

CATALIZADORES ANODICOS BASADOS EN PLATINO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL

Pt - BASED ANODE CATALYSTS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELLS

BIBIAN HOYOS

Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia Medellín, Colombiabahoyos@unal.edu.co

CARLOS SANCHEZ

Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. cisanche@unalmed.edu.co

JAVIER GONZALEZ

Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. jgonzale@unalmed.edu.co

Recibido para revisar septiembre 14 de 2006, aceptado enero 24 de 2007, versión final julio 16 de 2007

RESUMEN: Se estudió el comportamiento electro catalítico de platino puro y aleaciones basadas en él con Ru, Sn, Ir y Os soportados en carbón para la electro oxidación de etanol con el propósito de desarrollar catalizadores anódicos para celdas de combustible directas de etanol. Adicionalmente, se construyeron electrodos porosos y ensambles electrodo-membrana para celdas de combustible poliméricas, en las cuales se probaron los ánodos. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante voltametría cíclica, mientras que las pruebas del desempeño de las celdas se realizaron mediante pruebas de polarización corriente-potencial. En general, todas las aleaciones mostraron un menor potencial de inicio de la reacción y mayor actividad catalítica que el platino puro. Sin embargo en la zona de altos sobre potenciales, el platino puro tiene mayor actividad catalítica que las aleaciones. De acuerdo con estos resultados, las aleaciones estudiadas podrían ser útiles en celdas de combustible operando a corrientes moderadas y bajas.

PALABRAS CLAVE: Celdas de combustible, electro oxidación, etanol, catalizadores bimetalicos.

ABSTRACT : In this work it is studied the electro-catalytic behavior of pure platinum and platinum-based alloys with Ru, Sn, Ir, and Os supported on carbon to the ethanol electro-oxidation in aims to develop anodic catalysts for direct ethanol fuel cells. Additionally, porous electrodes and membrane electrode assemblies were built for proton exchange membrane fuel cells in which the electrodes were tested. Catalysts characterization was made by cyclic voltammetry whereas the fuel cells behavior tests were made by current-potential polarization curves. In general, all alloys show a lower on-set reaction potential and a higher catalytic activity than pure platinum. However, in the high over potential zone, pure platinum has higher catalytic activity than the alloys. In agreement with these results, the alloys studied here could be useful in fuel cells operating on moderated and low current.

KEY WORDS: Fuel cells, Ethanol electro-oxidation, Bi-metallic catalysts.

1. INTRODUCCIÓN

El interés por la utilización de combustibles líquidos orgánicos de bajo peso molecular en celdas de combustible (CC) se ha incrementado enormemente debido a las posibles aplicaciones

de estos dispositivos como fuentes de energía para edificios y autos eléctricos (Song and Tsiakaras, 2005, Kamaruzzaman and Wan Daud, 2006).

Ese interés creciente, está especialmente motivado debido a que estos combustibles se consideran como una forma conveniente de almacenamiento de energía con una alta densidad energética.

De todos los combustibles, el hidrógeno y el metanol son indudablemente los que se han estudiado más extensivamente para la alimentación de CC. Pero los problemas inherentes a la producción, transporte y almacenamiento del hidrógeno y del metanol, obligan a la búsqueda de combustibles más adecuados.

El etanol es un combustible atractivo para su utilización en celdas de combustible directas, aunque su oxidación electro-catalítica se ha estudiado en mucha menor extensión que la del metanol. Dentro de las ventajas que se han esgrimido para la utilización directa de etanol se encuentran: es una fuente renovable de energía que se puede obtener por fermentación, es menos tóxico que el metanol y se puede almacenar y transportar de manera más fácil.

Un problema por resolver con combustibles que tengan carbono, es la formación de CO como producto intermediario de la reacción de oxidación. Se sabe que la molécula de CO queda fuertemente adsorbida sobre el platino (metal usualmente usado en los ánodos) (Ianello *et al.*, 1999; Lamy *et al.*, 2001; Oliveita *et al.*, 2002) y sólo puede oxidarse a CO₂ en potenciales altos (este fenómeno es comúnmente llamado envenenamiento del catalizador). Por esta razón, se ha intentado emplear un segundo metal que aporte especies oxidadas para ayudar a reducir el envenenamiento del platino. Esta es la base de algunos estudios del comportamiento de catalizadores bimetalicos basados en Pt (Schmidt *et al.*, 1996; Fujiwara *et al.*, 1999).

La primera etapa de este trabajo consistió en el estudio cinético de la electro - oxidación de etanol en catalizadores bimetalicos del tipo Pt-M soportados en carbón vítreo (M representa Ru, Ir, Os o Sn), con variación en la composición del catalizador, la temperatura y la concentración de etanol en medio ácido. La segunda etapa consistió en el montaje y evaluación de CC poliméricas,

con algunas de las mezclas catalíticas evaluadas en la primera etapa.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La información cinética de la primera etapa se obtuvo con una estación de trabajo electroquímico BAS 100 b/w, mientras que las pruebas de las CC se realizaron con la estación MTS 150 de Electro Chem Inc®. Los depósitos se caracterizaron morfológicamente por medio de SEM y EXD (Jeol JSM 5910LV).

Para la primera etapa, los catalizadores se prepararon por depositación potenciostática de las aleaciones Pt-M sobre soportes de carbón vítreo de 2 mm de diámetro, los cuales fueron pulidos gradualmente hasta 5 µm con polvo de alúmina, luego de lo cual se sometieron a ultrasonido en agua destilada, seguida por inmersiones en etanol anhidro, ácido nítrico concentrado, y de nuevo agua destilada. Como paso final, los soportes fueron electro-oxidados en una solución de KOH 0.1 M con el fin de incrementar la adherencia de las aleaciones. (Orozco y Gutiérrez, 2000).

Las soluciones para la depositación se prepararon por mezcla en proporciones volumétricas Pt:M de 90:10, 70:30 y 50:50 de soluciones madre de 1 mg/ml de los diferentes metales en ácido sulfúrico 0.5 M. Posterior a la electro-depositación, los catalizadores soportados se lavaron con abundante agua destilada y se maduraron durante varios días sumergidos en ácido sulfúrico 1.0 M.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante voltametría cíclica y la determinación del área de cada uno de ellos se hizo mediante integración de la corriente de adsorción / desorción de hidrógeno en ácido sulfúrico 1.0 M (Ureta-Zañartu *et al.*, 1996), con un valor de 210 µC/cm² como la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido (Binder *et al.*, 1972).

En esta primera etapa, la evaluación de la cinética de oxidación de etanol en las aleaciones Pt-M se llevó a cabo usando diferentes velocidades de barrido de potencial con H₂SO₄ 1.0 M como electrolito soporte y soluciones acuosas de

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1.0 M, 3.0 M y 5.0 M a 20°C, 40°C y 60°C. Una celda típica de tres electrodos (Figura 1) se usó en todos los experimentos, empleando un alambre de Pt puro de gran área como contra-electrodo y un electrodo de Ag/AgCl 3M como electrodo de referencia. Sin embargo, todos los potenciales están reportados con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno (ERH).

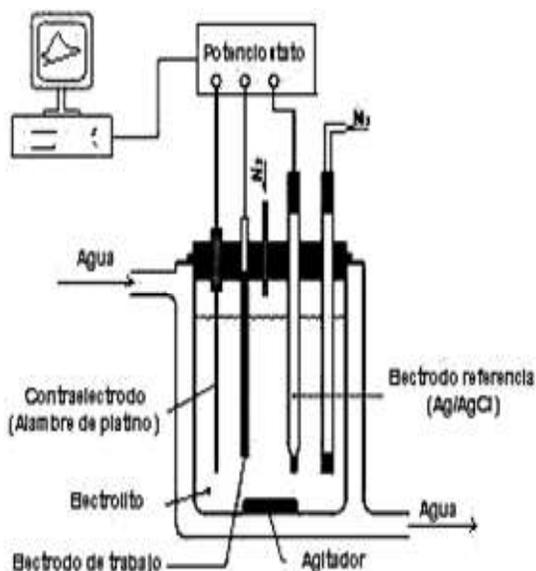


Figura 1. Esquema del sistema de medición.
Figure 1. Scheme of the measurement system

La celda de combustible diseñada y desarrollada en este trabajo para realizar la evaluación de la segunda etapa, está constituida fundamentalmente por electrodos porosos (ánodo y cátodo), electrolito polimérico (membrana de Nafion® 117), platos distribuidores de gases (de grafito conductor) y placas de cobre colectoras de electricidad, según un diseño reportado anteriormente (Gutiérrez *et al.*, 2005). Los platos distribuidores de gases se diseñaron con canales de flujo interdigitados para garantizar un mejor contacto entre los reactivos y los catalizadores (Yi and Nguyen, 1999).

Todo el conjunto de piezas (es decir, EME, empaques y platos distribuidores) se coloca en medio de las dos placas de cobre que permiten las conexiones eléctricas y el control de temperatura. Estas placas se unen a través de tornillos debidamente aislados eléctricamente que permiten el ajuste de la celda (Figura 2).



Figura 2. Celda de combustible ensamblada.
Figure 2. Assembled fuel cell.

Todos los electrodos (ánodos y cátodos) se prepararon usando el método de co-impregnación y reducción con formiato de sodio en carbón Vulcan XC 72®. La capa catalítica de los ánodos se preparó por aplicación de la mezcla Vulcan - catalizador, de manera que la carga de platino estuviera cercana a 0,55 mg/cm². Los cátodos se preparan de manera similar, pero la carga de platino fue de 1,1 mg/cm².

Antes de fabricar el ensamble EME, a la membrana se la sumergió en baños de agua destilada, solución de peróxido de hidrógeno al 3% y ácido sulfúrico 1.0 M, durante una hora en cada uno de ellos a 80°C. (Pyle *et al.*, 1993).

Una vez aplicada la capa catalítica en cada electrodo, estos se secaron a 120°C, durante cuatro horas y se prensaron a 130°C y 100 kgf/cm² para obtener el ensamble EME.

Para determinar el desempeño de las celdas de combustible construidas, se obtuvieron curvas de polarización voltaje contra densidad de corriente por medio de una unidad de carga electrónica (Electrochem Inc. MTS 150®). Se estudió el efecto de la temperatura entre 25 y 80 °C con soluciones 1.0M de etanol.

3. RESULTADOS

3.1 Evaluación de Catalizadores

En la figura 3 se presenta la respuesta del electrodo de platino puro con y sin etanol. Se

observa claramente la gran disminución en las corrientes de adsorción – desorción de hidrógeno por efecto de la presencia de etanol lo que indica una gran adsorción del alcohol en platino (hasta 300 mV). Por otra parte se ve la gran actividad catalítica del platino hacia la oxidación de etanol y se aprecia el carácter irreversible de la reacción: aparición de una corriente anódica (oxidación) en el barrido positivo, y en el barrido negativo aparece de nuevo una corriente anódica sin aparición alguna de picos de reducción.

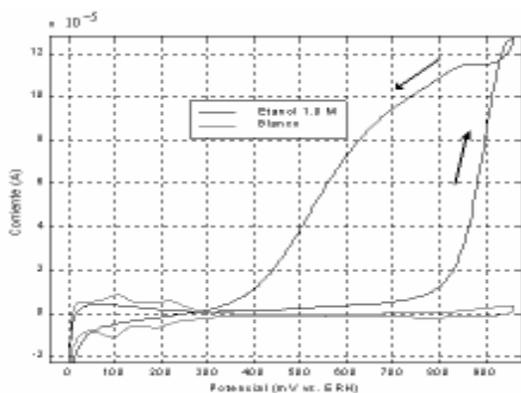


Figura 3. Voltamograma cíclico de Pt puro a 0.01 V/s en ausencia y en presencia de etanol 1.0 M, en H_2SO_4 1.0 M a 20° C

Figure 3. Cyclic voltammetry of pure Pt, 0.01V/s with and without 1.0 M ethanol in 1.0 M H_2SO_4 at 20° C

La formación de dióxido de carbono se presenta de manera considerable a potenciales por encima de 800 mV. Debido a esto, la pendiente de la curva aumenta considerablemente alrededor de este potencial. Lo anterior coincide con un incremento considerable de corriente causado por la formación de óxidos sobre la superficie del platino y que se puede evidenciar de la curva en ausencia de etanol presentada en la figura 3, estos óxidos son los que permiten la oxidación total del etanol.

La aparición de las reacciones de formación de acetaldehído y de dióxido de carbono ha sido confirmada en otras investigaciones (Schmidt *et al.*, 1996). Por combinación de voltametría cíclica con espectrometría de masas en línea, se determinó que a una velocidad de barrido de 0,01 V/s la formación de acetaldehído comenzaba a 0,43 V y la de dióxido de carbono a 0,5 V.

Se confirmó que la formación de dióxido de carbono se da de manera considerable por encima de 0,8 V.

Las pruebas realizadas con los otros metales (Ru, Ir, Os y Sn) depositados sobre carbón, mostraron que sólo el iridio presenta una ligera adsorción de etanol (figura 4). Se observa claramente que el iridio no presenta corrientes de oxidación de etanol.

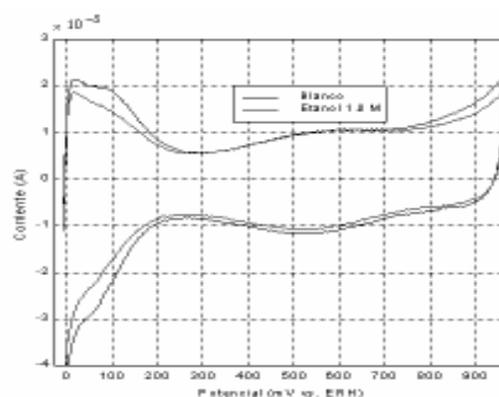


Figura 4. Voltamograma cíclico de Ir/C a 0.1 V/s en ausencia y en presencia de etanol 1.0 M en H_2SO_4 1.0 M a 20° C

Figure 4. Ir/C cyclic voltammetry, 0.1V/s with and without 1.0 M ethanol in 1.0 M H_2SO_4 at 20° C

Voltamogramas semejantes al presentado en la figura 4 se obtuvieron para Os/C, Ru/C y Sn/C. En ellos se pudo apreciar la no existencia de corrientes de oxidación de etanol.

Una curva típica de adsorción de hidrógeno en Os/C (semejante a las curvas para Ru y Sn soportados en carbón) se muestra en la figura 5. Allí no se aprecia una diferencia significativa para esta región ante la presencia del alcohol, por lo que se puede decir que no hay adsorción de etanol en el osmio, rutenio y estaño.

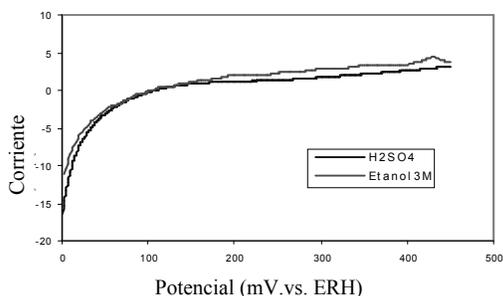


Figure 5. Corriente de adsorción de hidrógeno a 0.1 V/s a 20° C en Os/C con ausencia y presencia de etanol.

Figure 5. Hydrogen adsorption current, 0.1 V/s at 20° C on Os/C with and without ethanol

De la figura 4 (y otras semejantes) se pudo determinar que el Ru, Ir, Os y Sn forman especies oxidadas en zonas de potencial por debajo del de oxidación del platino (800mV), esto explica por qué la presencia de aquellos metales disminuye el envenenamiento del platino permitiendo que la oxidación de etanol comience a potenciales más bajos que en el platino puro.

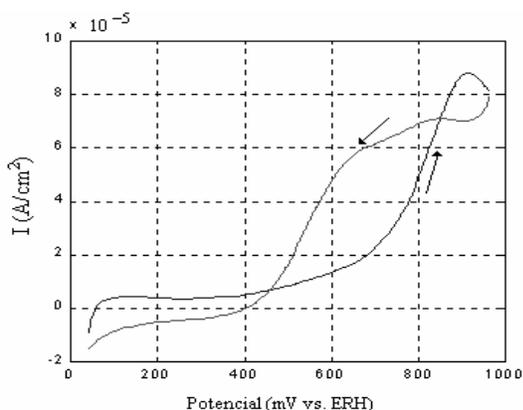


Figura 6. Voltametría cíclica de etanol 1.0 M en Pt₉₀Ir₁₀ a 0.01 V/s en H₂SO₄ 1.0 M a 20° C

Figure 6. Pt₉₀Ir₁₀ cyclic voltammetry, 0.01V/s in 1.0 M ethanol, 1.0 M H₂SO₄ at 20° C

Curvas típicas se muestran en las figuras 6, 7 y 8 para la aleación Pt₉₀Ir₁₀. En la figura 6 se puede observar que el potencial de inicio de la reacción está alrededor de 280 mV. Valor mucho menor que sobre platino puro (aproximadamente 500 mV, como se puede ver en la figura 3). La figura 7 representa una curva de actividad catalítica, en la que se aprecia el efecto de la temperatura en las corrientes de oxidación. La figura 8 representa la actividad catalítica comparativa de varios

electrodos Pt-Ir. Este comportamiento se observó con todas las aleaciones Pt-M: el platino muestra ser más activo que todas las mezclas platino-M en potenciales por encima de 850 mV, esto puede deberse a que por encima de 800 mV se forman las especies oxigenadas de platino, que contribuyen a la oxidación del CO.

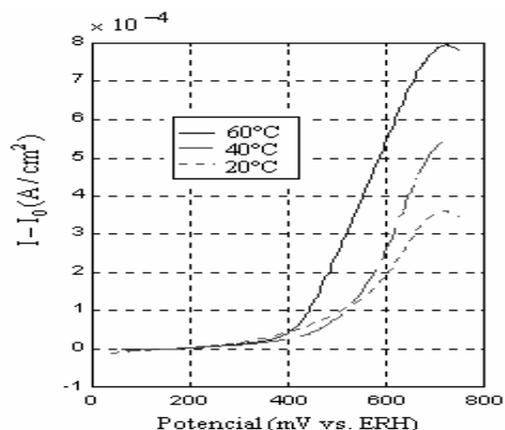


Figura 7. Actividad catalítica para etanol a diferentes temperaturas sobre Pt₉₀Ir₁₀ en H₂SO₄ 1.0 M y Etanol 5.0 M

Figure 7. Catalytic activity for ethanol at different temperatures on Pt₉₀Ir₁₀ in H₂SO₄ 1.0 M y Etanol 5.0 M

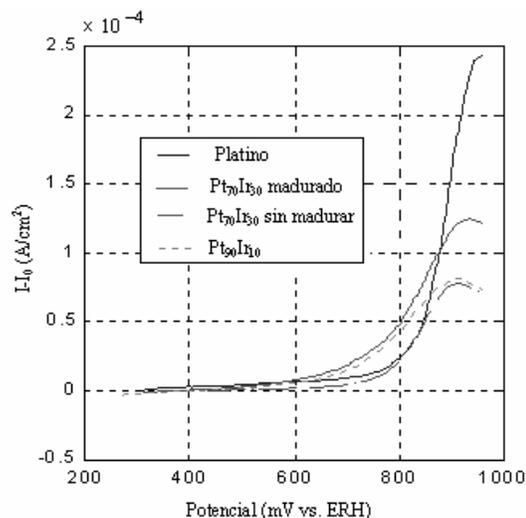


Figura 8. Actividad catalítica para la oxidación de etanol 1.0 M sobre el Pt/C y Pt_x-Ir_y/C en H₂SO₄ 1.0 M a 20° C

Figure 8. Catalytic activity for 1.0 M ethanol oxidation on Pt/C and Pt_x-Ir_y/C in 1.0 M H₂SO₄ at 20° C

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

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

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

En la figura 9 se observa que la reacción de oxidación en los electrodos $Pt_{90}Ru_{10}$ y $Pt_{90}Ir_{10}$ está controlada por la transferencia de carga. Las otras mezclas presentan el mismo comportamiento.

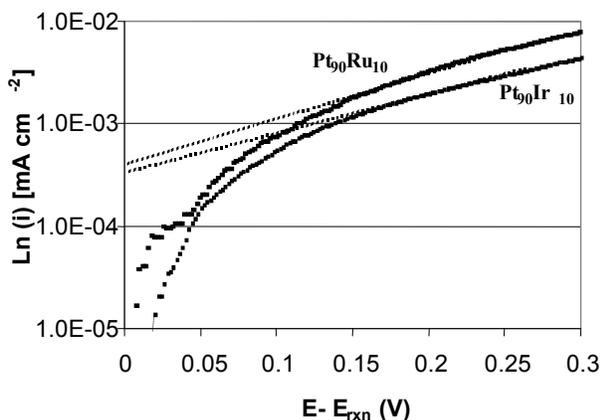


Figura 9. Diagrama cuasi estacionario (0.01 V/s). Etanol 1.0 M en H_2SO_4 1.0 M y 25 ± 0.1 °C.

Figure 9. Quasi-stationary diagram (0.01 V/s) for 5.0M ethanol in H_2SO_4 1.0 M at 25 ± 0.1 °C.

Los valores del coeficiente de simetría (α) y de constante de velocidad estándar (k^0) que se obtienen aplicando el modelo de Butler-Volmer se muestran en la tabla 1. Los valores altos de α confirman el carácter irreversible de la reacción de oxidación y los valores de k^0 en los electrodos

Pt-M mucho menores que en el electrodo de platino indica una cinética más lenta en esos electrodos.

Tabla 1. Coeficiente de simetría (α), constante de velocidad estándar (k^0) y potencial de inicio de la reacción (E_{rxn}) para etanol 1.0 M

Table 1. Symmetry coefficient (α), Standard rate constant (k^0) and on set reaction potential (E_{rxn}) for 1.0M ethanol

Aleación	α	k^0 , cm/s	E_{rxn} (mV vs ERH)
Pt/C	0,984	$8,25 \cdot 10^{-5}$	687
Pt ₅₀ Sn ₅₀	0,83	$2,62 \cdot 10^{-7}$	43
Pt ₉₀ Ru ₁₀	0,835	$4,64 \cdot 10^{-6}$	323
Pt ₉₀ Ir ₁₀	0,960	$5,32 \cdot 10^{-7}$	280
Pt ₉₀ Os ₁₀	0,48	$1,3 \cdot 10^{-9}$	370

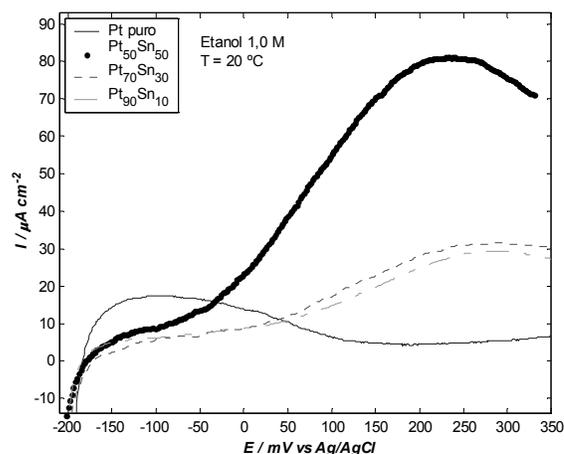


Figura 10. Actividad catalítica para la oxidación de etanol 1.0 M sobre el Pt/C y Pt_x-Sn_y/C en H_2SO_4 1.0 M a 20°C

Figure 10. catalytic activity for 1.0M ethanol oxidation on Pt/C and Pt_x-Sn_y/C in 1.0 M H_2SO_4 at 20°C

En la figura 10 se observa el comportamiento de las aleaciones Pt-Sn, puede verse el potencial de inicio de la reacción en valores cercanos a 50 mV y la gran actividad catalítica de la aleación $Pt_{50}Sn_{50}$.

3.2 Pruebas en Celda de Combustible

De los catalizadores evaluados en la etapa anterior, se probaron en celda de combustible las aleaciones $Pt_{90}Ru_{10}$ (figuras 11 y 12). En la figura 12 se muestra que la celda con ánodo $Pt_{90}Ru_{10}$ presentó un comportamiento resistivo grande,

Lo cual puede deducirse de la pendiente en la zona lineal.

En la figura 12 se muestra el comportamiento potencia vs. densidad de corriente para la CC con ánodo Pt₉₀Ir₁₀. Las curvas halladas son típicas del comportamiento de una celda de combustible.

Efecto de la temperatura, Etanol 1M

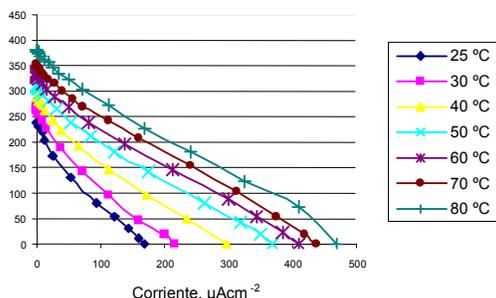


Figura 11. Curvas voltaje - corriente para la CC con ánodo Pt₉₀Ru₁₀ alimentada con etanol 1.0 M

Figure 11. Voltage-current curves for the fuel cell with Pt₉₀Ru₁₀ anode feed with 1.0 M ethanol

Potencia de la celda, ánodo de Pt₉₀Ru₁₀, etanol 1M

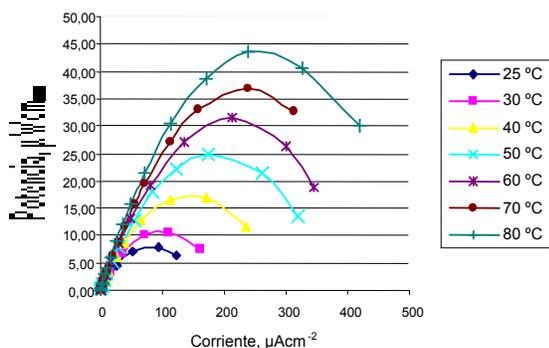


Figura 12. Curvas potencia-corriente para la CC con ánodo Pt₉₀Ru₁₀ alimentada con etanol 1.0 M.

Figure 12. Power -current curves for the fuel cell with Pt₉₀Ru₁₀ anode feed with 1.0 M ethanol.

4. CONCLUSIONES

Tanto el rutenio como el osmio y el estaño soportados en carbón no presentan ninguna actividad para la adsorción y oxidación de etanol,

por lo que se puede concluir que la adsorción de etanol sólo se presenta en los átomos de platino. Para el iridio sólo se presenta una ligera adsorción de etanol.

Las mezclas Pt₉₀Os₁₀, Pt₉₀Ir₁₀, Pt₉₀Ru₁₀, y Pt₅₀Sn₅₀ muestran la mayor actividad catalítica, entre estas la mejor es Pt₅₀Sn₅₀ que tiene un potencial de inicio alrededor de 50 mV contra ERH en tanto que las otras tres están alrededor de 300 mV.

En la región de altos sobre-potenciales el platino puro se comporta mejor que todas las aleaciones estudiadas. De acuerdo con lo anterior, los catalizadores estudiados serán más útiles en dispositivos que operen con densidades de corriente no muy altas.

Se logró desarrollar un proceso de construcción de una celda de combustible: fabricación y caracterización de catalizadores y ánodos bimetalicos, ensamble electrodo-membrana y diseño de placas de distribución de flujo.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se pudo realizar gracias a la financiación de la Dirección de Investigaciones Sede Medellín (DIME, código 030805579) de la Universidad Nacional de Colombia y a Sena-Colciencias (código 1118-06-12474).

También queremos agradecer la colaboración de Henry A. Rodríguez, Jorge H. Sánchez, Jairo H. Álvarez y Carlos E. Monsalve.

REFERENCIAS

[1] BINDER, H., A. KOHLING and G. SANSTEDE, From electrocatalysis to fuel cells, G. SANSTEDE, editor, Seattle, pp. 43-58, 1972.

[2] FUJIWARA, N., K. A. FRIEDRICH and U. STIMMING, J. Electroanal. Chem. 472, 120-125, 1999.

[3] GUTIERREZ O., R. PAREJA, C. MONSALVE, G. TRUJILLO, B. HOYOS, C. SANCHEZ y J. GONZALEZ, Construcción y evaluación de una celda de combustible de intercambio protónico. Dyna, 72, 45, 1-11, 2005.

- [4] IANNELLO, R., V. M. SCHMIDT, A. RODRÍGUEZ and E. PASTOR. *J. Electroanal. Chem.* 471, 166, 1999.
- [5] KAMARUZZAMAN, S. and W. R. WAN DAUD. *Renewable Energy.* 31, 719–727, 2006.
- [6] LAMY, C., E. M. BELGSIR and M. LEGER. *J. Applied Electrochem.* 31, 799-809, 2001.
- [7] NICHOLSON, R. S. and I. SHAIN, *Theory of Stationary Electrode Polarography.* *Anal. Chem.*, 36, 4, 706-723, 1964.
- [8] OLIVEIRA, A., M. J. GIZ, J. PÉREZ, E. A. TICIANELLI and E. R. GONZÁLEZ. *J. Electrochem. Soc.* 149, A272-A279, 2002.
- [9] OROZCO G., and C. GUTIÉRREZ, J. *Electroanal. Chem.* 484, 64, 2000.
- [10] PYLE, W., A. SPIVAK, R. CORTEZ and J. HEALY. *Home power*, **35**, 42-48, 1993.
- [11] SCHMIDT, V., R. IANNELLO, E. PASTOR and S. GONZÁLEZ, *J. Phys. Chem.* 100, 17901-17908, 1996.
- [12] SONG, S. and P. TSIKARAS. *Applied Catalysis B: Environ.*, 63, 187–193, 2005.
- [13] URETA-ZAÑARTU, M., C. YÁÑEZ, M. PÁEZ and G. REYES, *J. Electroanal. Chem.*, 405, 159, 1996.
- [14] YI J S. and T.V. NGUYEN. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 38-45, 1999.