito que más se utiliza es una membrana de un ionómero fluorinado con grupos sulfónicos (NAFION®), el cual es un excelente conductor de protones [12].

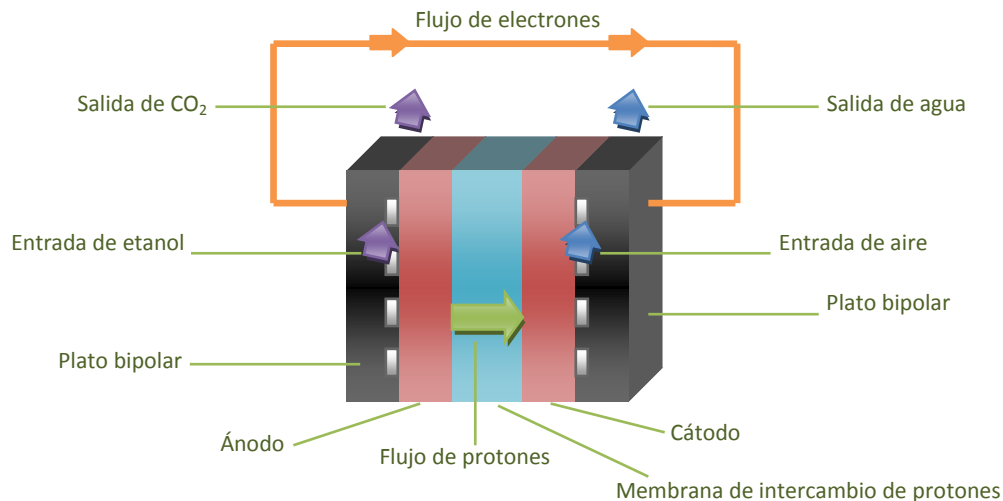


Figura 1.1. Partes de una DEFC.

Como puede verse en la figura 1.1., el etanol (en solución acuosa) se alimenta a través de canales de flujo y entra en contacto con el electrocatalizador anódico, en donde se oxida para producir dióxido de carbono, 12 electrones y 12 protones. Los protones son transportados al cátodo a través de la membrana polimérica y los electrones fluyen por un circuito externo hasta llegar al cátodo. Ahí el oxígeno alimentado (generalmente del aire), los protones y los electrones que llegan desde el ánodo reaccionan para producir agua (figura 1.1) [13]. La temperatura de operación de las DEFC está limitada por la temperatura de degradación del polímero y la temperatura de ebullición del agua. Así usualmente estas celdas trabajan a temperaturas menores de 100 °C (entre 60 y 80 °C) [12].

1.1.2 Datos termodinámicos de una DEFC

Las reacciones generales involucradas en la DEFC y sus respectivos potenciales estándar a 298 K se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Potenciales estándar en las DEFC [1].

	Reacción	Potencial estándar de electrodo vs ERH
Ánodo	$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e^-$	$E_1^0 = 0.085 V$
Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	$E_2^0 = 1.229 V$
Celda	$C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$	$E_{eq}^0 = E_2^0 - E_1^0 = 1.144 V$

Los datos termodinámicos de la celda a condiciones estándar son:

$$\Delta G^0 = -1325 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H^0 = -1366 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La eficiencia energética se define como el cociente de la energía eléctrica ($-\Delta G^0$) entre el calor de combustión ($-\Delta H^0$) a presión constante:

$$\varepsilon_{eq}^{rev} = \frac{W_{el}}{(-\Delta H^0)} = \frac{\Delta G^0}{-\Delta H^0} = 1 - \frac{T\Delta S^0}{\Delta H^0} = \frac{1325}{1366} = 0.97$$

En estado de equilibrio de una reacción electroquímica sobre un electrodo el potencial de electrodo, $E = E_0$, y la corriente, $j = 0$, dado que el estado de equilibrio requiere que la velocidad de reacción neta sea cero. Sin embargo bajo condiciones de reacción, $j \neq 0$, $E \neq E_0$.

Existen factores que disminuyen el potencial estándar de electrodo de la reacción (figura 1.2), estos factores se pueden agrupar en:

Pérdidas por activación. Son causadas por la baja velocidad de la reacción en la superficie del electrodo. Una parte del voltaje generado se pierde cuando los electrodos generados por la reacción se transfieren al electrodo.

Crossover y corrientes internas. Estas pérdidas ocurren debido a la difusión del combustible y al transporte de electrones a través del electrolito.

Pérdidas óhmicas. Esta caída de voltaje se debe a la resistencia al flujo de electrones del material del electrodo, de las interconexiones y del electrolito.

Pérdidas por transporte de masa o concentración. Estas pérdidas resultan de los cambios en la concentración del combustible (reactivo) en la superficie del electrodo; al disminuir la concentración del combustible se tiene un transporte insuficiente de reactivos a la superficie del electrodo [14].

En una celda electroquímica la reacción se ve influenciada por el potencial de electrodo y por el material catalítico. Dado que el potencial del electrodo está definido por la reacción, el material catalítico resulta ser la variable a modificar para aumentar la velocidad de la reacción.

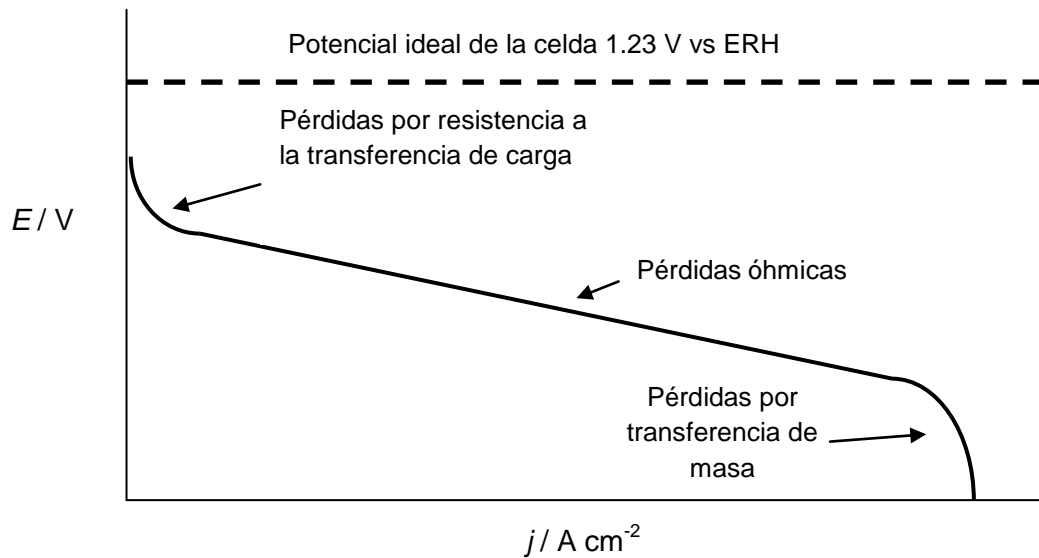


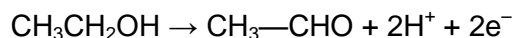
Figura 1.2. Pérdidas de potencial en una celda.

1.2 Electro-oxidación de etanol

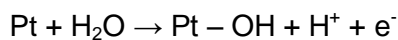
1.2.1 Mecanismo de reacción propuesto para la electro-oxidación de etanol con un catalizador de platino

La reacción de oxidación electroquímica de etanol (reacción del ánodo, tabla 1) es irreversible con un mecanismo de reacción complejo, siendo la ruptura del enlace C – C uno de los pasos más difíciles de conseguir [2]. Los estudios electroquímicos de la oxidación de etanol a bajas temperaturas (23 – 60 °C) sugieren que los productos dominantes 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 CO₂ es pequeño [15]. Taneda et al [16], menciona que los principales productos de la reacción son CO₂ y acetaldehído, siempre y cuando la celda opere con una alimentación continua de etanol en el ánodo [16]. El acoplamiento de análisis electroquímicos con mediciones de espectroscopía IR *in situ* permitió detectar la presencia de las siguientes especies CO, CH₃CO, CH₃CHO, CH₃COOH y CO₂. Cada una de estas especies se forma a diferentes potenciales aplicados, registrándose y analizándose los espectros IR formados mediante la técnica Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectra (SNIFTIRS). Este experimento permitió proponer el mecanismo de la reacción de oxidación del etanol [1].

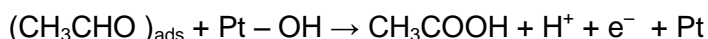
Hitmi y colaboradores [17] utilizan la técnica SNIFTIRS para proponer el siguiente mecanismo para la oxidación de etanol utilizando platino como catalizadora temperaturas menores de 100 °C. Plantean que la formación de acetaldehído ocurre principalmente a bajos potenciales (E < 600 mV vs. RHE) de acuerdo a la siguiente reacción:



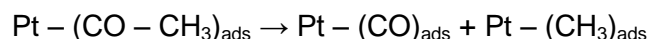
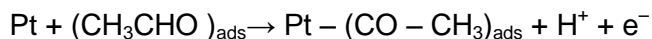
A potenciales intermedios (600 mV < E < 800 mV) sucede la adsorción disociativa del agua:



Por último, a potenciales altos (> 800 mV) el acetaldehído se oxida formando ácido acético:



Adicionalmente, el rompimiento del enlace C – C del acetaldehído adsorbido puede formar CO adsorbido, el cual a potenciales mayores de 600 mV, reacciona con el OH⁻ adsorbido para formar CO₂:



El metil adsorbido (CH₃)_{ads} se desorbe como CH₄ en fase gaseosa a potenciales menores de 200 mV.

1.2.2 Problemática de la oxidación de etanol sobre Pt

Actualmente, el platino es el metal noble con la mejor actividad catalítica para la adsorción y oxidación de moléculas orgánicas pequeñas. Sin embargo, de acuerdo al mecanismo presentado en el apartado anterior, la reacción de electro-oxidación del etanol produce varios compuestos intermediarios que se adsorben fuertemente, envenenando la superficie activa del catalizador [8]. Esto tiene como consecuencia una disminución en la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo la reacción y por tanto una reducción en su rendimiento.

Las propiedades de los materiales catalíticos pueden reducir la adsorción de los intermediarios formados durante la reacción, de esta manera se evita el envenenamiento del catalizador [10]. Los esfuerzos para mitigar el envenenamiento del Pt, se han concentrado en la adición de promotores al catalizador de platino [2]. Se ha observado que los catalizadores bimetalicos provocan una mejor selectividad de la reacción de oxidación del etanol en dirección de la combustión completa a CO₂ [10].

1.3 Catalizadores bimetálicos soportados

1.3.1 Mezclas bimetálicas

Varios metales se han incorporado para modificar las propiedades de los catalizadores basados en Pt y mejorar la reacción de la oxidación de alcoholes. Estos metales añadidos operan como promotores mejorando la actividad del material catalítico, evitando o reduciendo el envenenamiento, sin incidir directamente en la reacción [18]. Entre estos metales se encuentran el molibdeno, estaño, rodio y el rutenio, los cuales han incrementado la actividad de los catalizadores bimetálicos. El efecto promotor consiste en una modificación de la superficie del catalizador, esto trae como consecuencia que las especies involucradas en la reacción se adsorban débilmente y por tanto se encuentren disponibles y los sitios activos se liberen con mayor rapidez [2, 4, 19-21].

1.3.2 Mezcla Pt-Ru

Estudios en los que se utilizaron mezclas de PtRu como catalizadores, indican un mejor rendimiento en la reacción de oxidación de etanol [22]. Para explicar el efecto sinérgico de la mezcla Pt-Ru, se ha propuesto el mecanismo bifuncional (figura 1.3) [2, 5, 23, 24]. 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 potenciales menores que cuando se utiliza únicamente Pt [10, 25].

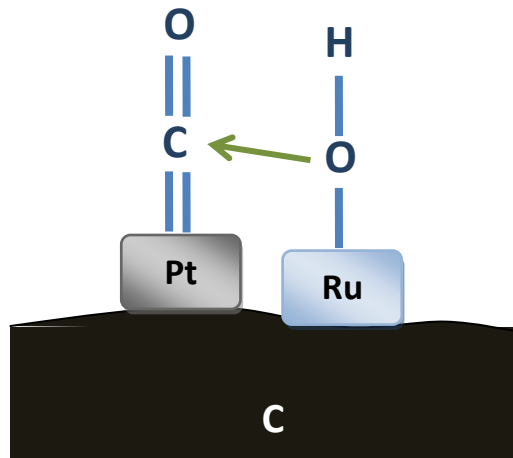


Figura 1.3. Mecanismo bifuncional del PtRu/C.

Para mejorar la actividad electrocatalítica del sistema bimetálico Pt-Ru muchos estudios han centrado su atención en el desarrollo de relaciones atómicas Pt-Ru que maximicen la densidad de corriente generada reduciendo el potencial de inicio de la reacción de oxidación de etanol.

La composición del catalizador PtRu influye en gran medida sobre la actividad catalítica del Pt-Ru para la oxidación del etanol [2, 4]. La estructura cristalina del Pt puro es cúbica centrada en la cara (fcc), mientras que la del Ru es hexagonal compacta (hcp) [26]. Para fracciones atómicas de hasta 0.7 de Ru, los átomos de Ru reemplazan 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 [2].

Una relación 85:15 de Pt:Ru muestra una mayor actividad de electro-oxidación del etanol [10]. 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. También se observa un aumento en la selectividad hacia la generación de acetaldehído y una disminución en la selectividad para el ácido acético utilizando PtRu/C. Por otro lado, se ha mencionado que la actividad del PtRu/C en la electro-oxidación del etanol se reduce al incrementar más de un 10 % la proporción molar del Ru [15]. Cámara y colaboradores [4] mencionan que el efecto promotor de Ru se observa hasta que el Ru alcanza una

concentración del 20%, incrementándose a su máxima actividad catalítica cuando la concentración molar se encuentra entre el 37 – 40 %. Los estudios de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIRS) in situ y cronoamperometría realizados a diferentes relaciones molares de Pt-Ru indican que a concentraciones mayores al 40% la actividad del Ru comienza a disminuir, este comportamiento se atribuye a que existe un aparente efecto negativo del Ru al inhibir la adsorción de etanol debido probablemente a la disminución de los sitios de Pt necesarios para el rompimiento del enlace C - C.

1.3.3 Soporte de carbón

Las propiedades físicas de los catalizadores, tales como área superficial, tamaño de poros, tamaño y estructura de partícula tienen influencia sobre la actividad del mismo. Existe evidencia de que un catalizador soportado tiene un área superficial mayor, comparado con catalizador no soportado, lo cual ayuda a maximizar la superficie específica del metal y con ello aumentar su actividad por cada unidad de peso [27].

Un soporte catalítico es un material que proporciona un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo, ya que este último se encuentra dispersado [18].

La selección de un material de soporte adecuado se realiza en función de la conductividad eléctrica requerida, el costo y su estabilidad electroquímica. El carbón es un soporte catalítico que proporciona una gran área superficial para la dispersión del material catalítico a un costo bajo y cuya actividad (conductividad eléctrica) en las celdas de combustible ha sido probada [28].

1.3.4 Preparación del catalizador PtRu/C

El método de preparación tiene una influencia importante en el comportamiento del catalizador. Las condiciones de preparación, el tamaño de la partícula y la dispersión de la

mezcla metálica son variables que pueden controlarse con las condiciones utilizadas en el método de síntesis [18].

Uno de los métodos propuestos para la síntesis bimetálica de Pt-Ru sobre carbón es la reducción química. La baja temperatura utilizada en este método de síntesis permite un tamaño de partícula adecuado para las DEFC; a diferencia de las altas temperaturas que resultan en tamaño promedio grande, lo que conduce a una baja actividad electrocatalítica [6].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe la metodología de síntesis de los materiales catalíticos estudiados y las técnicas por las cuales se realizaron las caracterizaciones físicas y electroquímicas.

2.1 Síntesis de materiales catalíticos

Los catalizadores se sintetizaron utilizando ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) y tricloruro de rutenio (RuCl_3), como sales precursoras; carbón Vulcan XC-72 como material de soporte y una solución de 0.1 M de ácido fórmico como agente reductor. En un sistema a reflujo a temperatura ambiente se puso en contacto 0.8 g de soporte con la solución 0.1 M 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 buscada. 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. Se estudiaron tres relaciones atómicas Pt:Ru en los catalizadores soportados en carbón vulcan XC72R: Ru al 33 % ($\text{Pt}_2\text{Ru}_1/\text{C}$), al 40 % ($\text{Pt}_3\text{Ru}_2/\text{C}$) y al 50 % ($\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$). 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 20% restante es la mezcla metálica Pt-Ru.

2.3 Caracterizaciones fisicoquímicas

Para la caracterización física del catalizador se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y análisis elemental por electrones retro-dispersados (EDX). Con estas técnicas se determinó el tamaño de las partículas del catalizador y la proporción real de los catalizadores bimetalicos.

2.3.1 Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Siemens 5000 con una radiación de Cu (1.5406 Å de longitud de onda) y operado a 35 keV. 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, determinar las fases cristalinas presentes y el tamaño promedio de cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde: D es el diámetro de la partícula, k = es la constante de Scherrer (valor medio = 0.9), λ = es la longitud de onda de la radiación, β es el ancho de pico a media onda expresado en radianes.

2.3.2 Dispersión de rayos X

Las relaciones molares elementales se determinaron con el análisis de dispersión de rayos X (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 catalizadores preparados en la reacción anódica en una DEFC, se realizaron las siguientes pruebas electroquímicas: voltamperometría cíclica, voltamperometría por muestra de corriente (voltamperometría en estado estacionario), 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.

Electrodo de trabajo. Se preparó una tinta catalítica mezclando 10 μL de Nafion al 5% en peso y 10 μL de isopropanol por cada de miligramo de catalizador. Esta mezcla se homogenizó en un baño ultrasónico durante 20 min. Posteriormente se tomaron 5 μL de la tinta y se depositaron en un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro; formándose una capa catalítica después que el isopropanol se evapora.

Celda de tres electrodos. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos, la cual consiste de un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo sumergidos en una solución electrolítica. El electrodo de referencia que se utilizó fue Mercurio/Sulfato mercurioso ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4$) de la marca Radiometer Analytical, con un potencial estándar de 0.613 vs. ERH; como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y como electrodo de trabajo cada uno de los materiales estudiados en el presente trabajo.

Activación. Antes de cada prueba electroquímica, se corrieron ciclos de voltamperometría cíclica hasta que los voltamperogramas obtenidos presentaron uniformidad en las lecturas.

Como electrolito soporte se utilizó una solución de H_2SO_4 0.5 M y como medio de trabajo una solución H_2SO_4 0.5 M + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 M.

2.4.1 Voltamperometría cíclica

Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron en el medio de trabajo desde 0.0 V hasta 1.5 V (ERH) a tres velocidades de barrido: 10, 50 y 100 mVs^{-1} . La comparación de los materiales mediante esta técnica se realizó en las gráficas de voltamperometría cíclica normalizadas. La normalización originó dos series de gráficas debido a que se realizó de dos maneras, en la primera serie se expresa la corriente generada por cada mg de Pt presente en cada material (Amg^{-1}) y la segunda serie expresa la corriente generada en superficie catalíticamente activa de cada material (Am^{-2}). Las voltamperometrías cíclicas

obtenidas a 10 mVs^{-1} se tomaron para analizar los procesos de la reacción de electro-oxidación del etanol.

2.4.2 Adsorción-Oxidación de CO

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 en un ambiente de aire. 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 basándose en el dato de la carga equivalente de una monocapa de CO linealmente adsorbido es de $420 \mu\text{C/cm}^2$ [29].

2.4.3 Voltamperometría por muestreo de corriente (voltamperometría en estado estacionario)

La voltamperometría en estado estacionario se realizó en un rango de potencial desde 0.0 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.

2.4.4. Espectroscopía por impedancia electroquímica.

La impedancia electroquímica se realizó empleando un barrido de frecuencia desde 10 KHZ hasta 0.01 Hz, usando un valor eficaz de 5 mV de amplitud de potencial con 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 con un modelo de un circuito eléctrico equivalente en el que los componentes simulan el sistema físico electroquímico.

Adicionalmente, se siguió el método propuesto por Easton y colaboradores [29] para calcular el área activa del material. Este método indica que existe un factor de 0.196 mFcm^{-2} para un material de platino, siempre y cuando se conozca la carga en su capacitancia límite. La capacitancia límite se calcula a partir de la inductancia capacitiva obtenida en la gráfica de Nyquist, realizada a potenciales en los que se puede apreciar el proceso de carga de la doble capa capacitiva.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización física

En este capítulo se describen los resultados obtenidos a partir de los experimentos mencionados en el capítulo anterior.

3.1.1 Dispersión de rayos X

En la tabla 4.1 se presenta un comparativo del contenido elemental entre los catalizadores preparados (obtenido mediante el análisis elemental por EDX) y el valor teórico propuesto para cada material catalítico.

Se puede observar que tanto el Pt como para el Ru, se encuentran en los materiales catalíticos Pt/C y Ru/C. respectivamente. Por otra parte en las mezclas metálicas Pt-Ru también se verifica la presencia de ambos metales en las proporciones deseadas, por todo lo anterior podemos indicar que el método de reducción química con ácido fórmico es adecuado para esta síntesis de materiales.

Tabla 3.1. Análisis elemental de los catalizadores mediante EDX.

	Pt		Ru	
	Teórico (% mol)	Real (% mol)	Teórico (% mol)	Real (% mol)
Pt/C	100	100	0	0
Pt2Ru1/C	66.66	66.66	33.33	33.33
Pt3Ru2/C	60.00	64.31	40.00	35.68
Pt1Ru1/C	50.00	48.45	50.00	51.54
Ru/C	0	0	100	100

3.1.2 Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos por DRX para las diferentes muestras se observan en la figura 3.1. Se confirma la presencia de Pt en los materiales preparados con este metal. Se observan las líneas de difracción en $2\theta = 39, 46, 67, 81$ y 86° correspondientes a las caras (111), (200), (220), (311), (222) de la estructura fcc del Pt (tarjeta 4-0802).

En $2\theta = 42$ se observa una línea de difracción atribuible al Ru (002) y Ru (101) en las muestras PtRu/C, con lo que se corrobora que el Ru se encuentra en forma metálica en los materiales preparados.

La línea localizada en $2\theta = 25^\circ$ se aprecia todos los materiales y corresponde a la estructura hexagonal de la cara (002) del grafito.

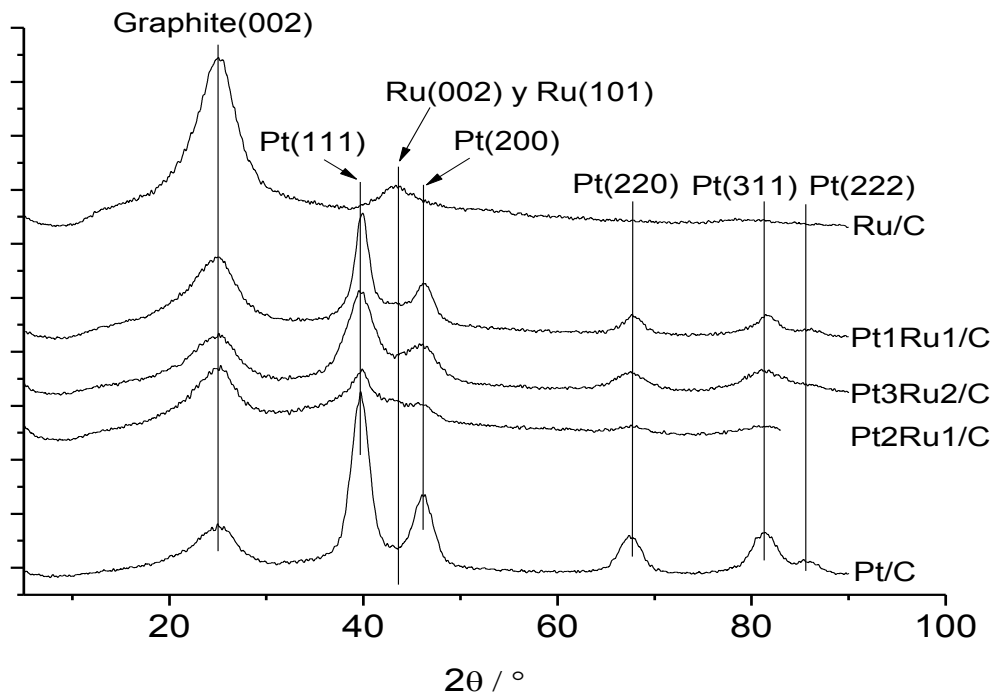


Figura 3.1. Patrones de difracción de la serie PtRu/C.

Para el cálculo del tamaño de cristal (tabla 3.2) se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer [33] y los picos: $2\theta = 39^\circ$ para el Pt y $2\theta = 42^\circ$ para el Ru. El tamaño de cristal del Pt en el material Pt/C (3.38 nm) y su distancia de red cristalina (3.919) se ve modificados por la presencia del rutenio (tabla 3.2), disminuyendo para los materiales Pt2Ru1/C (3.13 nm y a: 3.914) y Pt3Ru2/C (2.41 nm y a: 3.903). Esto se podría explicar por la sustitución de algunos átomos de Pt por átomos de Ru en la estructura fcc del Pt.

Tabla 3.2. Tamaño de cristal y distancia de red cristalina obtenidos mediante DRX.

	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red a (Å)
Pt/C	3.38	3.919
Pt2Ru1/C	3.13	3.914
Pt3Ru2/C	2.41	3.903
Pt1Ru1/C	4.44	3.912

3.2 Análisis electroquímico

Todos los materiales preparados fueron analizados en experimentos electroquímicos para analizar el comportamiento de los materiales durante la reacción de electro-oxidación del etanol. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

3.2.1 Voltamperometría cíclica del Pt/C en el electrolito soporte

A continuación se presentan los resultados de voltamperometría cíclica para los cinco materiales preparados, comenzando con Pt/C en el electrolito soporte (H_2SO_4 0.5 M) y después en el medio de trabajo (H_2SO_4 0.5 M + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1.0 M). Posteriormente se presentan los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de cada una de las proporciones preparadas y por último, un comparativo a 10 mVs^{-1} entre los materiales

preparados, incluyendo los materiales de referencia. Todos los potenciales mencionados se refieren respecto al electrodo de referencia de hidrógeno (ERH).

En la figura 3.2 se presenta el voltamperograma de Pt/C en H_2SO_4 0.5 M, realizado a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} . En el barrido hacia potenciales positivos se aprecian dos picos de desorción de protones en el rango de potencial de 0.0 – 200 mV. El primero en 0.05 V corresponde a la desorción de los protones débilmente adsorbidos en la superficie de platino (110), el segundo pico se aprecia más amplio, comenzando en 900 mV y presentando un hombro en 1300 mV asociado a protones adsorbidos en el Pt (100), así como un máximo en 107 mV el cual pertenece a protones adsorbidos más fuertemente en el plano de Pt (111). Posteriormente se observa un pico en 550 mV atribuible a la oxidación de grupos con carbono presentes en el soporte del catalizador [30]. Enseguida, a partir de 700 mV, la corriente aumenta debido a la oxidación del platino y a partir de 1400 mV se llega al potencial en el que se aprecia la evolución hacia oxígeno debida a la electrólisis del agua. En el barrido de regreso se observa la reducción del Pt^{2+} a Pt^0 la cual empieza en 950 mV y presenta un máximo en 500 mV. Después, se observa la adsorción de protones a potenciales menores de 200 mV y por último la evolución de hidrógeno.

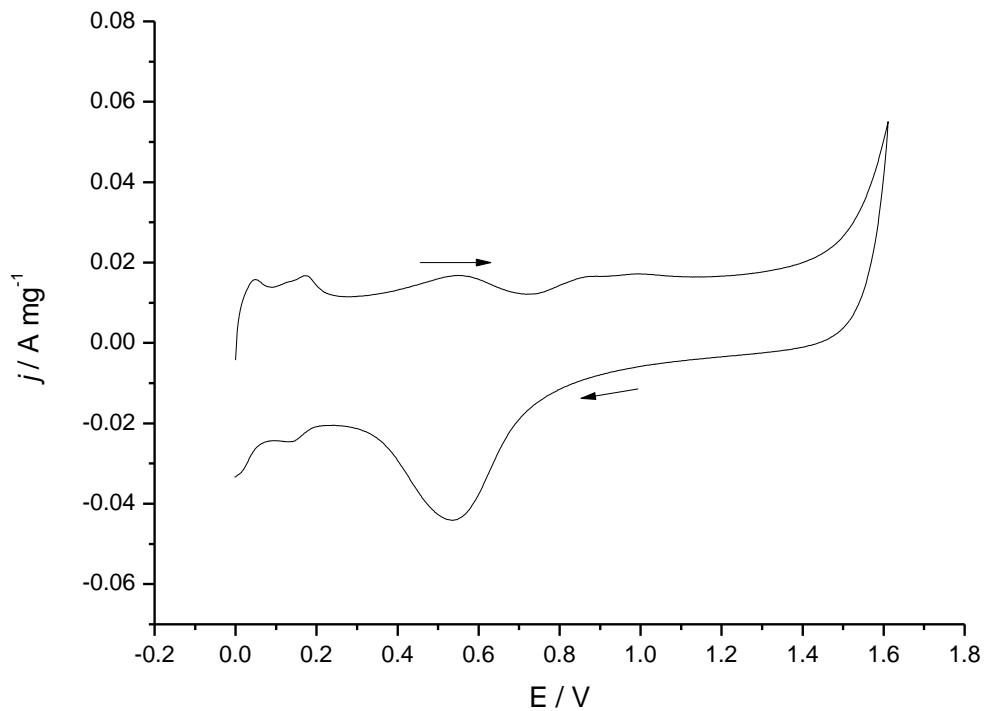


Figura 3.2. Voltamperometría cíclica de Pt/C en H_2SO_4 a 10 mV/s.

3.2.2 Área catalíticamente activa

La figura 3.3 presenta los resultados del análisis de adsorción-oxidación de CO. Esa prueba se realizó a 10 mVs^{-1} en electrolito soporte. En el primer ciclo se observan los picos correspondientes a la oxidación del $CO_{\text{adsorbido}}$, en donde se liberan los sitios activos del Pt. Para el material Pt/C, existen tres picos pertenecientes a las adsorciones débil, media y fuerte, cuyos máximos se encuentran en 450 mV, 680 mV y 780 mV, respectivamente. La presencia del Ru modifica la adsorción del CO en la superficie del platino, como se ve en los materiales Pt2Ru1/C y Pt3Ru2/C, únicamente se aprecia un pico amplio (desde 400 mV hasta 750 mV) que se asocia a la oxidación del CO débil y medianamente adsorbido. En el material Pt1Ru1/C se distinguen dos picos de oxidación, el primero inicia a 550 mV con una máxima densidad de corriente en 600 mV y el segundo

pico tiene un máximo en 650 mV. Esto indica que el CO se adsorbe de forma media y fuerte en este material. En el segundo ciclo se observan las señales características de Pt en el electrolito soporte (ver sección 3.2.1). A partir de los datos de la gráfica se obtuvo la carga transferida en los procesos de oxidación del CO y de protones (cálculo del área bajo la curva), éste dato está relacionado el área catalítica activa del material mediante el factor 420 mC cm^{-2} [29]. En la tabla 3.3 se muestran los valores del área activa calculada a partir de los datos de la gráfica.

Para el cálculo del área activa a partir de la capacitancia límite, se considera el valor de la inductancia capacitiva, es decir la parte imaginaria (Z'') del diagrama de Nyquist generado en la prueba de impedancia de cada material. La figura 3.4 corresponde la resistencia (Z') vs capacitancia $-(Z''\omega)^{-1}$, se pueden observar principalmente dos comportamientos: un rápido crecimiento de la capacitancia a valores pequeños de la Z' seguido de un crecimiento lento con una pendiente constante. La capacitancia límite se puede observar cuando la tendencia de crecimiento comienza a tener una pendiente constante. La pendiente constante puede apreciarse a partir de 0.018, 0.025, 0.015 y 0.020 $\text{K}\Omega$, con esta pendiente se traza una línea de tendencia cuyo cruzamiento con el eje proporciona el valor la capacitancia límite.

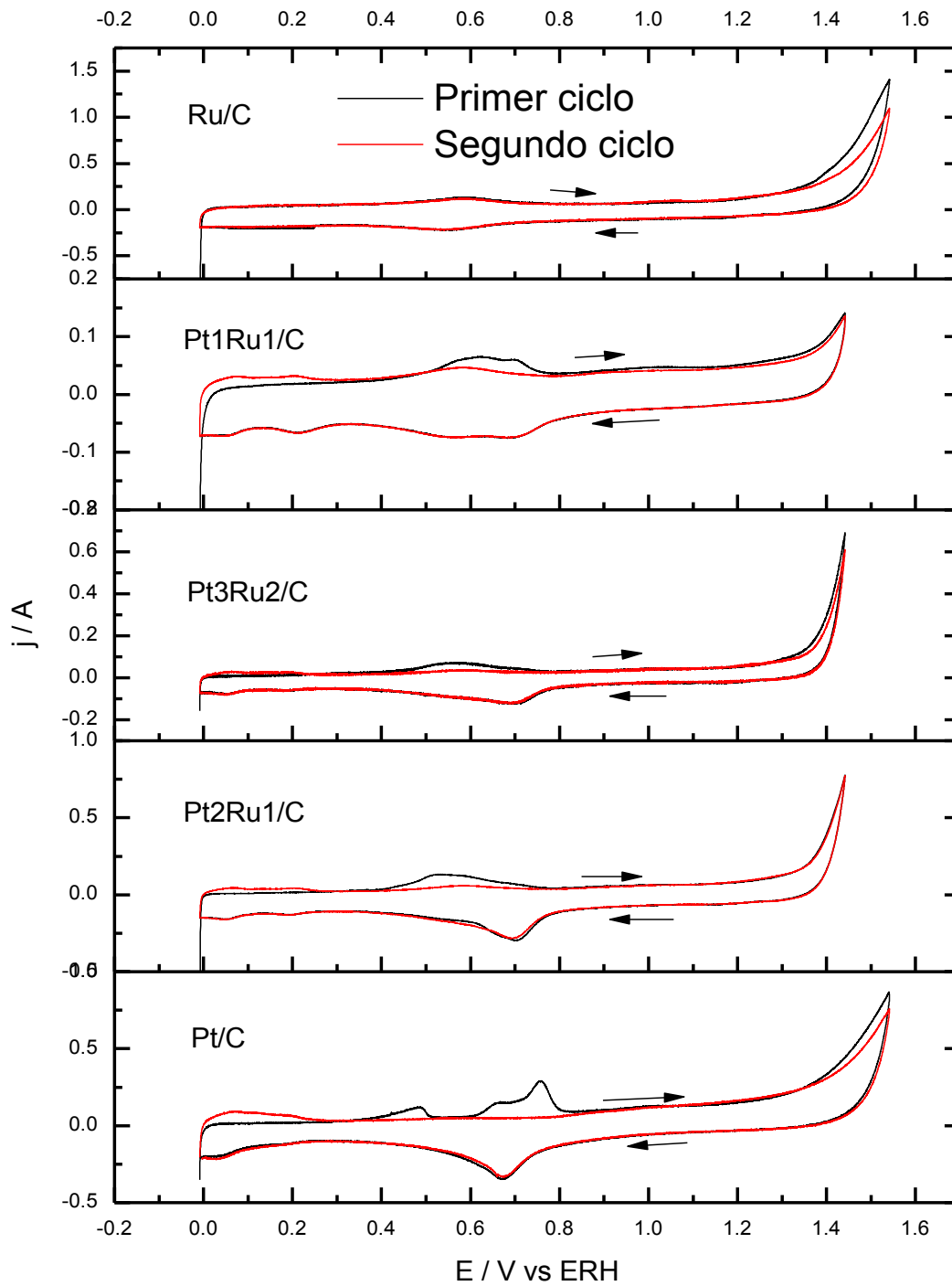


Figura 3.3. Voltamperometría cíclica 10 mVs^{-1} en el electrolito soporte saturado con N_2 .

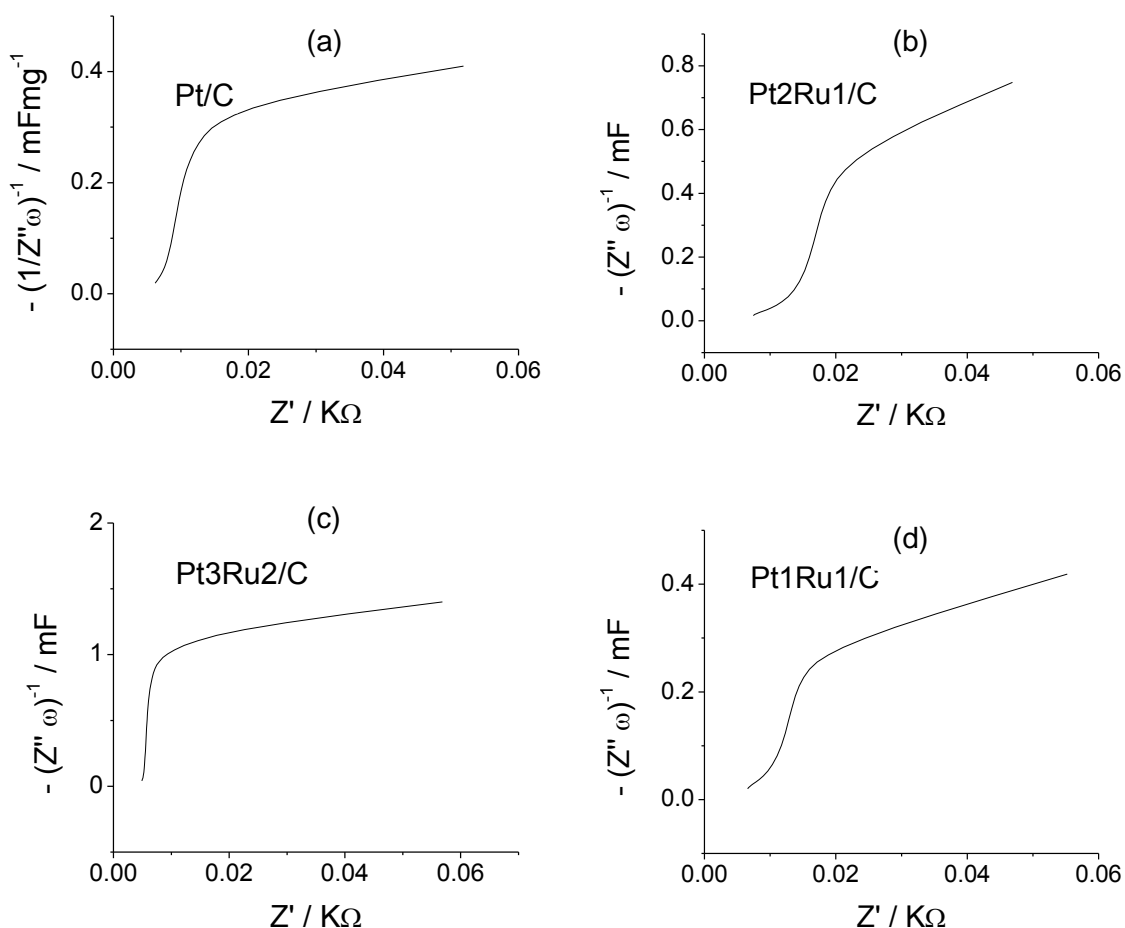


Figura 3.4. Diagramas capacitancia vs Z' de la serie PtRu/C en medio electrolito soporte.

En la tabla 3.3 se presentan las áreas catalíticas calculadas a partir de la carga de los picos de oxidación de $CO_{adsorbido}$, por la carga de la zona de desorción de protones y por la determinación de la capacitancia límite (CL) por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica. Las áreas calculadas mediante la oxidación de $CO_{adsorbido}$ son: $2.83 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Pt/C, 1.57 para el Pt2Ru1/C, 2.09 para el Pt3Ru2/C y 0.33 para el Pt1Ru1/C, estos resultados indican que con la presencia de Ru disminuye la cantidad de CO oxidado; sin embargo en el material Pt3Ru2/C esta reducción es mínima comparada con el resto de la serie PtRu/C. Se puede notar que no existe una diferencia significativa en el área activa calculada por CL y $CO_{adsorbido}$, lo implica que la capacitancia está directamente relacionada con los sitios de platino y rutenio que adsorben CO.

La diferencia entre el área calculada a partir de la carga de la desorción de protones H⁺ y los métodos CL y oxidación de CO para la serie PtRu/C, podría explicarse asumiendo que el CO se adsorbe en sitios de Ru. Los resultados obtenidos de los tres métodos indican que el Pt3Ru2/C junto con el Pt/C son los dos materiales con una mayor área catalítica activa.

Tabla 3.3. Área catalítica activa (m²g⁻¹) calculada mediante la adsorción de CO, la adsorción de protones y capacitancia límite (EIS) de los materiales preparados.

	Pt/C	Pt2Ru1/C	Pt3Ru2/C	Pt1Ru1/C	Ru/C
Adsorción de CO	2.83	1.57	2.09	0.33	N. D.
Región de desorción de protones	2.59	1.24	0.58	0.74	N.D.
Capacitancia límite (CL)	1.22	1.56	2.3	0.37	N.D.

3.2.3 Voltamperometría cíclica de los materiales preparados

La figura 3.5 corresponde al voltamperograma del Pt/C en medio de trabajo (H₂SO₄ 0.5 M + CH₃CH₂OH 1.0 M) evaluado a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹. Se observan tres picos de oxidación, dos en el barrido hacia potenciales positivos y uno en el barrido de regreso. Hitmi y colaboradores estudiaron una celda electroquímica mediante FTIR in situ acoplado [17] y encontraron que los primeros dos picos corresponden a la formación de especies intermediarias, el primero (pico A) al acetaldehído y el segundo (pico B) al ácido acético. También se observa un hombro en 600 mV asociado a la electro-disociación del agua. Al inicio del barrido hacia positivos, desde 0 hasta 400 mV se observa una línea horizontal en la que no se presenta corriente generada, éste fenómeno se atribuye a la carga de la doble capa capacitiva en la superficie del electrodo. En el barrido de regreso,

el pico C, corresponde a la oxidación de las especies intermediarias adsorbidas promovida por la reducción del Pt^{2+} a Pt^0 .

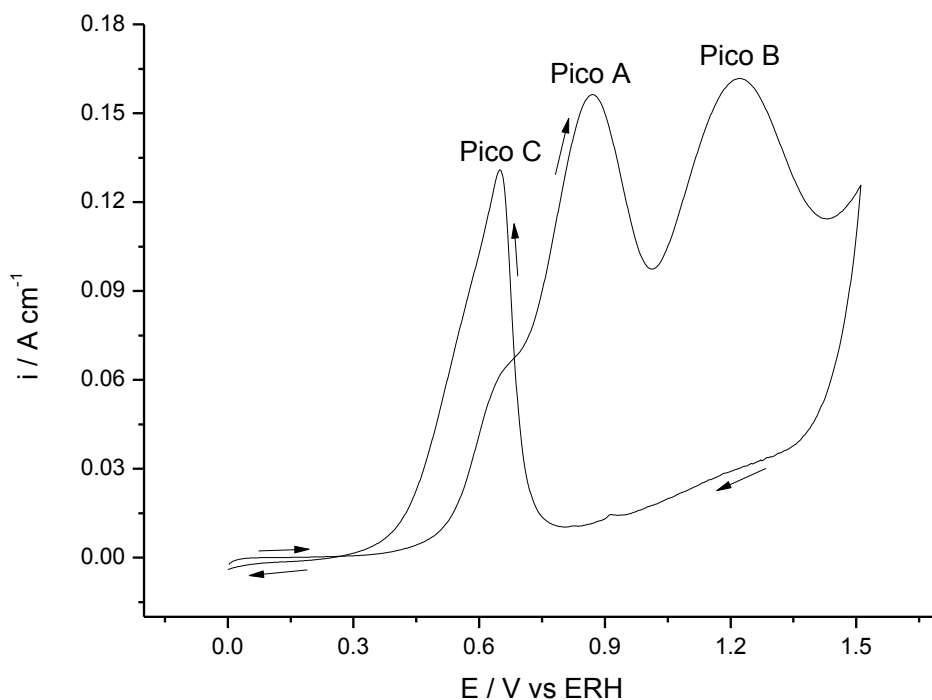


Figura 3.5. Voltamperometría cíclica de Pt/C en medio de trabajo a 10 mV/s.

La figura 3.6 presenta los voltamperogramas de Pt/C a tres diferentes velocidades de barrido en el medio de trabajo, la corriente se presenta (a) en amperes por cada miligramo de platino en el catalizador y (b) en amperes por cada cm^2 de área catalíticamente activa. Se pueden observar los tres picos característicos de la oxidación de etanol en las tres velocidades empleadas. También se aprecia a 10 mVs^{-1} el hombro en 600 mV atribuido a la disociación del agua [17]. A velocidades mayores se oculta este proceso por la presencia de corrientes capacitivas. En esta misma gráfica (figura 3.5) se observa que a 10 mVs^{-1} el primer pico inicia a un potencial más bajo comparado con 50 y 100 mVs^{-1} . Así mismo se confirma que se trata de un proceso no reversible ya que la densidad de corriente máxima no es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

En el anexo B se presentan las voltamperogramas a diferentes velocidades barrido para el resto de los materiales de la serie PtRu/C. Se observan comportamientos similares a los descritos anteriormente con el Pt/C.

Las normalizaciones de las voltamperometrías cíclicas se realizaron para cada material utilizando los correspondientes datos de cantidad de Pt empleado en la preparación del material (A mg^{-1}) y la superficie catalítica activa calculada a partir del análisis de adsorción-desorción de CO (A cm^{-2}).

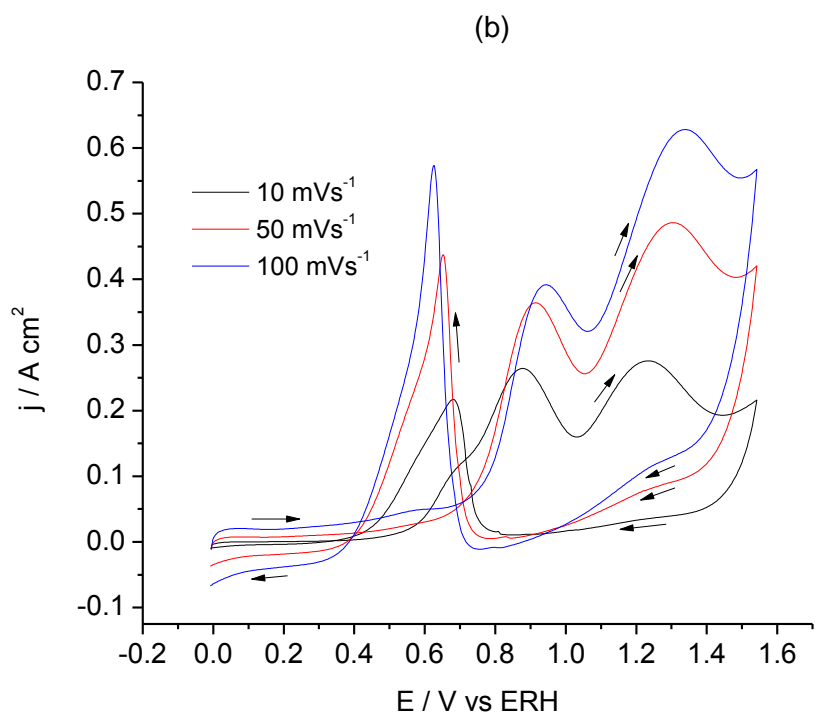
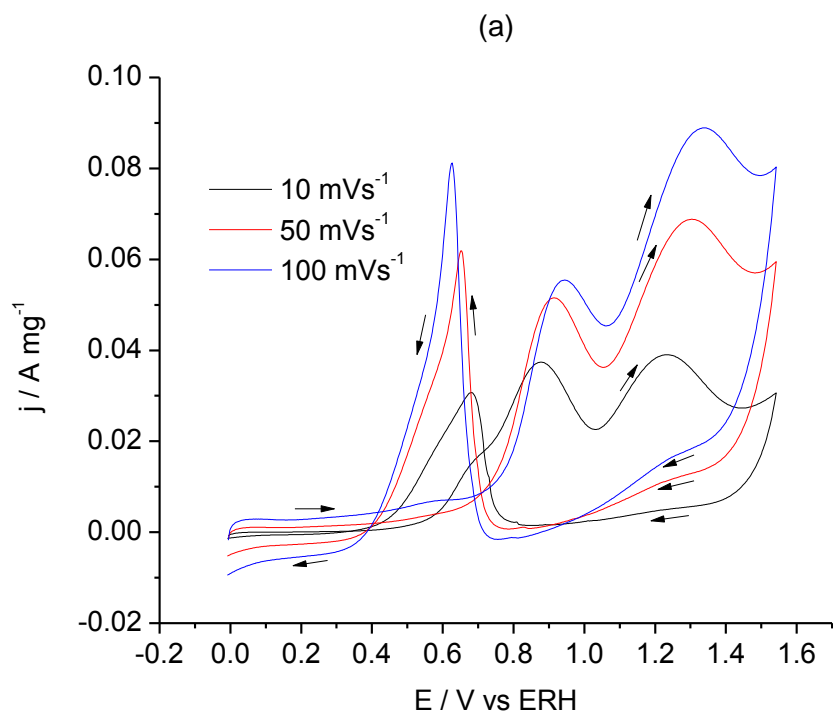


Figura 3.6. Voltamperogramas del Pt/C en de trabajo a diferentes velocidades de barrido, referidos en (a) A mg^{-1} de Pt y en (b) A cm^{-2} de área activa.

Los análisis electroquímicos de voltamperometría cíclica a 10 mVs^{-1} de toda la serie PtRu/C son presentados en la figura 3.7, la densidad de corriente durante la oxidación anódica del etanol se expresa por cada miligramo de Pt (figura 3.7a) y también por cada cm^2 de área activa (figura 3.7b).

El material Ru/C no presenta una generación de corriente observable lo que implica que no muestra actividad catalítica para la oxidación del etanol bajo las condiciones de la prueba. Cuando se comparan las densidades de corriente por cada miligramo de Pt (figura 3.7a), el catalizador Pt3Ru2/C muestra las densidades de corriente más alta, seguido por el Pt1Ru1/C. Sin embargo en la gráfica 3.6b, que corresponde a la normalización de las corrientes con respecto al área activa, el material Pt1Ru1/C es el que genera mayores densidades de corriente quedando el Pt3Ru2/C como el segundo material. Estos resultados indican que la proporción óptima del Ru en el catalizador se encuentra entre 40 y 50 %, tal como lo indican los estudios de Spinacé [31] y Cámara [4]. Por otro lado a porcentajes menores de Ru (Pt2Ru1/C), la actividad catalítica no se incrementa significativamente.

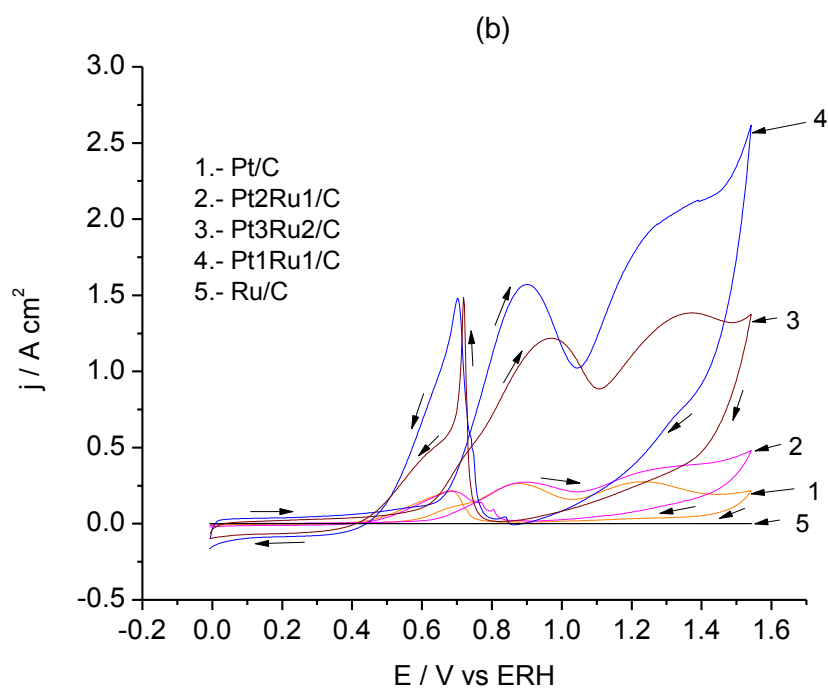
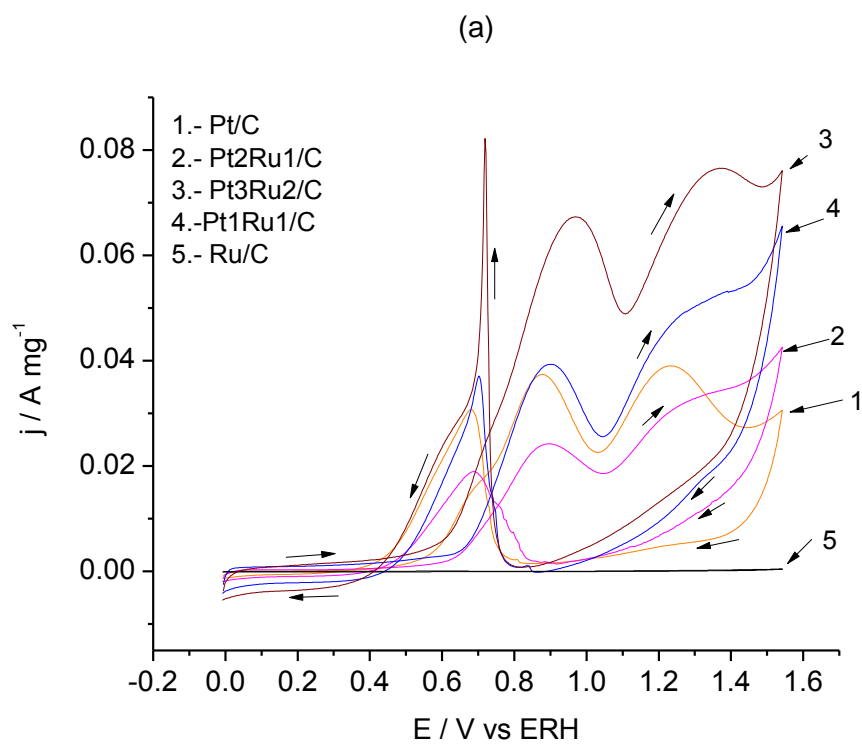


Figura 3.7. Voltamperogramas de los materiales PtRu/C en el medio de trabajo a 10 mV/s.
En Amperes por cada mg de Pt (a) y Amperes por superficie activa catalítica (b).

La tabla 3.4 muestra los datos de que indican el comportamiento de la oxidación anódica de etanol a 10 mVs^{-1} en el medio de trabajo. Puede verse que la mayor corriente obtenida la proporciona el material Pt3Ru2/C (0.07 Amg^{-1} ó 1.21 Acm^{-2}) con un potencial de inicio de reacción de 360 mV. El material Pt1Ru1/C y el Pt/C presenta similares densidades de corriente (0.04 Amg^{-1}) con inicios de potencial de 370 mV y 360 mV; respectivamente, lo cual indica que la presencia de rutenio en los materiales preparados mediante la reducción química con ácido fórmico no reduce significativamente el potencial de inicio de la reacción de oxidación de etanol pero si produce una mayor densidad de corriente.

Al comparar las áreas debajo de la curva de cada uno de los picos en los voltamperogramas se puede ver que el material Pt3Ru2/C es el que presenta una mayor cantidad de carga en los tres picos de oxidación, seguido del Pt/C y el Pt1Ru1/C, estos dos últimos presentan cargas generadas similares. Esto indica que se tiene una mejor transferencia de electrones, resultados similares a los obtenidos por Song [13].

Tabla 3.4. Corriente, potencial y carga de la reacción de oxidación de etanol a 10 mVs^{-1} en medio de trabajo.

Pico		Pt/C	Pt2Ru1/C	Pt3Ru2/C	Pt1Ru1/C
A	Onset (E / V)	0.36	0.39	0.36	0.37
	E / V	0.87	0.89	0.97	0.90
	j / Amg^{-1}	0.04	0.02	0.07	0.04
	j / Acm^{-2}	0.27	0.27	1.21	1.56
	Carga C	0.01	0.007	0.02	0.01
B	E / V	1.23	1.27	1.37	1.25
	j / Amg^{-1}	0.04	0.03	0.08	0.05
	j / Acm^{-2}	0.28	0.36	1.39	1.94
	Carga C	0.01	0.01	0.02	0.02
C	E / V	0.68	0.68	0.72	0.70
	j / Amg^{-1}	0.03	0.02	0.08	0.04
	j / Acm^{-2}	0.22	0.21	1.48	1.48
	Carga C	0.005	0.004	0.007	0.005

3.2.4. Voltamperometría en estado estacionario por muestreo de corriente

La voltamperometría en estado estacionario se realizó en un rango de potencial desde 0.0 hasta 1.4 V vs ERH. Se fijó el potencial cada 10 mV y se registró la corriente durante 30 segundos con la idea de que el perfil de concentración de las especies electroactivas se relaje, en este momento, se puede decir que la densidad de corriente generada es la que corresponde al estado estacionario de la reacción sin considerar los procesos de transferencia de masa o de carga de la doble capa capacitiva, por tanto esta técnica permite observar los procesos faradaicos.

La corriente estable en cada potencial se tomó para la construcción de la gráfica j vs E que se presenta en la figura 3.8. Se observan dos picos de oxidación, el primero correspondiente a la formación de acetaldehído y el segundo a la de ácido acético. En la tabla 3.5 se muestran las densidades de corriente máximas, así como el potencial de inicio de reacción medido al inicio del pico. Para cada uno de los materiales. Como se puede ver el Pt3Ru2/C tiene el inicio de reacción más bajo, 150 mV, mientras que el Pt1Ru1/C es el material que requiere un sobrepotencial más alto. En cuanto a la densidad de corriente, el Pt3Ru2/C y el Pt1Ru1/C duplican al Pt/C y el Pt2Ru1/C, lo cual indica una mayor eficiencia de los sitios activos para la producción de corriente.

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 a velocidades bajas, este mismo comportamiento también se observó en la voltamperometría cíclica a diferentes velocidades (figura 3.6, sección 3.2.2). Por otra parte, también se observa que el Pt3Ru2/C es el material que presenta una mayor densidad de corriente seguido del Pt1Ru1/C.

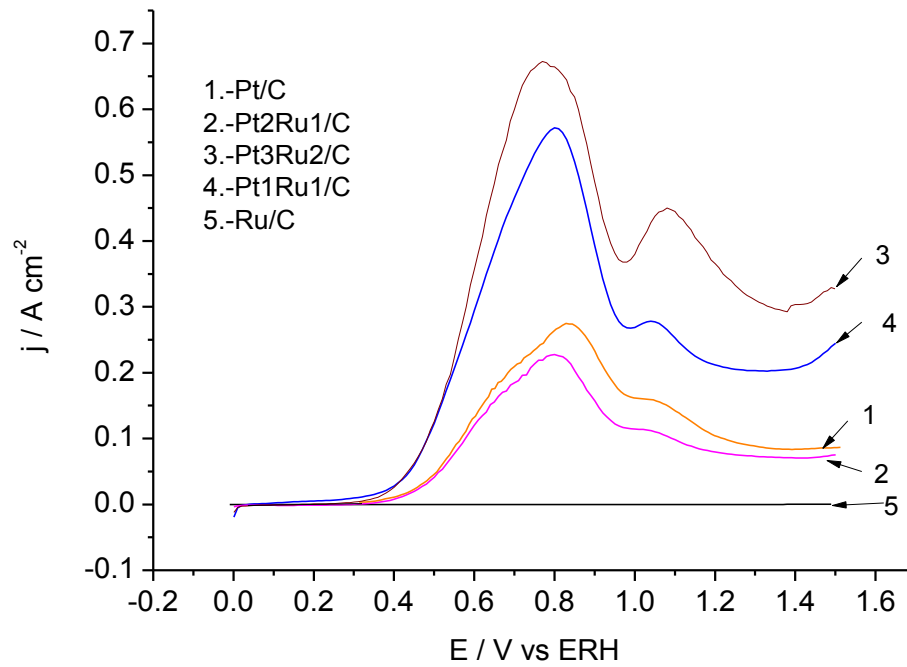


Figura 3.8. Voltamperometría en estado estacionario de los materiales en medio de trabajo.

Tabla 3.5. Corriente, potencial de la reacción de oxidación de etanol en estado estacionario en medio de trabajo.

Pico		Pt/C	Pt2Ru1/C	Pt3Ru2/C	Pt1Ru1/C
A	Onset (E / V)	0.19	0.21	0.15	0.25
	E / V	0.83	0.80	0.77	0.80
	j / Acm ⁻²	0.27	0.23	0.67	0.57
B	E / V	1.04	1.03	1.08	1.04
	j / Acm ⁻²	0.02	0.11	0.45	0.27

3.2.5 Espectroscopía por impedancia electroquímica

Los resultados del análisis EIS permitieron observar los datos de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) [36, 37]. En la figura 3.9 se presentan los diagramas de Nyquist para el Pt/C evaluado en un rango de potencial desde 400 mV hasta 1400 mV vs ERH en el electrolito soporte (3.9a) y en el medio de trabajo (3.9b).

Como puede apreciarse en la figura 3.9a, el comportamiento cambia de acuerdo al potencial aplicado, a potenciales bajos (400 mV – 700 mV) se observan semicírculos definidos, mientras que a potenciales altos (800 mV a 1400 mV) se tienen semicírculos con diámetros más amplios, esto se atribuye a los cambios de oxidación de Pt^0 a Pt^{2+} , que alteran la superficie del catalizador y como consecuencia, se modifica el comportamiento capacitivo de la interfaz electrodo-electrolito, es decir, la doble capa capacitiva es distinta. Cuando se realizó la prueba en la solución de trabajo (figura 3.9 b) se aprecian las variaciones en los semicírculos a diferentes potenciales debido a las distintas trayectorias del mecanismo de la electro-oxidación del etanol (sección 1.2.1). En el rango de 600 mV – 800 mV; se observa un comportamiento inductivo asociado al cambio de la superficie del electrodo y no fue posible observar el valor de R_{ct} correspondiente.

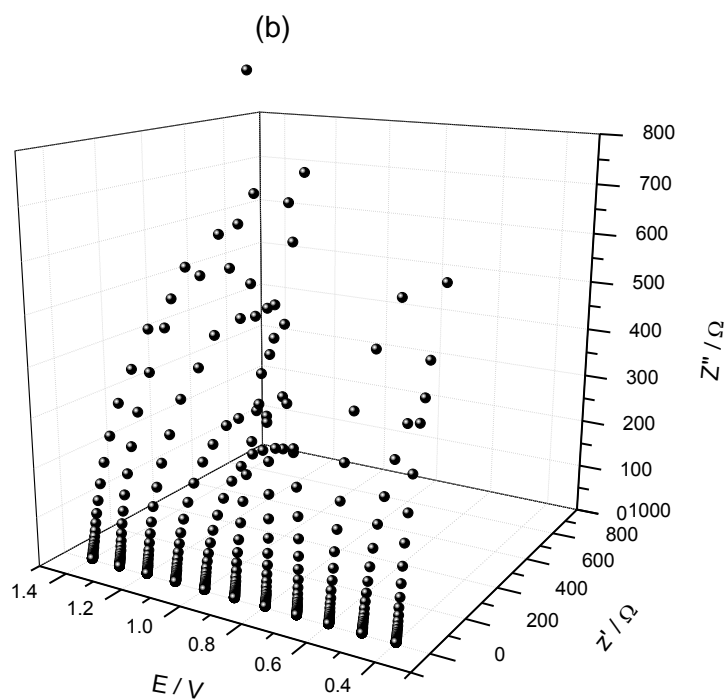
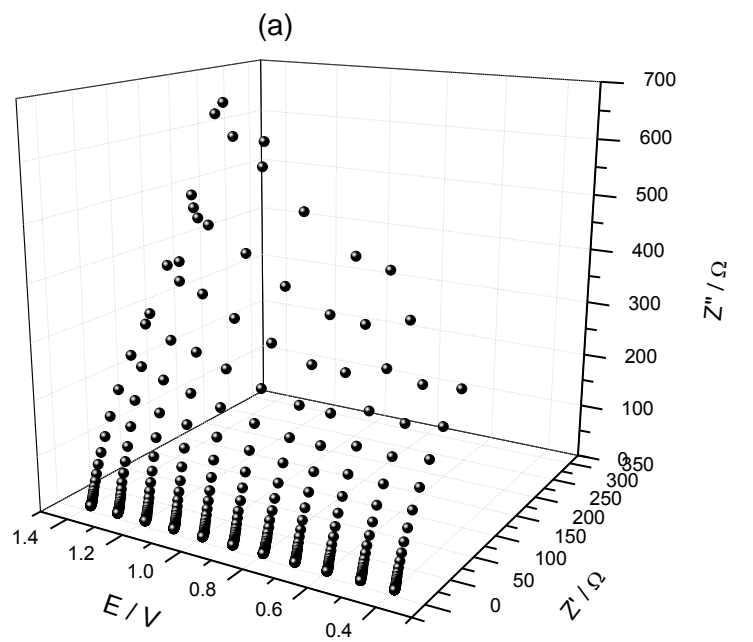


Figura 3.9. Diagrama de Nyquist EIS del Pt/C a diferentes potenciales (a) en el electrolito soporte y (b) en medio de trabajo.

En la figura 3.10 se observan los diagramas de Nyquist en el medio de trabajo para los materiales PtRu/C a 500 mV. A este potencial no se presentan las perturbaciones debidas a los cambios en la superficie catalítica observadas en la figura 3.9-a (600 mV – 800 mV), por lo tanto la corriente de intercambio calculada se atribuye a la generada por la reacción anódica del etanol.

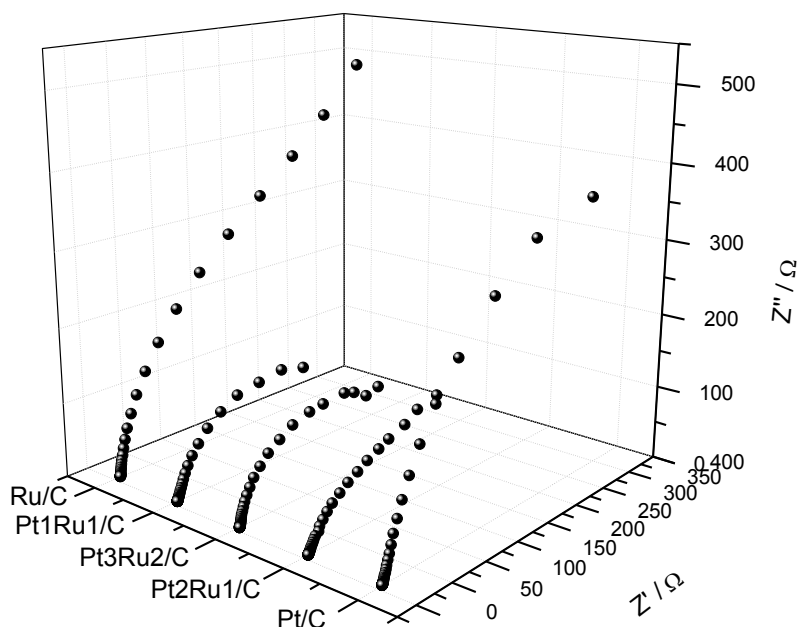


Figura 3.10. Diagrama de Nyquist EIS en medio de trabajo a diferentes potenciales de los materiales PtRu/C a $E=0.5$ V vs ERH.

El cálculo de la i_0 se llevó a cabo utilizando los datos arrojados por la herramienta “Electrochemical circle fit” del software Nova 1.4, en la cual el diagrama de Nyquist obtenido se ajusta a un circuito equivalente compuesto por un par de elementos en paralelo (CPE y Rct) situados en serie con un tercer elemento R_s (figura 3.11). El elemento R_s equivale a la resistencia no compensada, es decir a las pérdidas óhmicas de los electrodos, el electrolito y los conductores, CPE es el valor del argumento en fase

constante representando un capacitor, un inductor o una resistencia y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga.

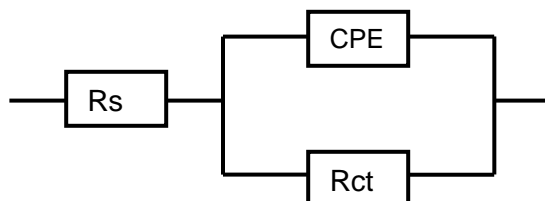


Figura 3.11. Circuito equivalente utilizado por la herramienta “Electrochemical circle fit” del software Nova 1.4.

La tabla 3.6 presenta los datos obtenidos de análisis EIS y el cálculo de la RCT a 400 mV. N representa es el parámetro de ajuste de los datos obtenidos en el circuito equivalente de “Electrochemical cycle fit” (figura 3.11 y debido a que su valor es cercano a 1, se puede confirmar un ajuste correcto. La menor R_{ct} está dada por el material Pt3Ru2/C, lo que indica una mayor tasa de reacción de electrodo, de acuerdo a la ley de Faraday [32].

Tabla 3.6. Datos de la EIS para los materiales en medio de trabajo, evaluados a 400 mV.

Material	R_{ct} (Ω)	R_s (Ω)	CPE (mF)	N
Pt/C	505.46	8.83	1.14	0.982
Pt2Ru1/C	324.02	6.80	3.86	0.995
Pt3Ru2/C	250.92	6.61	2.63	0.998
Pt1Ru1/C	283.74	7.83	4.03	0.998

3.2.6 Discusión General

El análisis EDX permitió corroborar que la síntesis de materiales PtRu/C mediante la reducción química de las sales precursoras con soluciones de ácido fórmico, proporciona relaciones molares cercanas a las propuestas. El tamaño de cristalito, calculado por medio de la ecuación de Debye-Scherrer, para el Pt/C fue de 2.2 nm y para el resto de la serie PtRu/C entre 1.3 y 2.3 nm, esta variación de tamaño se puede deber a que los átomos de rutenio pudieran estar ocupando los lugares de los átomos de Pt en la red cristalina, ya que se observa una disminución en el parámetro de Red de 3.919 para Pt/C a 3.903 Å para el material Pt₃Ru₂/C. Las líneas de difracción indican la presencia de fases expuestas Pt metálico y Ru metálico, sin embargo es posible que se pudieran tener óxidos de rutenio amorfo o con tamaños de partícula muy pequeños que no se puedan detectar por la técnica de DRX. Por otra parte, se descarta la formación de aleaciones debido a que no se observaron desplazamientos importantes en 2θ .

De los tres métodos empleados para calcular el área activa y dos de ellos son consistentes, oxidación de CO_{ads} y la CL. La diferencia entre estos dos métodos y la carga de la zona de desorción de protones se podría explicar por la adsorción de CO en sitios de rutenio. Los catalizadores que presentaron mayores áreas catalíticas fueron Pt/C y Pt₃Ru₂/C. Al normalizar el área activa a la masa del Pt presente en el catalizador, ambos materiales presentan un área de 56 m²(mgPt)⁻¹; lo que permite observar que la adición de 40 % molar de rutenio, en una mezcla catalítica PtRu/C mantiene la cantidad de sitios activos con una menor cantidad de Pt.

Con la voltamperometría cíclica de toda la serie a distintas velocidades de barrido en el medio de trabajo se pudo confirmar que la reacción anódica del etanol es irreversible. Se observaron los picos correspondientes a los procesos de formación de las especies intermediarias, acetaldehído (pico A), ácido acético (pico B), la oxidación de especies adsorbidas (pico C) y la disociación del agua. Se pudo notar una tendencia a disminuir la carga debida a la formación del ácido acético (pico B) cuando se tienen velocidades de barrido bajas; a 10 mVs⁻¹ los picos A y B presenta cargas similares. En la voltamperometría por muestreo de corriente esta tendencia se confirma ya que el pico B tiene una carga tres veces menor al pico A en todos los materiales. Esto sugiere que la reacción se lleva a cabo con un mecanismo de formación de especies en serie, es decir

primero ocurre la formación del acetaldehído y a partir de éste, la formación del ácido acético, lo cual contrasta con el mecanismo propuesto por Hitmi [17] ya que se propone que para la formación de acetaldehído y ácido acético son procesos paralelos.

Otros parámetros evaluados por medio de la voltamperometría cíclica y la voltamperometría en estado estacionario son la densidad de corriente y el potencial de inicio de reacción. Para la voltamperometría cíclica, estos datos se tomaron a 10 mVs^{-1} debido a la mejor apreciación de los procesos electroquímicos explicados anteriormente. Ambas pruebas indican que la mayor densidad de corriente la presenta el material Pt3Ru2/C seguido del Pt1Ru1/C. Adicionalmente el Pt2Ru1/C presenta una densidad de corriente que no mejora significativamente la del Pt/C. Se esperaba que la adición de rutenio disminuya el potencial de inicio de reacción respecto al Pt/C, lo cual únicamente ocurre con el Pt3Ru2/C, el resto de la serie PtRu/C presentan valores más altos que el Pt/C.

La resistencia a la transferencia de carga R_{CT} , es un indicativo de la velocidad de reacción y de acuerdo con los cálculos realizados a partir de EIS, el Pt3Ru2/C y el Pt1Ru1/C presentan una mayor actividad con respecto al Pt/C.

Como puede verse en las pruebas electroquímicas realizadas, la adición de rutenio contribuye en la obtención de un mejor desempeño de la reacción de oxidación de etanol. Varios estudios [2, 4-6, 8, 9, 27] han afirmado que esta comportamiento se puede atribuir al efecto bifuncional descrito anteriormente y que fue propuesto por Watanabe [23]. Sin embargo, el Pt3Ru2/C es el material catalítico cuya relación atómica maximiza este efecto, ya que tiene un menor potencial de inicio de reacción, la mayor densidad de corriente y la menor resistencia a la transferencia de carga.

4. CONCLUSIONES

Las pruebas físicas realizadas (EDX-SEM y DRX) confirman la presencia del Pt y Ru en los materiales preparados con una relación molar cercana a la propuesta, principalmente en fases metálicas y con tamaños de cristal entre 1.3 y 2.3 nm.

La adición de rutenio modifica la cantidad de sitios activos del catalizador, sin embargo la proporción del Pt₃Ru₂/C proporciona un área activa que es similar a la del Pt/C.

Los resultados de las pruebas electroquímicas (voltamperometría cíclica, voltamperometría en estado estacionario y espectroscopía por impedancia electroquímica) indican que la mezcla Pt₃Ru₃ como material catalítico soportado en carbón mejora el rendimiento de la reacción de oxidación del etanol, ya que disminuye el potencial de inicio de reacción y aumenta la densidad de corriente máxima y reduce la resistencia a la transferencia de carga, respecto al Pt/C.

REFERENCIAS

1. **Vigier, Fabrice, y otros.** *Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell.* 40, 2006, págs. 111-121.
2. **Antolini, E.** *Catalysts for direct ethanol fuel cells.* 2007, Journal of Power Sources, Vol. 170, págs. 1-12.
3. **Freitas, R.G., y otros.** *Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method.* 2006, Journal of Power Sources, Vol. 158, págs. 164-168.
4. **Camara, G.A., de Lima, R.B. y Iwasita, T.** *Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition.* Electrochemistry communications, Vol. 6, págs. 812-815.
5. **Camara, G.A., de Lima, R.B. y Iwasita, T.** *The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidati on: A study by in situ FTIR spectrosc opy.* 2005, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 585, págs. 128-131.
6. **Chen, Yu, y otros.** *Room temperature preparation of carbon supported Pt-Ru catalysts.* 2006, Journal of Power Sources, Vol. 161, págs. 470-473.
7. **Colmenares, L, y otros.** *Ethanol oxidation on novel, carbon supported pt alloy catalysts- Model studies under defined diffusion conditions.* 2006, Electrochimica acta, Vol. 52, págs. 221-233.
8. **Iannello, Remo, y otros.** *Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu.* 471, 1999, págs. 167-179.
9. **Zhang, Yao Jun, y otros.** *Synthesis and characterization of carbon black supported Pt-Ru alloy as a model catalyst for fuel cells.* 2004, Catalysis today, Vols. 93-95, págs. 619-626.
10. **Lamy, C, Belgsir, E. M. y Léger, J-M.** *Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direc alcohol fuel cell (DAFC).* 31, 2001, Journal of Applied Electrochemistry, págs. 799-809.
11. **Fierro, Peña, Matínez, Tsiouvaras, Rojas, Hernández.** *Avances en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM): alimentación con etanol.* 2007 , Pilas de combustible e hidrógeno, págs. 74-75.
12. **U.S. Department of Energy.** *Fuel cell hanbook.* Morgantown : Parsons Inc., 2000. págs. 1-12.

13. **Song, Shuqin y Tsiakaras, Panagitis.** *Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs).* 163, 2006, Applied Catalysis B: Environmental, págs. 187-193.
14. **Larminie, James y Dicks, Andrew.** *Fuel Cell Systems Explained.* s.l. : John Wiley & Sons Ltd, 2003. págs. 100-111. ISBN 0- 470- 84857- X.
15. **Wang, H, Jusys, Z y Behm, R.J.** *Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields.* 2004, Journal Physics Chemistry B., Vol. 108, págs. 19413-19424.
16. **Taneda, Kento y Yamazaki, Yohtaro.** *Study of direct type ethanol fuel cells analysis of anode products and effect of acetaldehyde.* 52, 2006, págs. 1627-1631.
17. **Hitmi, H, y otros.** *A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium.* 1994, Electrochimica acta, Vol. 39, págs. 407-415.
18. **Smith, J.M.** *Ingeniería de la cinética química.* s.l. : CECOSA, 1991. págs. 384-443.
19. **Dos Anjos, D.M., y otros.** *Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium.* 2006, Journal of applied electromichemistry, Vol. 36, págs. 1391-1397.
20. **Jiang, L., y otros.** *Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnOx/C catalysts with varied Pt:Sn ratio.* 2007, Electrochimica Acta, Vol. 53, págs. 377-389.
21. **Kowall, A., y otros.** *Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt-Rh, Pt-SnO₂ and Pt-Rh-SnO₂ nanoclusters.* 2009, Electrochemistry communications, Vol. 11, págs. 724-727.
22. **Hoyos, Bibian, Gonzalez, Javier y Sanchez, Carlos.** *Estudio de la oxidación electrocatalíticas de etanol sobre platino en medio ácido.* 2002, Dyna, Vol. 136.
23. **Watanabe, M y Motoo, S.** *Electrocatalysis by ad-atoms. Part II. enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms.* 1975, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 60, págs. 267-273.
24. **Petrij, Oleg.** *Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review.* 2008, Journal Solid State Electrochem, Vol. 12, págs. 609-642.
25. **Lee, Dokyol, Hwang, Siwoo y Lee, Insung.** *A study on composite PtRu (1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC.* 145, Journal of Power Sources, Vol. 145, págs. 147-153.
26. **Kittel, Charles.** *Introducción a la física del estado sólido.* s.l. : Reverté, 2005. págs. 10-45.

27. **Chen, Ling, y otros.** *Characterization and electrocatalytic properties of PtRu/C catalysts prepared by impregnation-reduction method using Nd₂O₃ as dispersing reagent.* 2006, *Electrochimica acta*, Vol. 52, págs. 1191-1198.
28. **Zhang, JiuJun.** *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers.* s.l. : Springer, 2008. págs. 236-300.
29. **Easton, E. Bradley y Pickup, Peter.** *An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes.* 2005, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, págs. 2469-2474.
30. **Clavilier, J, y otros.** *Electrochemistry at platinum single crystal surfaces in acidic media: hydrogen and oxygen adsorption.* 1991, *J Chim Phys*, Vol. 88, págs. 1291-1937.
31. **Spinacé.** 2004, *Journal of Power Sources*, Vol. 137, págs. 17-23.
32. **Song, S. Q., y otros.** *Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes.* 30, *International Journal of Hydrogen energy*, págs. 995- 1001.
33. **Goldstein, Joseph, y otros.** *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.* 3. s.l. : Springer, 2003. págs. 271-355. Vol. 1.
34. **Alonso-Vante, Nicolás.** *Electroquímica y electrocatálisis.* Buenos Aires : e-libro.net, 2003. págs. 81-85. Vol. Ib. ISBN-1-4135-0104-4.
35. **Skoog, Douglas, Holler, F. James y Nieman, Timothy.** *Principios de análisis instrumental.* s.l. : McGraw-Hill, 2001. págs. 577-605.
36. **Bard, Allen y Faulkner, Larry.** *Electrochemical methods. Fundamentals and applications.* s.l. : Wiley, 2001. págs. 225-416.
37. **Wu, Jinfeng, y otros.** *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques.* 2008, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, págs. 1735-1746.

ANEXOS

Anexo A. Voltamperometrías cíclicas a 10, 50 y 100 mVs⁻¹

A continuación se presentan los diagramas de las voltamperometrías cíclicas de los materiales Pt-Ru a tres velocidades en medio de trabajo. Las densidades de corriente se presentan en amperes por cada mg de Pt y en amperes por cada cm⁻² de superficie activa del material preparado.

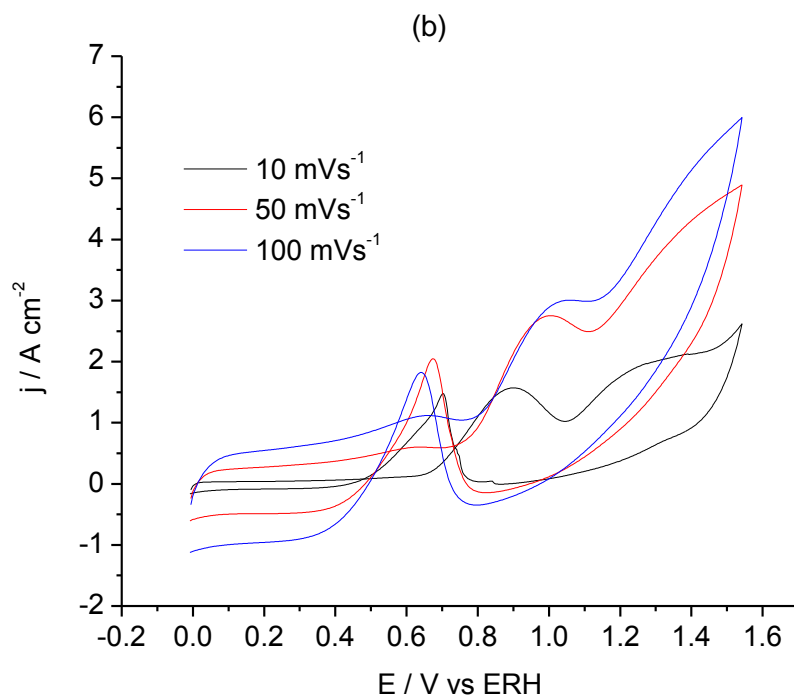
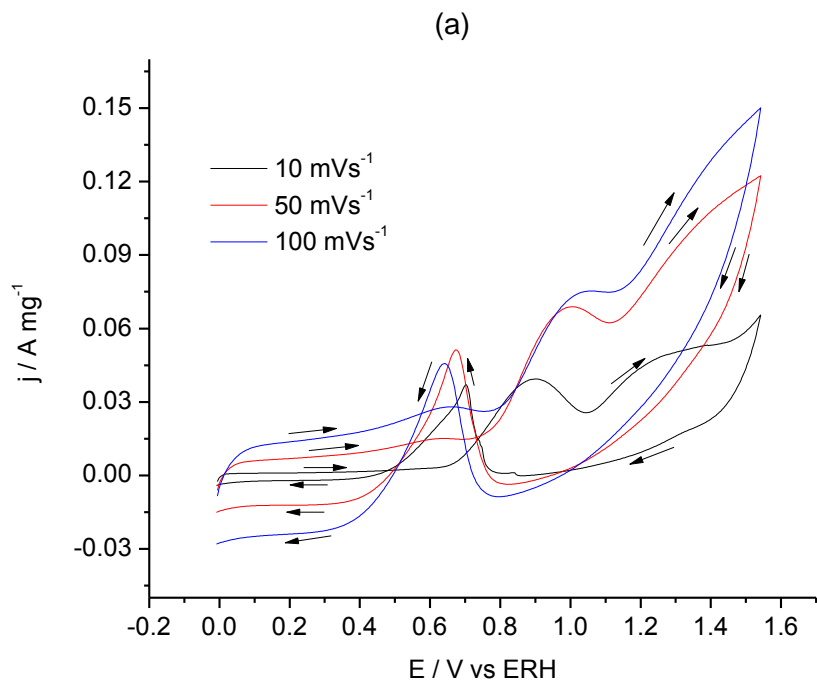


Figura A1. Voltamperografía cíclica del Pt1Ru1/C en medio de trabajo. (a) A mg^{-1} de Pt y (b) A cm^{-2} de superficie activa.

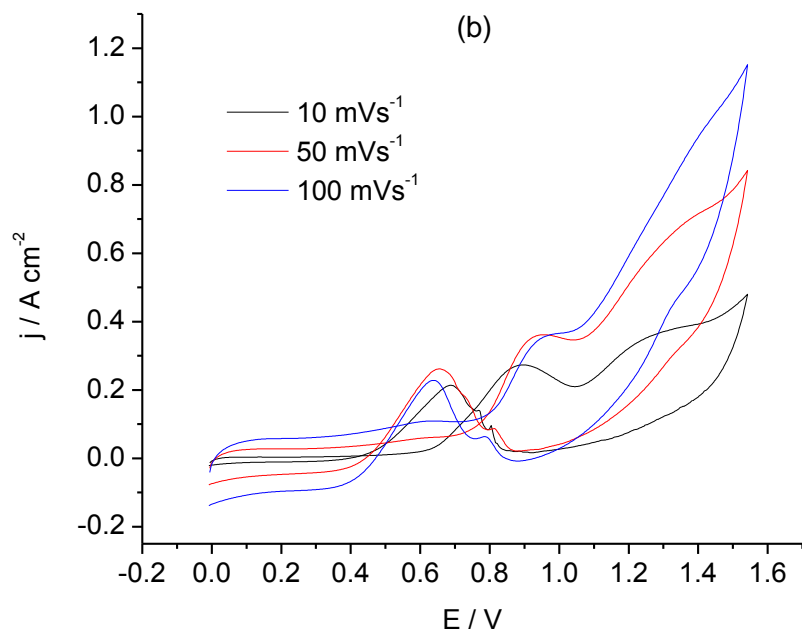
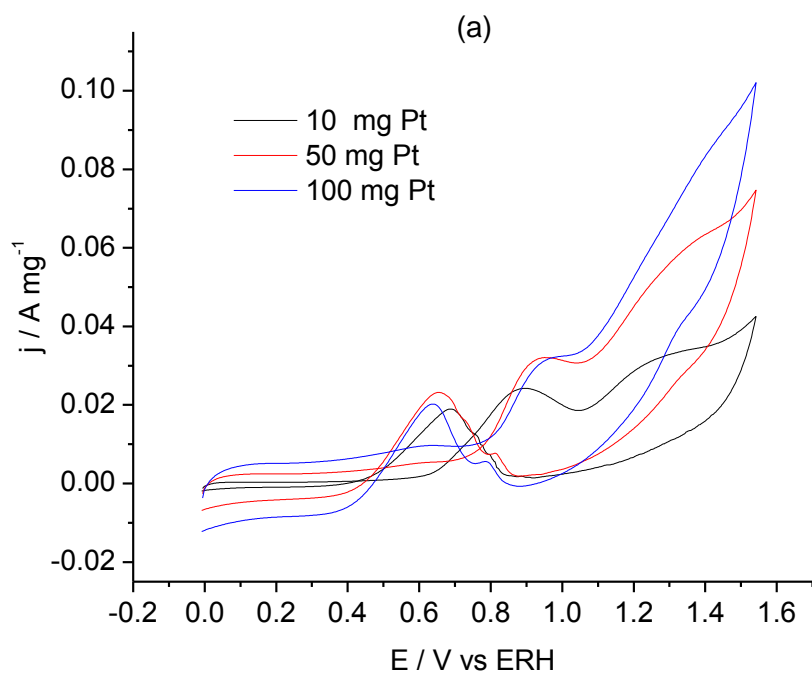


Figura A2. Voltamperografía cíclica del Pt₂Ru₁/C en medio de trabajo. (a) $A \text{ mg}^{-1}$ de Pt y
(b) $A \text{ cm}^{-2}$ de superficie activa

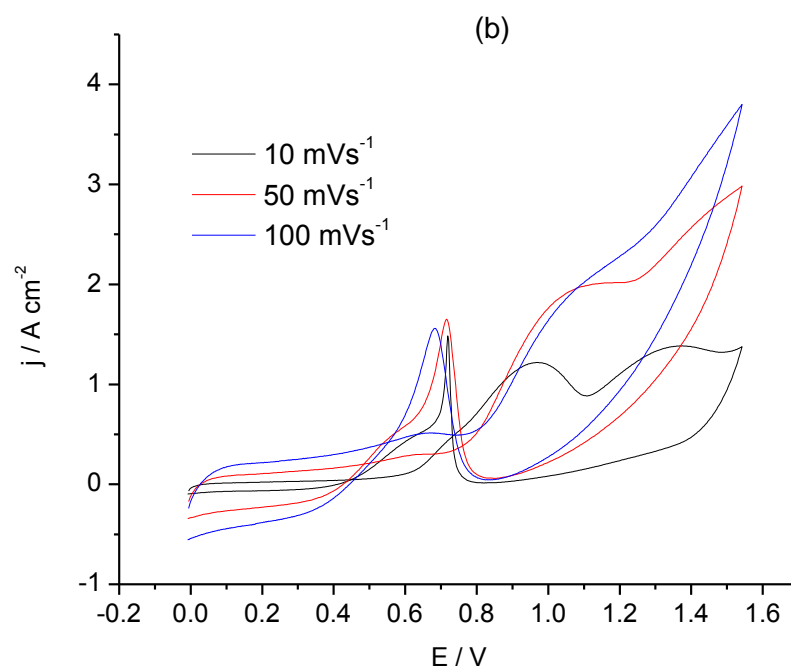
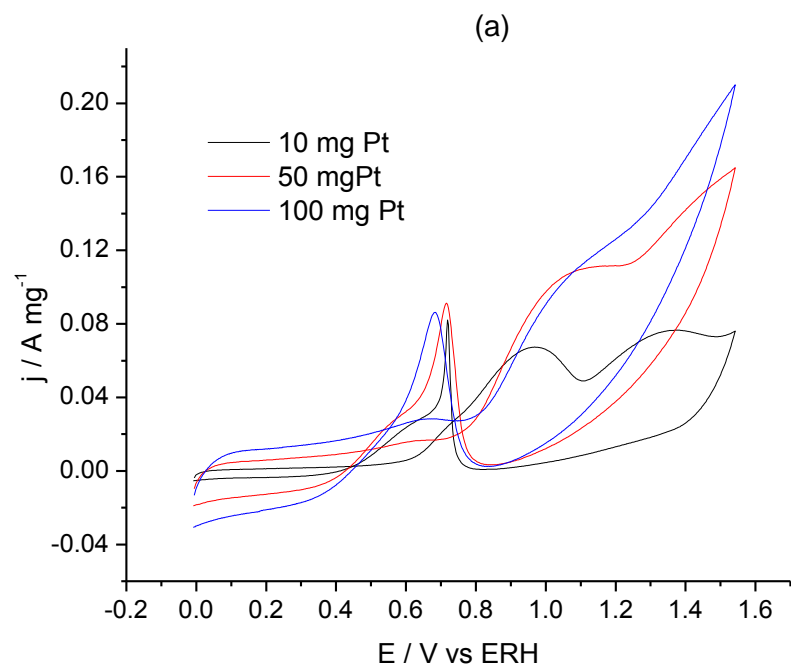


Figura A3. Voltamperotría cíclica del Pt₃Ru₂/C en medio de trabajo. (a) A mg^{-1} de Pt y (b) A cm^{-2} de superficie activa.

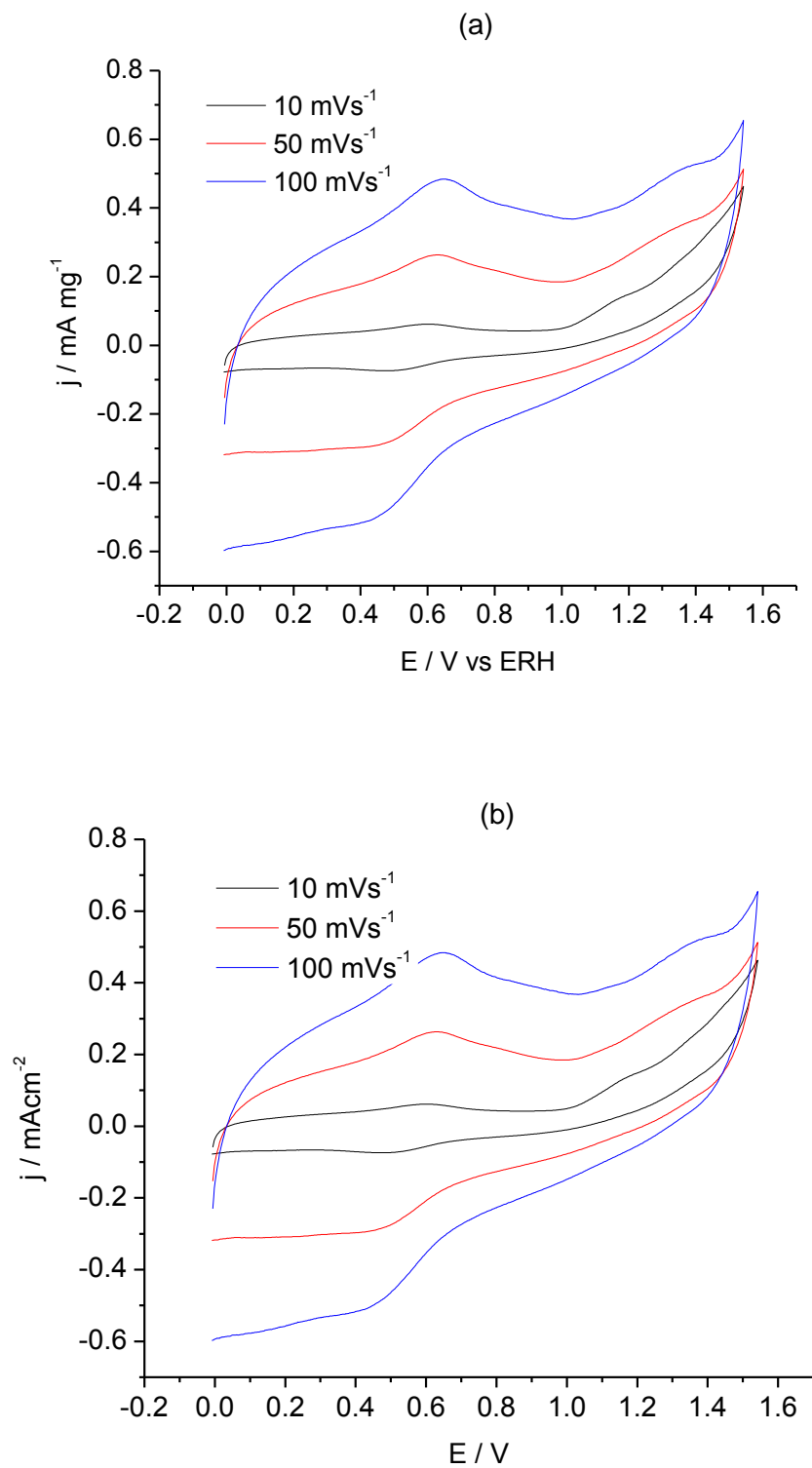


Figura A4. Voltamperotría cíclica del Ru/C en medio de trabajo. (a) A mg^{-1} de Pt y (b) A cm^{-2} de superficie activa.

Anexo B. Datos de la espectroscopía de impedancia electroquímica

Para observar el comportamiento de los materiales durante la electrooxidación de etanol se realizó prueba de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a diferentes potenciales.

Tabla B1. Datos del circuito equivalente de los materiales.

Material	0.6			0.7			0.8		
	CPE	Rs	n	CPE	Rs	n	CPE	Rs	n
Pt1Ru1/C	3.3E-3	7.94	0.998	3.6E-3	9.03	0.997	2.6E-3	7.48	0.997
Pt3Ru2/C	2.5E-3	6.71	0.998	2.3E-3	7.39	0.999	2.2E-3	6.84	0.999
Pt/C	1.0E-3	12.42	0.999	1.0E-3	17.74	0.999	0.8E-3	12.22	0.998
Pt2Ru1/C	2.2E-3	7.93	0.996	2.1E-3	8.12	0.996	1.7E-3	7.86	0.996