

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt-Ru/C POR ELECTRO-DESORCIÓN DE H₂

BIBIAN HOYOS

*Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín
bahoyos@unalmed.edu.co*

CARLOS SÁNCHEZ

Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín

JAVIER GONZÁLEZ

Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín

Recibido para revisar 22 de Enero de 2003, aceptado 10 de Junio de 2003, versión final 8 de Agosto de 2003

RESUMEN: En este trabajo se pretende dar un aporte para la caracterización y el estudio del comportamiento de catalizadores de platino-rutenio soportados en carbón vítreo, mediante la descripción detallada de los procedimientos llevados a cabo para la preparación del soporte y la electro-deposición de los catalizadores. Se presenta además, una descripción del cálculo del área de los metales soportados mediante el seguimiento de la corriente en la reacción de desorción de hidrógeno con la técnica de la voltametría cíclica y se analiza el efecto de la composición de la mezcla de catalizadores sobre el cálculo del área activa. Los resultados indican que el área superficial de los electrodos de Pt-Ru/C disminuye con la inclusión de rutenio en la mezcla de catalizadores ya que en el rutenio se encuentra baja capacidad de adsorción de hidrógeno y la formación de óxidos superficiales comienza a potenciales más bajos que en el platino, lo que indica que los sitios de rutenio tienen ocupación preferente por óxidos.

PALABRAS CLAVE: Platino, Rutenio, Área activa, Electro- Adsorción. Voltametría Cíclica.

ABSTRACT: The purpose of this work is to give a contribution for the characterization and study of platinum-ruthenium catalysts supported on glassy carbon through the detail description of procedures made for support preparation and electro-deposition of catalysts. It is also shown, a description for calculation the area of supported metals by means of following the current of hydrogen desorption reaction with cyclic voltammetry and the effect of the mixture composition on active area calculus is analyzed. The results shown that the surface area of Pt-Ru/C electrodes decreases with increasing the ruthenium content in the mixture because the hydrogen adsorption in ruthenium is low and the formation of surface oxide species begins at lower potentials than in platinum, this points that the ruthenium sites are preferably occupied with adsorbed oxides

KEY WORDS: Platinum, Ruthenium, Active area, Electro-adsorption, Cyclic Voltammetry.

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de desarrollar celdas de combustible con alimentación directa de alcoholes y de hidrocarburos de bajo peso molecular se han probado una gran cantidad de materiales catalizadores para la reacción de electro-oxidación y se ha encontrado que los metales del grupo del platino son los que presentan las mejores características de actividad y selectividad a la oxidación total de los combustibles.

Desde principios de la década de 1980 se ha aceptado que las mezclas Pt-Ru conforman un catalizador mucho más activo que el platino puro para la oxidación de metanol en medio ácido y se ha

postulado que su acción catalítica procede principalmente por medio del mecanismo bi-funcional: los sitios de platino adsorben al metanol, formando especies intermediarias fuertemente adsorbidas y los sitios de rutenio adsorben especies que contienen oxígeno que ayudan a la oxidación posterior de los intermediarios.

Infortunadamente la comparación de los resultados de las investigaciones concernientes a la electro-oxidación alcoholes e hidrocarburos en catalizadores de Pt-Ru es difícil debido, entre otras cosas, a las grandes diferencias en las técnicas de fabricación y especialmente a la dificultad para la determinación del área de estos electrodos

El procedimiento más ampliamente aceptado para determinar el área de los electrodos de platino puro es la integración de la corriente de desorción (o adsorción) de hidrógeno en soluciones de ácido sulfúrico. Para las mezclas de Pt-Ru, Binder y otros (1972b) propusieron una leve modificación del procedimiento, el cual ha recibido críticas debido a la dificultad de la determinación y a la posible interferencia de otras reacciones en el electrodo de rutenio (Schmidt y otros, 1996; Ianniello y otros, 1999) de todas maneras, este método es recomendado por Wasmus y Kuver (1999).

Es claro que si se puede obtener una caracterización adecuada de estos catalizadores, se podrán establecer verdaderas diferencias en cuanto a su actividad y selectividad a la oxidación total de los combustibles.

En este trabajo, se pretende dar un aporte al estudio del comportamiento de catalizadores formados de mezclas de platino-rutenio soportados en carbón vítreo mediante la descripción detallada de los procedimientos llevados a cabo en la preparación del soporte y en la construcción de los catalizadores. Se presenta además, una descripción del cálculo del área de los electrodos por medio del seguimiento de las cargas de desorción de hidrógeno con la técnica de la voltametría cíclica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la caracterización de mezclas platino-rutenio soportadas en carbón vítreo se fabricaron seis electrodos: Pt/C, Ru/C y cuatro mezclas Pt-Ru/C de diferentes composiciones y se estudió la respuesta de esos electrodos en voltametrías cíclicas y en curvas corriente vs. potencial en estado cuasi-estacionario.

Las medidas eléctricas se llevaron a cabo en una estación de trabajo Bio Analytical Systems (B.A.S. 100 b/w) equipada con una celda convencional de tres electrodos con chaqueta para el control de temperatura y bajo atmósfera de nitrógeno (Agafano). Como electrodo auxiliar se utilizó platino policristalino y como referencia un electrodo de Ag/AgCl, NaCl (3 M). Sin embargo, todos los potenciales están reportados con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno (ERH).

Las soluciones se prepararon con agua destilada (AquaThin) y los reactivos de grado analítico se utilizaron tal como los suministra el fabricante: H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HNO_3 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y RuCl_3 (Merck).

Algunos investigadores han encontrado que el pre-tratamiento al que se someta el soporte y el electrodo construido puede afectar la respuesta final catalizador

soportado. Por lo tanto, se ha optado por escoger uno de los procedimientos ya recomendados para la preparación y el pre-tratamiento del soporte de carbón vítreo (Gunasingham y Tan, 1989) y otro procedimiento, que está empezando a ser usado ampliamente para la deposición de los metales sobre ese soporte (Schmidt y otros, 1996; Oliveira y otros, 2002). Estos procedimientos se aplican a todos los electrodos para poder así comparar sus respuestas.

2.1 Preparación del soporte de carbón vítreo

La construcción del soporte de carbón se realizó cortando cilindros de carbón vítreo de 2 mm de diámetro y 5 mm de largo que se recubrieron por la parte lateral con resina no conductora para después encapsularlos en el extremo de un tubo de vidrio (de tal manera que sólo queda expuesto un disco de 2 mm de diámetro), los soportes así construidos se conectaron con alambre de cobre al otro extremo de los tubos de vidrio.

Para todos los soportes, la cara expuesta de carbón vítreo se pulió gradualmente con lijas de tamaños decrecientes hasta polvo de alúmina 0.05 μm , luego de lo cual los soportes se lavaron abundantemente con etanol y se sumergieron en ácido nítrico concentrado por aproximadamente 30 segundos. Después de esto, se lavaron con agua destilada, seguido de una limpieza por ultrasonido durante 10 minutos y sumergidos nuevamente en agua destilada. Como un paso final, los soportes construidos se sometieron a limpieza electroquímica en ácido sulfúrico 1.0 M mediante voltametrías cíclicas entre -0.2 y 1.5 V (vs. ERH) a 0.1 V/s por 30 minutos.

2.2 Electro deposición del catalizador

Los catalizadores de platino, rutenio y las mezclas platino-rutenio se depositaron potenciostáticamente en los soportes construidos y pre-tratados. Las concentraciones de H_2PtCl_6 y RuCl_3 en ácido sulfúrico 0.5 M se variaron para obtener superficies de Pt-Ru de diferentes composiciones pero siempre manteniendo un contenido total de metal en la solución de 1 mg/ml. El soporte de carbón vítreo se montó en la celda de medición electroquímica y se sumergió en la solución de electro deposición a un potencial de 0.05 V (vs. ERH) por una hora con burbujeo permanente de nitrógeno y agitación mecánica.

Una vez terminada la electro deposición, los electrodos se lavaron con abundante agua destilada, limpiados por ultrasonido durante 10 minutos y sometidos a voltametrías cíclicas en ácido sulfúrico 1.0 M entre 0.2 y 0.8 V a 0.1 V/s durante 30 minutos.

Los catalizadores depositados se maduraron durante cuatro días sumergidos en ácido sulfúrico 1.0 M y sometidos diariamente a las voltametrías cíclicas antes mencionadas por 10 minutos (luego de cuatro días, los electrodos construidos no presentaban variación en las respuestas a las voltametrías cíclicas).

Ya que el platino tiende a acumularse preferencialmente en la parte externa de la superficie de la mezcla, muchos autores han estudiado sistemáticamente la correlación entre la composición obtenida en la superficie del electrodo y la composición global de la solución de electro deposición (Essalik y otros, 1995; Gloaugen y otros, 1997b; Saffarian y otros, 1998.; Rice y otros 1998) mediante espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS), espectroscopía iónica de baja energía (LEIS) y análisis de energía dispersiva de fluorescencia de rayos X (EDAX). Todos estos trabajos han mostrado que la co-deposición potenciostática conduce a electrodos con composiciones reproducibles.

Para el caso particular de las mezclas de platino-rutenio co-depositadas, el procedimiento planteado por Schmidt y otros en 1996 (que es el mismo que se sigue aquí) fue verificado posteriormente mediante XPS por Ianniello y otros, 1999 y Fujiwara y otros 1999, encontrando que los electrodos así construidos presentan composición superficial reproducible. Con base en esos estudios los investigadores han postulado que se puede establecer una relación entre las composiciones en la solución y en la superficie del electrodo, la cual se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Relación Pt a Ru (en %atómico) en la solución de deposición y en la superficie del electrodo según Fujiwara y otros, 1999.

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

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

El área de los electrodos de platino, rutenio y las mezclas platino-rutenio se determinó mediante la

integración de la corriente de desorción de hidrógeno en soluciones de ácido sulfúrico, considerando que la capacidad de la doble capa eléctrica no varía con el potencial y que se adsorbe una mono capa del hidrógeno. Este procedimiento es ampliamente aceptado para caracterizar los electrodos de platino puro y fue propuesto para caracterizar electrodos que contengan rutenio por Binder y otros (1972b). Además, este método es recomendado por Wasmus y Kuver (1999).

3.1 Caracterización del electrodo de Pt/C.

Antes de cada prueba las soluciones de ácido sulfúrico fueron desoxigenadas mediante despojamiento con nitrógeno por 5 minutos, luego de lo cual se realizaron las voltametrías cíclicas hasta alcanzar el estado estacionario.

Una voltametría del electrodo de Pt/C en H₂SO₄ 1.0 M a 0.1 V/s y 25 °C se presenta en la figura 1. La voltametría muestra claramente los diferentes picos de adsorción / desorción de átomos de hidrógeno, seguidos por la región de la doble capa y finalmente la región en la cual se da la formación de una monocapa de óxidos entre 0.7 V y 1.5 V mientras su reducción comienza en 1.4V aproximadamente.

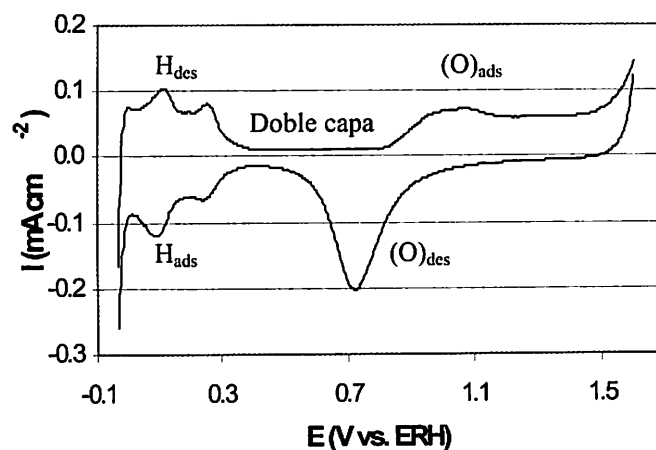


Fig. 1 Voltametría cíclica del Pt/C a 0.1V/s en 1.0 M H₂SO₄ a 25±0.1 °C

En la región de adsorción / desorción de hidrógeno, el pico que se presenta en el potencial más negativo se ha asociado con la adsorción en cristales de Pt(100) y el pico en el potencial más positivo con adsorción en Pt(111) (Hubbard y otros, 1978)

En la zona de formación de óxidos se ha propuesto que se producen inicialmente las especies Pt(O) y Pt(OH) (Burstein y otros, 1997; Lampitt y otros,

1999) y para potenciales más altos también se han detectado $\text{Pt}(\text{OH})_2$ y $\text{Pt}(\text{OH})_4$ (Hu y Liu, 1999). El área activa del electrodo de Pt/C se determinó mediante la integración de la corriente de desorción de hidrógeno (hasta 0.3V) como se puede ver en la figura 2 y considerando $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ como la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido en platino (Gasteiger y otros, 1993), resultando un valor de 103.3 cm^2 .

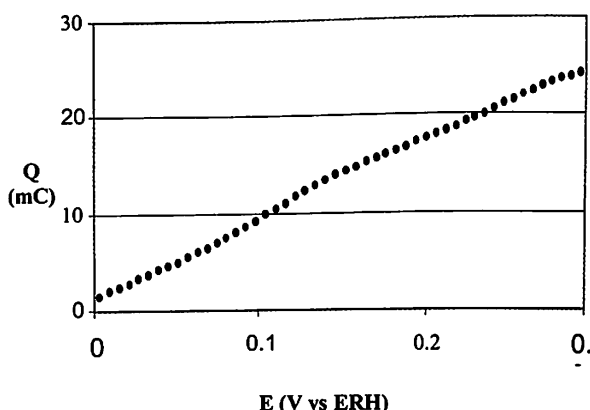
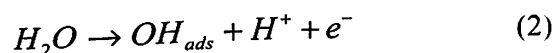
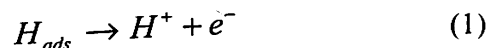


Fig. 2. Integración de la corriente de desorción para el cálculo del área activa del Pt/C a 0.1V/s en $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$

3.2 Caracterización de los electrodos de Pt-Ru/C.

En los electrodos que contengan rutenio, la formación de una capa de óxido a potenciales superiores a 0.8 V

es altamente irreversible y por lo tanto los estudios de voltametría sólo pueden ir hasta ese potencial. En la figura 3 se pueden observar los voltamogramas de los electrodos construidos en $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$. Como se puede observar del voltamograma correspondiente al rutenio en la figura 3, la corriente de desorción de hidrógeno se superpone con las corrientes anódicas de la adsorción de especies oxigenadas sobre el rutenio:



Esto hace que el problema de la determinación del área de las mezclas platino-rutenio no sea fácil debido a la dificultad de establecer una línea base para la integración de la corriente. Sin embargo, para realizar comparaciones cuantitativas se puede obtener la línea base por el método de Binder y otros, 1972b.

El método consiste en la realización de voltametrías cíclicas a las mezclas de platino-rutenio en el intervalo de 0.4 a 0.5 V vs. ERH (el cual corresponde a la zona de transición de las dos reacciones que tienen lugar), como se muestra en la figura 4a. Si se supone que la carga en esta zona es la requerida para la doble capa, se puede tomar este valor como una línea base para los cálculos (Fig. 4b).

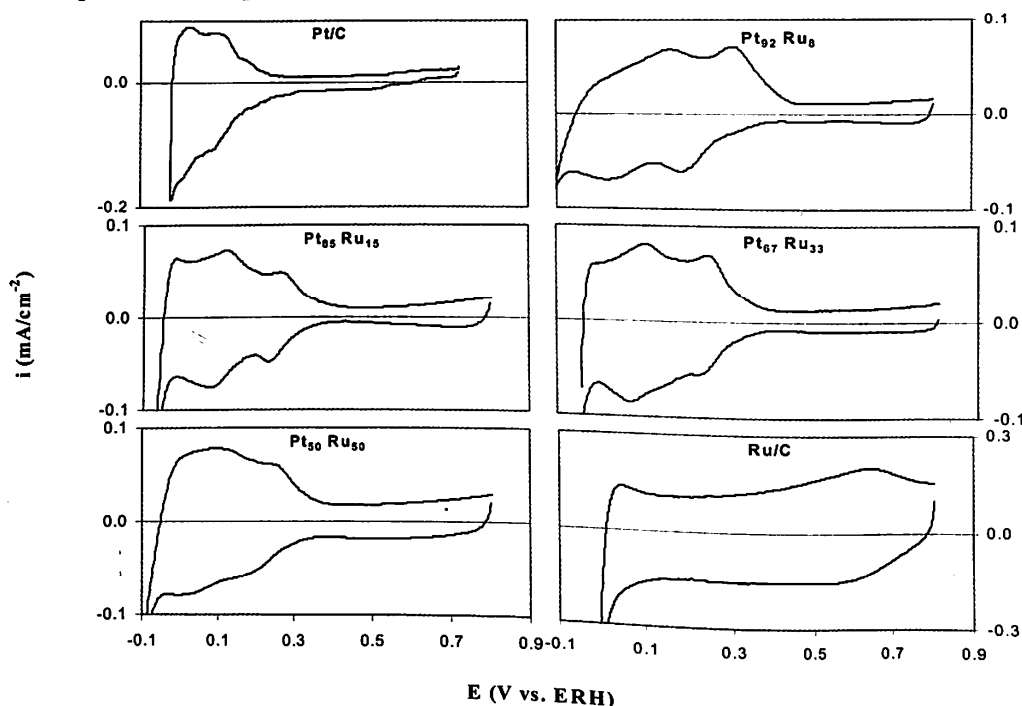


Fig. 3. Voltametrías cíclicas a 0.1V/s en $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ para los electrodos soportados (con las composiciones superficiales de la tabla 1)

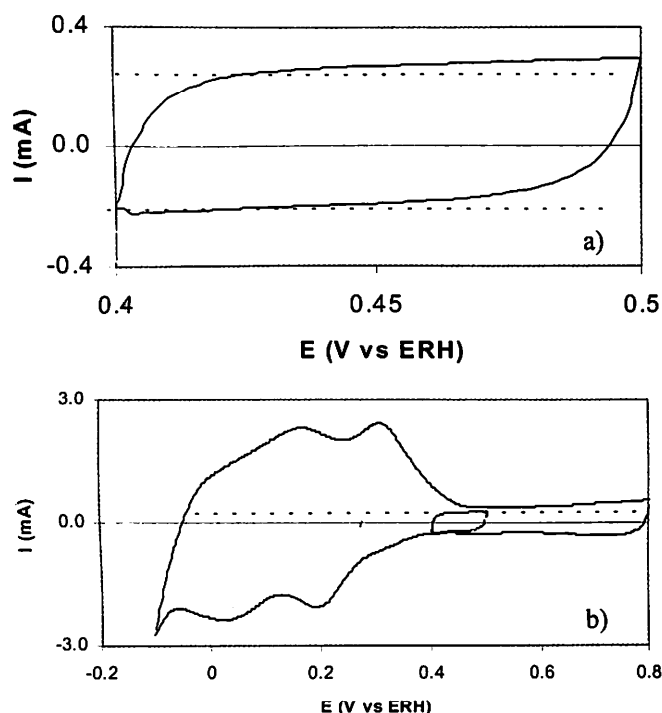


Fig. 4. Voltametría cíclica para $\text{Pt}_{92}\text{Ru}_8$ en H_2SO_4 1.0 M a 0.1 V/s y 25 ± 0.1 °C a) zona de transición para cálculo de línea base y b) voltamograma completo

Como se puede observar en la fig. 4, este procedimiento produce una línea base cercana al mínimo de corriente anódica para las mezclas con alto contenido de platino, pero a medida que la cantidad de rutenio aumenta, la diferencia entre la línea base y el mínimo de corriente se incrementa, lo cual muestra que la corriente que representa la oxidación de átomos H_{ads} se superpone con la corriente de formación de especies O_{ads} y para poder calcular el área se requiere separar las contribuciones de cada reacción.

Para el caso de dos reacciones consecutivas, la línea de decaimiento de la primera reacción se obtiene usualmente suponiendo que la corriente posterior al pico de la primera reacción es la misma que la que resultaría de la aplicación un pulso de potencial de gran amplitud y por lo tanto la corriente decae con $t^{-1/2}$ (Bard y Faulkner, 1980)

En la fig. 5 se observa el detalle del cálculo de la corriente de desorción de hidrógeno para el electrodo de Ru/C aplicando las consideraciones anteriores. Si se supone que para las mezclas Pt-Ru, cada átomo metálico en la superficie del catalizador está cubierto con un átomo H_{ads} , entonces el área superficial de la mezcla de catalizadores se puede evaluar utilizando un valor de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ como la carga específica (Binder y otros, 1972b).

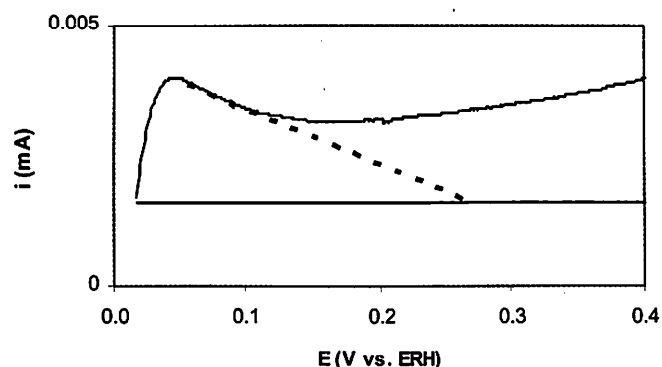


Fig. 5. Detalle de la línea base y del decaimiento de la corriente con $t^{-1/2}$ (línea punteada) Para el cálculo del área de Ru/C en H_2SO_4 1.0 M a 0.1 V/s y 25 ± 0.1 °C

Los valores de área activa que se obtuvieron mediante este procedimiento se presenta en función de la composición del rutenio en la figura 6 y en la tabla 2.

Tabla 2. Valores calculados del área de los electrodos soportados por integración de la corriente de desorción de hidrógeno.

Nombre	Area (cm^2)
Pt/C	103.30
$\text{Pt}_{92}\text{Ru}_8$	33.93
$\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$	11.10
$\text{Pt}_{67}\text{Ru}_{33}$	5.91
$\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$	3.05
Ru/C	2.94

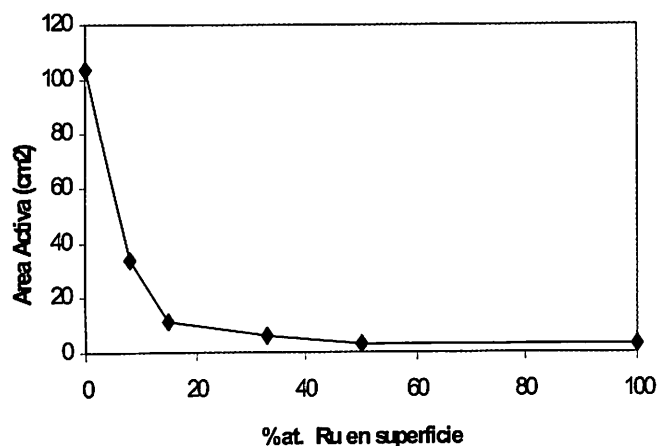


Fig. 6. área de los electrodos soportados sobre carbón vítreo, calculada por integración de corrientes de desorción de hidrógeno.

Como se puede observar de la figura 6, la adsorción de hidrógeno en rutenio soportado es bastante baja y la caracterización del área superficial activa por medio de la carga de desorción de hidrógeno en catalizadores de Pt-Ru/C presenta una disminución del área activa por la inclusión de Ru en el catalizador.

4. CONCLUSIONES

Para los electrodos contruidos según la técnica descrita en este trabajo, se puede decir que se presentan las siguientes características:

En los electrodos de platino se presentan tres zonas de potencial claramente definidas y la formación de óxidos comienza a potenciales más altos que en las mezclas platino-rutenio.

El área superficial de los electrodos de Pt-Ru/C calculada por desorción de hidrógeno disminuye con la inclusión de rutenio en la mezcla de catalizadores.

En el electrodo de rutenio se encuentra baja capacidad de adsorción de hidrógeno y la reacción de formación de óxidos superficiales comienza a potenciales más bajos que en el platino, lo que indica que los sitios de rutenio tienen ocupación preferente por óxidos.

5. REFERENCIAS

1. Bard, Alen J. y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
2. Binder, H., A. Kohling y G. Sanstede, *From electrocatalysis to fuel cells*, G. Sanstede, editor, Seattle, pp. 15-31, 1972a.
3. Binder, H., A. Kohling y G. Sanstede, *From electrocatalysis to fuel cells*, G. Sanstede, editor, Seattle, pp. 43-58, 1972b.
4. Burstein, G. T., C. J. Barnett, A. R. Kucernak y K. R. Williams, *Catalysis Today*, Vol. 35, pp. 425-437, 1997.
5. Essalik, A., K. Amouzegar y O. Savadogo, *J. Applied electrochem.* Vol. 25, pp. 404-407, 1995.
6. Fujiwara, N., K. A. Friedrich y U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* Vol. 472, pp. 120-125, 1999.
7. Gasteiger, H. A., N. Markovic, P. N. Ross y E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* Vol. 97, pp. 12020-12029, 1993.
8. Gloauguen, F., J-M. Leger y C. Lamy, *J. applied electrochem.* Vol. 27, pp. 1052-1060, 1997.
9. Gunasingham, H. y C. Tán, *Electroanalysis*, Vol. 1, pp. 223-227, 1989.
10. Hu, C. y K. Liu, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, pp. 2727-2738, 1999.
11. Hubbard, A. T., R. M. Ishikawa y J. Katekaru, *J. electroanal. Chem.* Vol. 86, pp. 271-288, 1978.
12. Ianniello, R., V. M Schmidt, J. A. Rodriguez, E. Pastor, *Electroanal. Chem.* Vol. 471, pp. 167-179, 1999.
13. Lampitt, R. A., L. Carrette, M. P. Hogarth y A. E. Russell, *J. Electroanal. Chem.* Vol. 460, pp. 80-87, 1999.
14. Rice, Cynthia. y Tong, E. Oldfield y A. Wieckowski, *Electrochimica Acta*. Vol. 43. Nos. 19 - 20, pp. 2825-2830, 1998.
15. Saffarian, H. M.; R. Srinivasan, D. Chu, S. Gilman. *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 24, pp. 1447-1454, 1998.
16. Schmidt, V., R. Ianniello, E. Pastor, y S. González, *J. Phys. Chem.* Vol. 100, pp. 17901-17908, 1996.
17. Wasmus, S., y A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* Vol. 461, pp. 14-31, 1999.