

ANÁLISIS DE IMPEDANCIA DE PdM (M=Ag, Co, Cu) COMO CÁTODOS EN CELDA DE COMBUSTIBLE PEM

Diana C. Martínez Casillas, Gerardo Vázquez Huerta, Omar Solorza Feria*

Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

*Tel: 57473715, Fax: 57 47 33 89, mail: osolorza@cinvestav.mx

RESUMEN

La actividad catalítica de PdAg, PdCo y PdCu como cátodos en una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), fue determinada con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La síntesis de los electrocatalizadores se realizó a partir de la reducción química de los respectivos precursores con NaBH_4 en THF. Los polvos obtenidos fueron caracterizados con microscopia electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD), demostrando la formación de compuestos bimetalicos con tamaños de partícula de ~ 10 nm. La actividad catalítica de los materiales fue evaluada mediante EIS a diferentes potenciales (E) 0.86 hasta 0.23 V/ENH, en una solución de 0.5 M H_2SO_4 saturada con O_2 y en una PEMFC alimentada con H_2/O_2 de alta pureza. Con el fin de obtener información cuantitativa, los diagramas fueron simulados con circuitos equivalentes, siendo posible la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) para cada electrocatalizador. Los valores obtenidos ($-b \sim 0.100 \text{ mV dec}^{-1}$; α entre 0.5 y 0.6; y j_0 del orden de $10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$) son semejantes a los reportados mediante otras técnicas. Los resultados muestran una mayor actividad en los materiales bimetalicos en comparación con el Pd. Los espectros de impedancia de la RRO en solución muestran una o dos constantes de tiempo dependiendo del potencial aplicado. La primera constante de tiempo observada es asociada al proceso de reducción del O_2 a H_2O vía 4 e^- , mientras que la segunda se asocia a la reducción del peróxido formado.

Presentación oral

1.- Introducción

Las celdas de combustible de hidrógeno representan una opción viable como fuente alterna de energía, puesto que estos dispositivos son capaces de producir energía eléctrica eficientemente y sólo emiten agua y calor al ambiente. En una celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC) se llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en el ánodo, de las cuales la RRO es la reacción determinante, debido a que es aproximadamente 5 órdenes de magnitud más lenta que la ROH [1] y por lo tanto la reacción más estudiada. La RRO en medio ácido puede ocurrir por dos vías principalmente: la llamada “directa” o de 4 electrones donde el oxígeno es reducido dando agua como producto final, sin la formación de intermediarios. La otra ruta es la llamada vía en “serie” o de 2 e-, donde el oxígeno es reducido primeramente a peróxido de hidrógeno y posteriormente el H_2O_2 puede ser reducido a agua o difundir hacia el seno de la solución [1]. El H_2O_2 formado como intermediario puede dañar los componentes de la celda, por lo cual es importante su detección en los nuevos materiales electrocatalizadores. El paladio nanoparticulado presenta actividad catalítica para la RRO en medio ácido y procede preferencialmente vía 4 e- [2]. También se ha observado que la adición de un segundo metal de transición al Pd incrementa su desempeño como catalizador en comparación con la del metal puro [3-7]. La plata y el cobre han mostrado actividad catalítica para la RRO en medio ácido por ambas vías de 2 y 4 electrones [6-10].

En el presente estudio, se realizó la síntesis de los compuestos vía reducción de sales de los metales correspondientes con $NaBH_4$ en THF. Posteriormente los materiales sintetizados fueron caracterizados físicamente por difracción de rayos X (XRD) de polvos y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Finalmente se aplicó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una solución 0.5 M H_2SO_4 y en una celda de combustible tipo PEM para obtener los parámetros cinéticos para la RRO de los electrocatalizadores y determinar la posible formación de peróxido de hidrógeno como intermediario.

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Síntesis de los electrocatalizadores

Los compuestos bimetálicos se produjeron mediante la reducción de PdCl_2 y la sal del metal respectivo (AgNO_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl) en THF con NaBH_4 , utilizando una técnica ampliamente reportada en la literatura [3-6]. Se prepara una solución de THF y sales, que es agitada vigorosamente hasta la completa solvatación de éstas. Posteriormente, el NaBH_4 es agregado para reducir a los precursores metálicos, un cambio en el color de la solución indica que se ha completado la reducción. El polvo obtenido es lavado con H_2O desionizada para eliminar los Na^+ y Cl^- . El catalizador es filtrado y posteriormente se deja secar a temperatura ambiente.

2.2.- Caracterización física

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se empleó con el fin de determinar la morfología y el tamaño de las partículas de PdAg, PdCo y PdCu sintetizadas por reducción química. Las imágenes de TEM fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1200 EX, operado a 120 kV y 70 μA , con una longitud de cámara de 100 mm. La difracción de rayos X de polvos (XRD) fue empleada para determinar la fase presente en los electrocatalizadores sintetizados. Para la realización de las mediciones se empleó un difractómetro Bruker (D8 Advance) con radiación de Cu ($K\alpha = 1.54 \text{ nm}$), en un intervalo de medición de 30° a 90° con un paso de 0.02° y 15 segundos de tiempo de conteo. Los espectros obtenidos fueron analizados con el software MDI Jade 5.0 para determinar y comparar el tamaño promedio de las partículas.

2.3.- Caracterización electroquímica

2.3.1.- EIS en solución

La actividad catalítica de cada compuesto bimetálico fue evaluada en 0.5 M H_2SO_4 , en una celda electroquímica de doble compartimento con 3 electrodos. El electrodo de trabajo de carbón vítreo con la tinta catalítica, el contraelectrodo de platino y el electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ se mantuvieron en el mismo compartimento. El electrodo de trabajo se preparó de acuerdo al método previamente reportado [11]. Las

cantidades estimadas de catalizadores sintetizados en los electrodos son: 0.12 mg cm^{-2} de PdAg, 0.18 mg cm^{-2} de PdCo y 0.14 mg cm^{-2} de PdCu. Antes de los experimentos de EIS se realizaron 30 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mV s^{-1} con la finalidad de limpiar y activar el electrodo, posteriormente se burbujeó O_2 durante 30 minutos con el fin de saturar la solución. Los espectros de impedancia de la interfase (Catalizador/C)/ $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ fueron obtenidos inmediatamente después de la aplicación de un paso de potencial (E) de 180 segundos. Los espectros fueron obtenidos al mismo valor de potencial E. Durante todo el experimento el electrodo de trabajo se mantuvo rotando a 1000 rpm. La aplicación del paso de potencial y la rotación del electrodo se realizaron con la finalidad de lograr un estado pseudo-estacionario. Las mediciones de impedancia fueron realizadas a diferentes valores de E todos referidos a ENH, en el intervalo de 0.83 a 0.23 V, la amplitud de la señal perturbación en el potencial fue de 10 mV pico-pico. Los espectros fueron adquiridos en un rango de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz.

2.3.2.- EIS en celda de combustible

Para llevar a cabo el estudio de desempeño en celda de combustible, se prepararon ensambles membrana-electrodo (MEAs) de acuerdo al método previamente reportado [12]. Como ánodo se empleo Pt-Etek y como cátodo se usaron los electrocatalizadores PdM (M=Ag,Cu,Co), además de Pd nanométrico con fines comparativos. Las cantidades estimadas de catalizador en cátodo y ánodo fueron de 0.8 mg cm^{-2} y 0.5 mg cm^{-2} respectivamente. La celda fue alimentada con H_2/O_2 de alta pureza a $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y una presión de 30 psi. Las mediciones de impedancia fueron realizadas a diferentes valores de E, en el mismo intervalo que las hechas en solución, la amplitud de la señal perturbación en el potencial fue de 10 mV pico-pico. Los espectros fueron adquiridos en un intervalo de frecuencia de 10 mHz a 10 kHz.

3.- Resultados y discusión

3.1.- Caracterización física

Las micrografías TEM obtenidas para los 3 electrocatalizadores se muestran en la Figura 1. En la figura 1a se presenta la imagen TEM e insertado en la figura se presenta el patrón de

difracción obtenido para el catalizador de PdAg. Se aprecia que éste catalizador forma agregados de entre 50 y 100 nm de tamaño, constituidos por partículas de ~10 nm y que se trata de un material policristalino según el patrón de difracción de electrones obtenido en forma anillos. La imagen TEM del catalizador de PdCo se muestra en la figura 1b, donde se puede observar la formación de agregados de entre 50 y 150 nm, constituidos por partículas de ~15 nm. La forma de halos que se aprecia en el patrón de difracción de electrones insertado en la figura 1b indica que el PdCo es un material amorfo. La imagen TEM del PdCu (figura 1c) indica la formación de agregados con tamaños de 50 a 150 nm. Los aglomerados de éste catalizador están constituidos por partículas (cristalitos) más pequeñas de ~10 nm de tamaño. El patrón de difracción de electrones (insertado en figura 1c) en forma de halos y anillos difusos nos muestra que se trata de un material predominantemente amorfo.

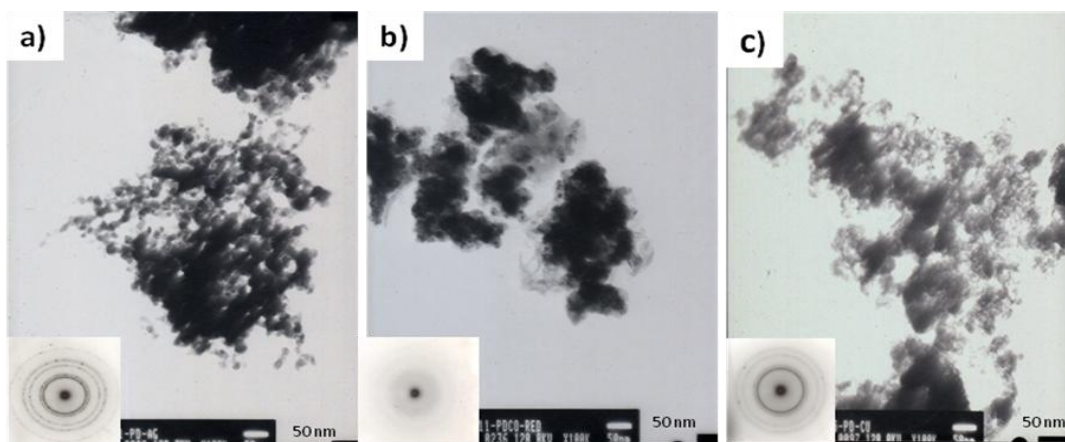


Figura 1. Imágenes TEM de los electrocatalizadores a) PdAg, b) PdCo y c) PdCu. Insertados en las figuras los patrones de difracción de electrones correspondientes.

Los difractogramas obtenidos para los 3 materiales se muestran en la figura 2 (se incluye a manera de referencia el difractograma del Pd, sintetizado por el mismo método de reducción química). En todos los casos, el patrón de difracción indica que la fase cristalina del paladio hexagonal (fcc) está presente en forma mayoritaria (JCPDC card 00-046-1043). La adición de un segundo metal de transición al Pd, condujo a una disminución en el tamaño de partícula, estimado en el ancho de los picos y de acuerdo a lo reportado en

compuestos de Pd [3-5]. También se observa que los catalizadores bimetálicos tienen un menor porcentaje de cristalinidad que el paladio. Entre los tres materiales, se aprecia que el PdAg es el más cristalino y el PdCo el de menor cristalinidad, confirmando las observaciones hechas en las imágenes en modo de difracción de TEM. Los tamaños de partícula los 3 catalizadores, calculados con el software MDI jade 5.0 son: 9, 12 y 11 nm, para PdAg, PdCo y PdCu respectivamente; estos tamaños corresponden a los tamaños obtenidos en las imágenes TEM.

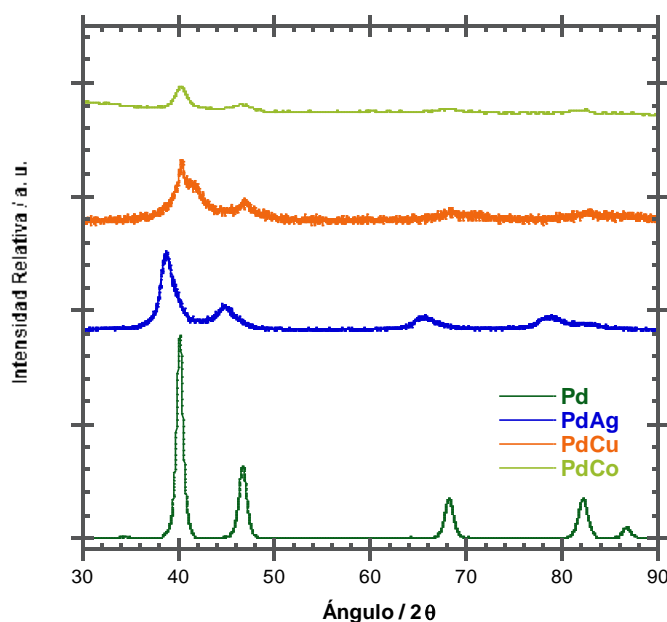


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los electrocatalizadores sintetizados.

3.2.- Caracterización electroquímica

3.2.1.- EIS en solución

Los espectros de impedancia en solución de los materiales sintetizados se muestran en la figura 3, se presentan los datos experimentales (marcadores) y los simulados (líneas) mediante circuitos equivalentes con el programa Boukamp EQIVT [13]. Los diagramas de impedancia son similares para todos los electrocatalizadores, dos comportamientos dependiendo de E son observados. En los diagramas de Nyquist 3a, 3b y 3c se observa la aparición de un bucle distorsionado lo cual se puede atribuir a la rugosidad del electrodo o puede ser indicio de varios procesos acoplados; disminuyendo en E (los diagramas 3d, 3e y

3f) se observan dos bucles o una mayor deformación del bucle, dependiendo del material estudiado, lo que puede asociarse a la existencia de 2 procesos en la RRO.

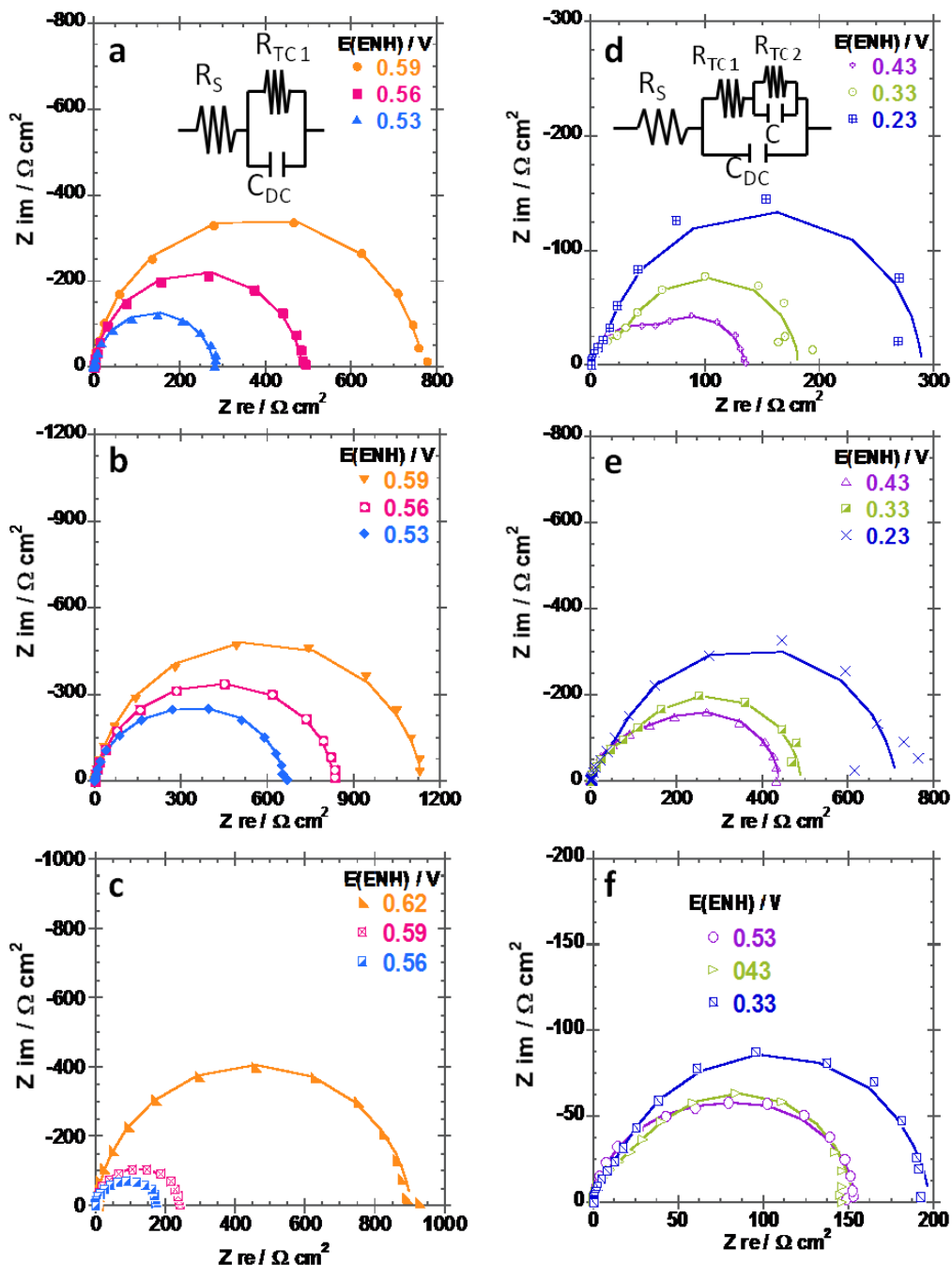


Figura 3. Espectros de Nyquist de la RRO sobre PdCu(a y d), PdCo(b y e) y PdAg(c y f) en 0.5M H_2SO_4 saturada con O_2 . Los marcadores son los espectros obtenidos experimentalmente y las líneas continuas representan los obtenidos de la simulación con el software Boukamp.

En el caso del PdCu, los espectros adquiridos a $E > 0.43$ V (figura 3a) V muestran un bucle, el cual muy probablemente este asociado a un sólo proceso; en el caso de $E \leq 0.43$ (figura 3d) muestran dos bucles lo cual puede ser asociado a dos procesos. El primer proceso puede ser asociado a la reducción del O_2 a H_2O vía 4 e⁻, esta reacción ha sido reportada para paladio [2] y electrocatalizadores base Pd [5-7]. Sin embargo, mediante microscopía electroquímica de barrido (SECM) C. M. Sánchez y A. J. Bard han encontrado que el H_2O_2 es producido en diferentes materiales probados como catalizadores para la RRO, en 0.5M H_2SO_4 [10]. El segundo bucle puede ser asociado a un segundo proceso, probablemente la reducción del H_2O_2 formado. Dado que el estudio realizado por Sánchez-Sánchez y Bard demuestra que el peróxido es la especie intermediaria mayoritaria en la RRO.

Los diagramas de Nyquist del PdCo (figuras 3b y 3e) muestran un comportamiento muy similar al presentado por el PdCu, es decir al $E \leq 0.43$ (figura 3e) se pueden observar 2 semicírculos asociados a dos procesos. La diferencia principal entre estos dos materiales es el traslapamiento de los 2 procesos; no obstante que a 0.43 V ya se observan los dos bucles, en el caso del PdCu el segundo bucle asociado a la reducción del H_2O_2 está mejor definido a este potencial que para el PdCo. En las figura 3c y 3f se presentan los espectros del PdAg, los cuales muestran el mismo comportamiento dependiente de E. Sin embargo, el segundo proceso se comienza a observar 100 mV antes que en los compuestos de PdCu y PdCo. Esto se puede atribuir a que, como sabemos de la literatura [8, 10], la plata produce una gran cantidad de H_2O_2 en medio ácido.

Con el fin de obtener información cuantitativa de los procesos involucrados en el mecanismo de la RRO en los electrocatalizadores base Pd, se emplearon 2 circuitos equivalentes (insertos en las figuras 3a y 3d). En esta figura, la R_{sol} es la resistencia de la solución, C_{dc} se asocia a la capacitancia de la doble capa en los 3 casos. Las R_{tc1} en ambos circuitos representa la resistencia de la transferencia de carga asociada al primer proceso de formación de H_2O . La R_{tc2} del circuito de la figura 3d representa la resistencia de la transferencia de carga asociada a la formación de H_2O_2 . La C está asociada a la

capacitancia de la adsorción de intermediarios. Usando el programa Boukamp EQIVT [13], se realizó un ajuste no lineal de mínimos cuadrados de los datos experimentales y los valores de todos los elementos en los circuitos fueron obtenidos a cada potencial estudiado, sin embargo sólo se presentan los valores de R_{tc1} . Los valores obtenidos para R_{tc1} pueden ser usados para determinar los parámetros cinéticos de la RRO. En la Figura 4 se presentan el comportamiento de $\eta = E - E_{ocp}$ versus $\text{Log } 1/R_{tc1}$, para los 3 materiales analizados (E_{ocp} es el potencial de circuito abierto ~ 0.80 V, 0.85 V, 0.86 V vs NHE para PdAg, PdCo y PdCu, respectivamente).

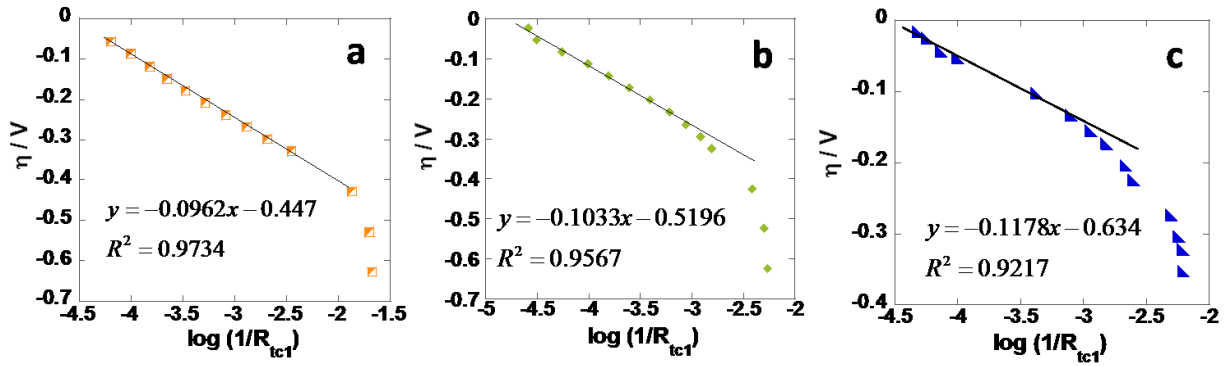


Figura 4. Variación de η vs $\text{Log } 1/R_{tc1}$ de a) PdCu, b) PdCo y c) PdAg en una solución de $0.5M H_2SO_4$ saturada de O_2 .

De la figura 4 se puede obtener directamente el valor de la pendiente de Tafel (b), para calcular el coeficiente de transferencia de carga (α) conociendo el valor de b se emplea la ecuación 1. En la tabla I se presentan los valores de $-b$, α y j_0 (calculado de $j_0 = RT/nFR_{tc1}$) son semejantes a los reportados con la técnica de EDR [3].

$$\alpha = \frac{2.3RT}{bF} \quad (1)$$

Donde R es la constante de los gases ($= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura en Kelvin y F es la constante de Faraday ($= 96500 \text{ C mol}^{-1}$).

Tabla I. Parámetros cinéticos de la RRO sobre diferentes materiales, determinados mediante la EIS en solución.

Material	Pd	PdAg	PdCo	PdCu
$-b / \text{V dec}^{-1}$	0.122	0.118	0.103	0.096
α	0.49	0.50	0.57	0.61
$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$	1.52×10^{-6}	1.51×10^{-6}	1.97×10^{-6}	4.64×10^{-6}

3.2.2.- EIS en celda de combustible

Los espectros de impedancia obtenidos en la celda para el Pd, PdCu, PdCo y PdAg se muestran en la figura 5, los datos experimentales (marcadores) y los simulados (líneas) con el software Boukamp [13] son presentados. De manera similar que en el caso de EIS en solución los diagramas para los 4 materiales presentan un comportamiento similar, se observa un semicírculo distorsionado lo cual indica que se está llevando a cabo más de un proceso. Las componentes real e imaginaria de la impedancia son menores al disminuir el E, debido a que la RRO es un proceso activado.

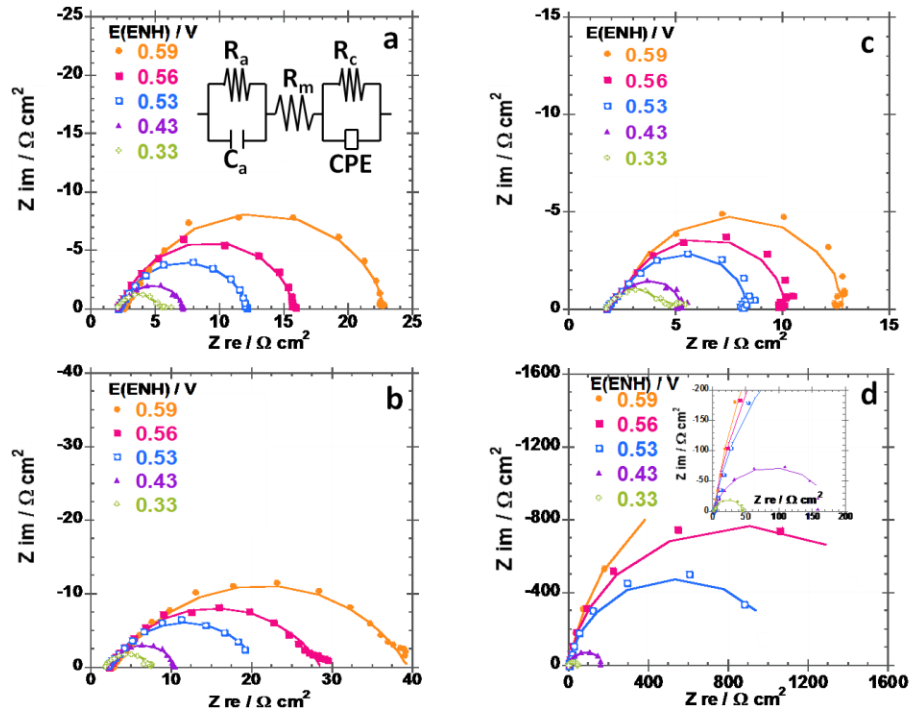


Figura 5. Diagramas de Nyquist de una PEMFC con ánodo de Pt-Etek (20 % wt) y como cátodo (40 % wt) a)Pd, b)PdCu, c)PdCo y d)PdAg. La PEMFC fue alimentada con H_2/O_2 .

El circuito eléctrico insertado en la figura 5a se empleó para simular los datos experimentales obtenidos. En este circuito R_a y C_a representan la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa en el ánodo (asociadas a la ROH), R_m es la resistencia a la transferencia de carga de la membrana. CPE y R_c se asocian a la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga en el cátodo, es decir debidas a la RRO. Dado que la RRO es la reacción determinante [1], la respuesta en impedancia de una PEMFC es predominantemente la respuesta del cátodo. Empleando el programa Boukamp [13] y el circuito eléctrico equivalente los espectros de la figura 5 fueron simulados con un buen ajuste ($\chi^2 \sim 10^{-3}$). No obstante que se obtuvieron los valores de todos los elementos del circuito sólo se emplearon los valores de R_c , para obtener los parámetros cinéticos. En la tabla II se presentan la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia de carga (α) y la corriente de intercambio (j_0) obtenidos; estos valores de $-b$, α y j_0 son semejantes a los presentados en la tabla I.

Tabla II. Parámetros cinéticos de la RRO sobre diferentes materiales, determinados mediante la EIS en celda PEM.

Material	Pd	PdAg	PdCo	PdCu
$-b / \text{V dec}^{-1}$	0.120	0.131	0.099	0.087
α	0.49	0.45	0.59	0.68
$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$	1.10×10^{-5}	1.83×10^{-6}	1.77×10^{-5}	2.34×10^{-5}

4.- Conclusiones

Por el método de reducción química se sintetizaron diferentes electrocatalizadores bimetalicos base paladio (PdAg, PdCo y PdCu) de tamaño nanométrico (9-12 nm). Se estudio mediante EIS la RRO en una solución 0.5 M de H_2SO_4 y en una PEMFC alimentada con H_2/O_2 . Los espectros de EIS en solución para los 3 materiales presentan una o dos constantes de tiempo dependiendo del E aplicado. La primera constante del diagrama de impedancia es asociada al proceso de reducción del O_2 a H_2O vía 4 e^- , mientras que la segunda constante puede ser asociada a la reducción del H_2O_2 formado. La segunda constante de tiempo aparece a diferente E dependiendo del electrocatalizador empleado.

Los valores de la resistencia a la transferencia de carga R_{tcl} se emplearon para determinar los parámetros cinéticos de la RRO ($-b$, α y j_0). Los diagramas de EIS en la PEMFC permiten determinar los valores de R_c a partir de los cuales es posible calcular $-b$, α y j_0 . El valor de j_0 esta relacionado a la actividad catalítica hacia la RRO de cada material, el PdCu es el electrocatalizador con mayor j_0 por lo cual es buen candidato para ser empleado como cátodo en celdas de combustible.

5.- Agradecimientos

Este proyecto de investigación fue financiado por el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT (Ref. 83247). DCMC agradece al CONACYT por la beca doctoral. GVH agradece el financiamiento del CONACYT a través de una beca postdoctoral. Los autores agradecen a Juan Antonio Jiménez, Carlos Flores y Dr. José Chávez por la asistencia técnica en las mediciones de XRD y TEM.

6. - Referencias

- [1] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, NY (1992).
- [2] J. J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 172, 229 (2007).
- [3] D.C. Martínez-Casillas, O. Solorza-Feria, *ECS Transactions*, 20, 275 (2009).
- [4] J. J. Salvador-Pascual, V. Collins, A. Lopez, O. Solorza-Feria., *J. Power Sources*, 195, 3374 (2010).
- [5] G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, en prensa 2010.
- [6] D.C. Martínez-Casillas, G. Vázquez-Huerta, O. Solorza-Feria. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, in press 2010.
- [7] C. Xu, Y. Zhang, L. Wang, L. Xu, X. Bian, H. Ma and Y. Ding, *Chem. Mater.*, 21, 3110 (2009).
- [8] B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta*, 52, 2264 (2007).
- [9] Y. Lu, H. Xu, J. Wang, X. Kong, *Electrochim. Acta*, 54, 3972 (2009).
- [10] C. M. Sánchez-Sánchez, A. J. Bard. *Anal. Chem.* 81, 8094 (2009).

- [11] R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar and O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 153, 11 (2006).
- [12] K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, S. Durón-Torres, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 171, 381 (2007).
- [13] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20, 31 (1986).