

Preparación electroquímica de electrodos bimetálicos PtRu soportados sobre sustratos carbonosos y su caracterización para la oxidación de metanol en medio ácido

SIEBEN, J.M.¹; DUARTE, M.M.E.¹; MAYER, C.E.¹;

¹ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (I.N.I.E.C.), Depto. Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur B8000CPB. Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina
e-mail: jmsieben@uns.edu.ar , mduarte@criba.edu.ar , cmayer@criba.edu.ar

RESUMEN

Se estudió la influencia de la oxidación electroquímica de diferentes tipos de sustratos carbonosos, tales como carbono vítreo, telas de grafito, fieltros de grafito y papel de fibras de carbono y su empleo como soporte de catalizadores bimetálicos de PtRu preparados por electrodeposición. Se encontró que la oxidación de los diferentes sustratos en forma previa a la deposición de los catalizadores, llevaba a una dispersión más uniforme del catalizador, una considerable reducción del tamaño de partícula y un apreciable aumento del área superficial específica del catalizador, comparada con los electrodos obtenidos con el sustrato sin oxidar. Todos los electrodos preparados fueron usados para estudiar la oxidación de metanol en solución de H₂SO₄.

Palabras claves: electrodeposición, catalizador bimetálico PtRu, sustrato carbonoso, metanol.

Electrochemical preparation of PtRu bimetallic electrodes supported by carbonaceous substrates for the acid oxidation of methanol and their characterization

ABSTRACT

In this work the influence of the electrochemical oxidation of different carbon substrates, such as glassy carbon, graphite cloth, graphite felt, and carbon fiber paper, on the electrodeposition of bimetallic PtRu catalysts was studied. The oxidation of the different substrates prior to the catalyst deposition, leads to remarkable improvement of catalyst dispersion, reduction of particle size and higher specific surface area of the catalyst, when was compared than that electrodes with the unoxidized substrates.

All the electrodes were used to study the methanol oxidation in acid media.

Keywords: electrodeposition, bimetallic PtRu catalyst, carbon substrates, methanol.

1 INTRODUCCIÓN

Una celda de combustible con alimentación directa de metanol y electrolito polimérico (DMFC: direct methanol fuel cell) es un sistema electroquímico que genera electricidad basado en la oxidación de metanol (reacción 1) y la reducción de oxígeno (reacción 2) [1-3].

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Reacción total:



El alto contenido energético del combustible se explica por la producción de seis electrones por cada molécula de metanol oxidada. En principio, el metanol puede oxidarse espontáneamente cuando el potencial del ánodo es superior a 0,046 V, con respecto a un electrodo reversible de hidrógeno. De la misma manera el oxígeno puede reducirse espontáneamente cuando el cátodo adquiere un potencial inferior a 1,23 V. En realidad, por una cinética de electrodo pobre las reacciones sufren una desviación de sus valores termodinámicos ideales originando una marcada reducción de la eficiencia de la celda. En la práctica, se requieren potenciales más positivos en el ánodo y más negativos en el cátodo para lograr reacciones a una velocidad razonable. En un sistema práctico, estas reacciones son promovidas en los electrodos por la incorporación de materiales electrocatalíticos de base platino.

Los catalizadores más eficientes para oxidar al metanol son aquellos de base Pt en combinación con Ru, siendo los más efectivos aquellos con porcentajes de Ru menores a 50 %, dependiendo de las condiciones de funcionamiento de las celdas de combustible de metanol. Existen numerosos métodos de preparación de electrodos para celdas DMFC, la mayoría basados en reacciones químicas, los cuales se pueden agrupar en tres grandes grupos: por impregnación [4-11], microemulsión [12-14] y coloidales [15-20], un buen resumen de estos métodos puede verse en [21]; pero la electrodeposición presenta como ventaja la ubicación selectiva de los depósitos en zonas accesibles al electrolito de manera que se mejora la utilización del catalizador. Sin embargo presenta el inconveniente de que las partículas del metal siguen creciendo una vez depositadas.

En el presente trabajo se presentan resultados obtenidos con electrodos preparados en su mayor parte con materiales manufacturados de fibras de carbono, sometidos a pretratamientos para modificar la concentración de óxidos superficiales, y posteriormente catalizados con mezclas de PtRu depositadas utilizando diferentes combinaciones de pulsos de potencial. Asimismo se estudió el efecto de la presencia del polímero conductor Nafion® 117 sobre la superficie de los electrodos.

2 EXPERIMENTAL

Se utilizaron diferentes tipos de sustratos: carbono vítreo (GC), tela de fibra de grafito (GC-10), fieltro de fibra de grafito (GF-S2), y papel de carbono AvCarb™ grade P-50 (CFP), sobre los que se electrodepositaron mezclas de platino y rutenio (PtRu).

Todos los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo utilizando una celda convencional de vidrio. Como contra electrodo se utilizó una lámina de Pt separada del compartimiento donde se encuentra el electrodo de trabajo por un diafragma poroso, el electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de calomel saturado (ECS) ubicado en un capilar de Luggin. Los potenciales de electrodo mencionados en este trabajo están referidos a un electrodo de calomel saturado (+0,241 V vs ENH). Antes de realizar los estudios electroquímicos las soluciones fueron desaireadas con nitrógeno. Se utilizó un potencióstato PAR 273 para realizar todas las experiencias electroquímicas.

Estos electrodos se utilizaron como ánodos para la electrooxidación de metanol en medio ácido. Los sustratos carbonosos se oxidaron en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ a un potencial de 2 V (ECS) durante 300 s y se redujeron luego por aplicación de un barrido lineal de potencial a 1 mV s⁻¹ hasta un límite catódico de -0,8 V. Las mezclas bimetálicas de Pt y Ru se depositaron a partir de soluciones 2 x10⁻³ mol dm⁻³ H₂PtCl₆ + x mol dm⁻³ RuCl₃ (donde x = 2, 5 y 10) + 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ por la aplicación de diferentes combinaciones de pulsos de potencial [22], como se muestran en la Fig. 1

Los sistemas obtenidos fueron caracterizados utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 100) con una microsonda EDX asociada (SEM-EDX), por medio de difracción de rayos X (XRD) con un equipo Rigaku Dmax III C, análisis termogravimétrico (TGA) con un dispositivo Perkin Elmer II TGA. y técnicas electroquímicas convencionales. Se analizó su actividad como catalizador en la reacción de electrooxidación de metanol en medio ácido. Los resultados correspondientes se presentan en función de la corriente máxima medida durante un ensayo de voltametría cíclica a 1 mV s⁻¹.

En otra serie de ensayos se estudió el efecto de la aplicación de una película del ionómero (Nafion® 117) sobre los catalizadores soportados sobre carbono vítreo, y la influencia de la temperatura. La película se preparó depositando un pequeño volumen, del orden de microlitros, de una suspensión en isopropanol de Nafion 5%, y se dejó secar al aire.

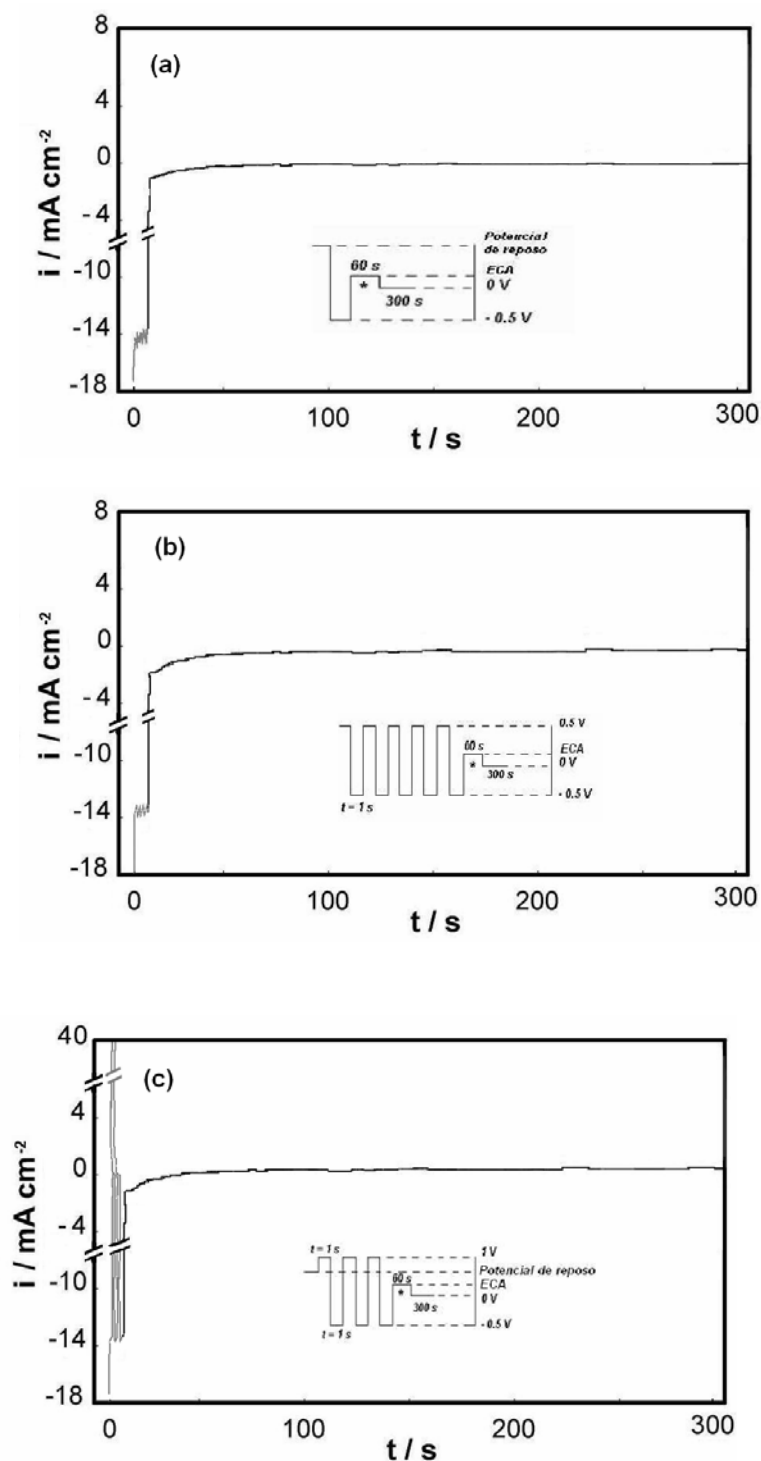


Figura 1: Funciones potencial-tiempo utilizadas en la deposición de catalizadores de PtRu. (a) método I; (b) método II; (c) método III.

El área real de los electrodos fue determinada por el método de deposición de Cu a subpotencial (UPD-Cu), considerando que para formar una monocapa de Cu adsorbido por cm⁻² del área del catalizador son necesarios 420 μC [23]. En primer lugar se hace un voltamograma cíclico de referencia en una solución 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄ entre -0,25 y 0,8 V a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a continuación se realiza

la polarización del electrodo a 0 V durante 300 s para reducir los óxidos de Ru formados durante la voltametría cíclica. La deposición de Cu por UPD es llevada a cabo a partir de una solución 2×10^{-3} mol dm^{-3} de CuSO_4 en $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 polarizando a $0,059 \text{ V}$ durante 300 s para formar una monocapa de Cu sobre el electrodo soportado de Pt-Ru. La redisolución de la monocapa de Cu se logra barriendo entre $0,059 \text{ V}$ hasta $0,8 \text{ V}$ a una velocidad de 10 mV s^{-1} . A partir de la carga de redisolución de Cu se determina el área superficial activa del electrodo corrigiendo la carga a través del voltamograma base en el mismo rango de potenciales.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención de Catalizadores de PtRu

La electrodeposición de PtRu en las condiciones experimentales utilizadas permitieron obtener aleaciones bimetalicas con contenido de Ru entre 7 y 30 % at., a partir de soluciones con proporciones de Ru a Pt variables entre 1:1 a 5:1 (Tabla 1).

Tabla 1: Composición de catalizadores de PtRu depositados sobre carbono vítreo

	$[\text{H}_2\text{PtCl}_6] /$ $[\text{RuCl}_3]$	% at. Ru	$m_{\text{Ru}} /$ $\mu\text{g cm}^{-2}$	$m_{\text{Pt}} /$ $\mu\text{g cm}^{-2}$
1Pt1Ru	1:1	7,4	9,87	239
1Pt2Ru	1:2	14,3	19,4	224
1Pt5Ru	1:5	18,1	24,5	215

Cuando se aplica una película de Nafion sobre el electrodo, a medida que aumenta el espesor de la película polimérica se observa una disminución en la actividad de oxidación del metanol, debido a que para mayores espesores de la membrana se hace más dificultosa la difusión de las moléculas de metanol desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. El aumento de la temperatura entre 25°C y 65°C en electrodos de Nafion/PtRu/GC produce una notable mejora en la actividad del catalizador para oxidar al metanol. Este efecto puede relacionarse con un aumento de la velocidad de los procesos de transporte de metanol, protones y agua a través del electrolito.

3.2 Influencia del Pretratamiento del Sustrato de Carbono

Con el objetivo de obtener catalizadores con mayor área específica, los sustratos carbonosos se oxidaron electroquímicamente a $2,0 \text{ V}$ para generar una mayor concentración de óxidos superficiales y aumentar el número de sitios activos disponibles para la nucleación de los metales [24].

En las curvas TGA para los diferentes tipos de sustratos formados a partir de fibras de carbono (no mostradas) las pérdidas de peso durante el barrido de temperaturas (entre 25°C y 800°C) se deben a la presencia de grupos oxigenados en la superficie de los materiales. Algunos de los materiales sin oxidar presentan una pequeña pérdida de masa por efecto de una leve oxidación superficial debida a su proceso de manufactura. En efecto GF-2 y PFC presentan oxidación inicial, mientras que GC-10 no presenta una pérdida importante de peso en el rango de temperaturas investigado.

En contraste los sustratos oxidados presentan una gran pérdida de masa debida a la presencia de los grupos oxigenados superficiales.

Las imágenes obtenidas con SEM (Fig. 3) muestran que los depósitos metálicos obtenidos con los sustratos oxidados presentan una distribución superficial de las partículas más homogéneas y tamaños menores que cuando el mismo sustrato no se encuentra oxidado. Por ejemplo, para el catalizador de Pt:Ru/GC-10 (25 %at Ru) se observa un tamaño medio de partículas de 70 nm mientras que para el sistema Pt:Ru/GC10_{ox} el tamaño de partícula es de 50 nm .

Por XRD se determinaron los parámetros de red de las diferentes muestras para la estructura fcc, propia del platino, observándose que $a_{\text{fcc}} = 3,918 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA}$ para los depósitos con una concentración de Ru de 25% mientras que para Pt puro es de $3,922 \text{ \AA} \pm 0,008 \text{ \AA}$, lo que indica que el Ru, más pequeño y con una estructura cristalina hexagonal compacta se encuentra formando una solución sólida con el Pt adaptándose a la estructura fcc, lo que produce una disminución en el tamaño de la celda unidad. El tamaño de los cristales determinados por XRD son 5 nm , por lo que se infiere que las partículas observadas por SEM son en realidad aglomerados de nanocristales. El área superficial activa resulta ser mayor en aquellas muestras cuyos sustratos se encuentran oxidados.

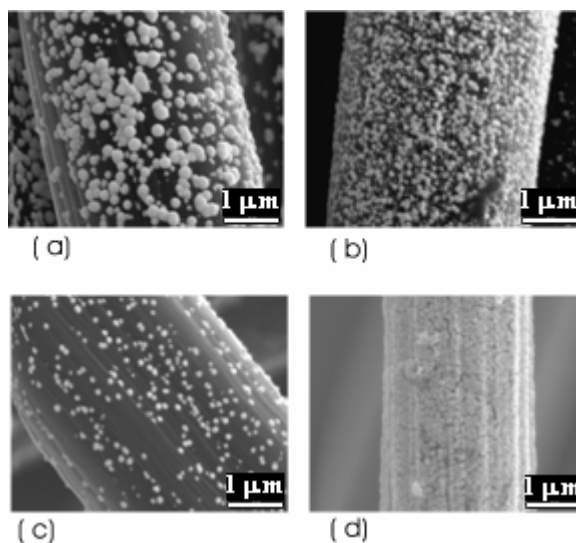


Figura 3: Micrografías SEM mostrando la influencia de la oxidación del sustrato en la deposición de catalizadores de PtRu: (a) GC-10; (b) GC-10_{ox}; (c) FG-S2; (d) FG-S2_{ox}

La oxidación electroquímica de los diversos sustratos carbonosos estudiados influye en la electrodeposición de las mezclas de PtRu, debido a la modificación de la interacción metal/sustrato y a un aumento del número de sitios activos disponibles para la electrodeposición. Esto permite obtener catalizadores más eficientes debido a una disminución en el tamaño de las partículas y a una mayor dispersión de las mismas, lo que se traduce en un aumento en la actividad de los catalizadores para la oxidación de metanol (Tabla 2).

Tabla 2: Efecto del material del sustrato y del pretratamiento oxidativo sobre el área del catalizador de PtRu y en su actividad para la oxidación de metanol

Electrodo	A	$i_p /$ mA cm^{-2}	$i_p^* /$ mA cm^{-2}
GC	7,2	0,7	0,100
GC _{ox}	10,6	1,2	0,113
GC-10	24,6	1,6	0,066
GC-10 _{ox}	45,4	2,4	0,052
FG-S2	24,0	3,5	0,148
FG-S2 _{ox}	28,1	4,0	0,142
CFP	4,6	0,25	0,054

A: área real por unidad de área geométrica, i_p : corriente de pico de la oxidación de metanol en medio ácido por unidad de área geométrica, i_p^* : corriente de pico por unidad de área real

La diferencia de actividad entre los materiales puede atribuirse a la diferente estructura macroscópica de los mismos, que afecta la cinética de la reacción y a las distintas concentraciones de sitios activos sobre la superficie, resultado a su vez de la historia previa de los materiales.

3.3 Influencia de la Función Potencial-Tiempo Utilizada en la Electrodeposición

A fin de determinar las condiciones óptimas de electrodeposición, para obtener catalizadores con partículas de pequeño tamaño y distribución uniforme sobre el sustrato, se prepararon diferentes mezclas PtRu aplicando combinaciones de escalones de potencial, según se describe en la Fig. 1.

En los ensayos se utilizaron soluciones con relación Pt:Ru 1:1, y la composición de los catalizadores se determinó por análisis SEM-EDX, encontrándose que la cantidad de Ru existente en las muestras era de 7 %at. Para cuantificar la efectividad de los métodos se determinó el área de platino a partir de la zona de adsorción de hidrógeno en ensayos de voltametría cíclica. Se encontró que el método III permitía obtener las mayores áreas de catalizador, seguido por el método II, obteniéndose las áreas más bajas con el método I. La actividad de oxidación de metanol para los catalizadores preparados por el método III resultó ser tres veces mayor que para los otros métodos.

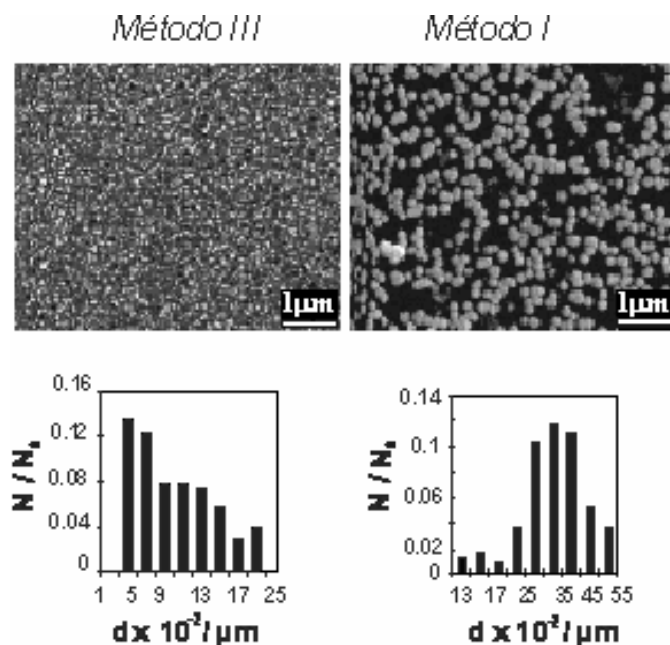


Figura 4: Micrografías SEM e histogramas mostrando el efecto del método de deposición de catalizadores de PtRu en la distribución de tamaño de partículas

Los resultados obtenidos se explican teniendo en cuenta que a -0,5 V se forma una gran cantidad de núcleos, mientras que a 0 V el platino tiende a depositarse sobre las partículas ya formadas, generándose pocos núcleos nuevos. A partir de la utilización del método (III) se forman más núcleos que cuando se usa un esquema de deposición como el (I), con lo que se consigue una mayor cantidad de partículas de menor tamaño, como puede observarse en la figura 4. La diferencia existente entre los métodos (II) y (III) podría explicarse por el efecto del pulso de potencial de 1,0 V, durante el cual el hidrógeno formado durante el pulso negativo es oxidado, lo que facilita la posterior deposición de los metales.

4 CONCLUSIONES

Se han encontrado adecuadas condiciones para la preparación de catalizadores PtRu por electrodeposición sobre materiales carbonosos adecuados para cumplir la función simultánea de electrodos y capa difusional anódica. Los electrodos más activos se prepararon utilizando fieltro de fibras de grafito preoxidado, y una combinación de varios pulsos de potencial entre -0,5 V y 1,0 V.

La composición de los catalizadores preparados depende fundamentalmente de la relación entre las concentraciones de Pt y Ru en la solución de electrodeposición.

El efecto del sustrato puede modificarse sustancialmente por un pretratamiento electroquímico que genera una mayor concentración de óxidos superficiales, que actúan como sitios activos en el posterior proceso de nucleación del metal durante la electrodeposición del catalizador.

El empleo de una combinación de pulsos de potencial permite modificar tanto la composición como la morfología de las mezclas de Pt y Ru, a través de una combinación adecuada de escalones de potencial y su duración.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la ANPCYT subsidio N°. 10-111331, CIC y SECyT UNS, Argentina por el soporte financiero del presente trabajo. J.M.S. agradece al CONICET el otorgamiento de una beca doctoral.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] LIEBHAFSKY, H.A., CAIRNS, E.J., Fuel cells and fuel batteries, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1968.
- [2] BOCKRIS, J.O'M., SRINIVASAN, S., Fuel cells: their electrochemistry, New York, Ed. McGraw-Hill, pp. 403, 548, 1969.
- [3] DILLON, R., SRINIVASAN, S., ARICÓ, A.S., ANTONUCCI, V., "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications", *Journal of Power Sources*, v. 127, pp. 112-126, 2004.
- [4] YASUKA, Y., FUJIWARA, T., MURAKAMI, Y., SAAKI, K., OGURI, M., ASAKI, T., SUGIMOTO, W., "Effect of structure of carbon-supported PtRu electrocatalysts on the electrochemical oxidation of methanol", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, pp. 4421-4427, 2000.
- [5] STEIGERWALT, E.S., DELUGAm G.A., CLIFFEL, D.E., LUKEHART, C.M., "A Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst", *Journal of Physical Chemistry*, v. B 105, pp. 8097-8101, 2001.
- [6] DICKINSON, A.J., CARRETTE, L.P.L., COLLINS, J.A., FRIEDRICH, K.A., STIMMING, U., "Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications", *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 3733-3739, 2002.
- [7] FRIEDRICH, K.A., GEIYZERS, L.P., DICKINSON, A.J., STIMMING, U., "Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 524/525, pp. 261-272, 2002.
- [8] ZHANG, Y., VALIENTE, A.M., RAMOS, I.R., XIN, Q., RUIZ, A.G., "Synthesis and characterization of carbon black supported Pt-Ru alloy as a model catalyst for fuel cells", *Catalysis Today*, v. 93-95, pp. 619-626, 2004.
- [9] BOXALL, D.L., DELUGA, G.A., KENIK, E.A., KING, W.D., LUKEHART, C.M., "Rapid synthesis of a Pt1Ru1/Carbon nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance", *Chemistry of Materials*, v. 13, pp.891-900, 2001.
- [10] KING, W.D., CORN, J.D., MURPHY, O.J., BOXALL, D.L., KENIK, E.A., KWIATKOWSKI, K.C., STOCK, S.R., LUKEHART, C.M., "Pt-Ru and Pt-Ru-P/Carbon nanocomposites: synthesis, characterization, and unexpected performance as direct methanol fuel cell (DMFC) anode catalysts", *Journal of Physical Chemistry*, v. B 107, pp. 5467-5474, 2003.
- [11] GUO, J.W., ZHAO, T.S., PRABHURAM, J., CHEN, R., WONG, C.W., "Preparation and characterization of a Pt-Ru/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells", *Electrochemical Acta*, v. 51, pp. 754-763, 2005.
- [12] LUI, Y., QIU, X., CHEN, Z., ZHU, W., "A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method", *Electrochemistry Communication*, v. 4, pp. 550-553, 2002.
- [13] ZHANG, X., CHAN, K., "Water-in-Oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties", *Chemistry of Materials*, v. 15, pp. 451-459, 2003.

- [14] SOLLA-GULLON, J., VIDAL-IGLESIAS, F.J., MONTIEL, V., ALDAZ, A., “Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsión”, *Electrochemical Acta*, v. 49, pp. 5079-5088, 2004.
- [15] WATANABE, M., UCHIDA, M., MOTOO, S., “Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 229, pp. 395-406, 1987.
- [16] RADMILOVIC, V., GASTEIGER, H.A., ROSS JR., P.N., “Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation”, *Journal of Catalysis*, v. 154, pp. 98-106, 1995.
- [17] BÖNNEMANN, H., NAGABHUSHANA, K.S., “Advantageous fuel cell catalysts from colloidal nanometals”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 7, pp. 93-108, 2004.
- [18] SCHIMIDTS, T.J., NOESKE, M., GASTEIGER, H.A., BEHM, R.H., BRITZ, P., BRIJOUX, W., BÖNNEMANN, H., “Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: stripping voltammetry and rotating disk measurements”, *Langmuir*, v. 13, pp. 2591-2595, 1997.
- [19] BÖNNEMANN, H., BRINKMANN, R., KINGE, S., ELY, T.O., ARMAND, M., “Chloride free Pt- and PtRu- nanoparticles stabilized by “Armand's ligand” as precursors for fuel cell catalysts”, *Fuel Cell*, v. 4, pp. 289-296, 2004.
- [20] WANG, X., HSING, I., “Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochemical Acta*, v. 47, pp. 2981-2987, 2002.
- [21] LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG J., WANG, H., WILKINSON, D.P., “A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, v. 155, pp. 95-110, 2006.
- [22] DUARTE, M.M.E., PILLA, A.S., SIEBEN, J.M., MAYER, C.E., “Platinum particles electrodeposition on carbon substrates”, *Electrochemistry Communication*, v. 8, pp. 159-164, 2006.
- [23] GREEN, C.L., KUCERNAK, A., “Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. unsupported catalysts”, *Journal of Physical Chemistry*, v. B 106, pp. 1036, 2002.
- [24] DUARTE, M.M.E., MAYER, C.E., “Modificación de electrodos de fibra de grafito por electrooxidación a altos potenciales”, *Journal of the Argentine Chemical Society: Anales de la Asociación Química Argentina*, v. 85, pp. 27-35, 1997.