

# **EVALUACIÓN DEL $Pt_xRu_yIr_z$ COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL PARA LA REACCIÓN REDOX DEL OXÍGENO PARA UNA CELDA REGENERATIVA UNIFICADA**

S. Rivas<sup>1</sup>, L. G. Arriaga<sup>2</sup>, L. Morales <sup>1</sup>A.M. Fernández<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Energía, Privada Xochicalco S/N Temixco, Morelos C.P. 62580, México

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., c.p.76703, Querétaro Sanfandila, Qro México

\*Tel: (777) 3620092, afm@cie.unam.mx

## **RESUMEN**

Una celda regenerativa unificada es aquella que puede funcionar adecuadamente como celda de combustible para la producción de energía y como electrolizador para la producción de oxígeno e hidrógeno. Actualmente los electrocatalizadores eficientes para la reducción de oxígeno no lo son para su evolución, por lo que es necesario desarrollar electrocatalizadores bifuncionales, es decir, eficientes para ambas reacciones. En este trabajo se presenta la evaluación del desempeño de cuatro diferentes composiciones atómicas de  $Pt_xRu_yIr_z$  como electrocatalizador bifuncional para la reacción redox de oxígeno. El desempeño de estos materiales se estudió en una celda PEM mediante Voltamperometrías lineales a 30, 60 y 80 °C, tanto en modo de celda de combustible como en modo de electrolizador. Cada ensamble membrana electrodo se elaboró utilizando las técnicas de Hot-spray para el electrodo de oxígeno sin usar un soporte para el electrocatalizador y de pasta sobre el difusor para el electrodo de hidrógeno. La carga de material contenido en el electrodo de oxígeno es de 3-5 mg/cm<sup>2</sup> y de 0.5-1 mg Pt/cm<sup>2</sup> en el electrodo de hidrógeno.

## 1 Introducción

Las celdas de combustible son una de las tecnologías de generación de energía limpia más prometedoras. De manera general, se les puede definir como dispositivos que convierten la energía de reacciones electroquímicas directamente en energía eléctrica de manera continua mientras sean abastecidas de los reactivos correspondientes. Existen cinco tipos básicos de celdas de combustible clasificadas de acuerdo a su temperatura de operación: de óxidos sólidos (500-1000°C), de carbonatos fundidos (~650°C), de ácido fosfórico (~220°C), alcalina (50-200°C) y de membrana de intercambio de protones (30-100°C). Entre estas, las celdas de membrana de intercambio protónico (**Proton Exchange Membrane**) tienen el rango de aplicación más grande, ya que se les puede diseñar para suministrar energía a dispositivos portátiles (1-100W) y domésticos (1-100kW) [1]. Las celdas PEM utilizan hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, generando únicamente agua y calor como subproductos. Uno de los retos para la aplicación de estas celdas es el desarrollo de tecnologías limpias y eficientes de producción de hidrógeno ya que este no se encuentra naturalmente disponible. Es posible obtener este combustible por procesos de reformado de combustibles fósiles aunque con la consecuente generación de contaminantes, o por electrólisis del agua produciendo además oxígeno [1, 2].

Los electrolizadores de electrolito polimérico sólido operan de manera opuesta a las celdas PEM, sin embargo, su constitución es básicamente la misma, por esta razón además de economía y practicidad, la investigación se ha centrado en el desarrollo de materiales que permitan tener ambos dispositivos en uno solo, es decir, en una celda regenerativa unificada (**Unitized Regenerative Fuel Cell**). Uno de los puntos clave en el desarrollo de las URFC es la obtención de electrocatalizadores eficientes para las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de agua. Se busca además que sean económicos y resistentes a la corrosión anódica durante la electrólisis. Se sabe que actualmente el mejor catalizador para la reducción de oxígeno es el platino, sin embargo no lo es para la oxidación de agua y evolución de oxígeno. Swette y colaboradores estudiaron al IrO<sub>2</sub> mezclado o aleado con Pt como catalizador bifuncional [3]. En este estudio también se encontró que el RuO<sub>2</sub> es mejor para la evolución de oxígeno que el IrO<sub>2</sub>, sin embargo no es suficientemente estable para esta aplicación. Otra aproximación considerada es el utilizar el IrO<sub>2</sub> como soporte para el platino [4], en este caso los resultados dependen del tamaño de partícula sintetizado,

además de que se han obtenido mejores resultados cuando se deposita uno de los materiales sobre otro, puesto que se logra mejor dispersión que en una mezcla física [5]. Chen [6] utilizó la química combinatoria para evaluar 715 combinaciones de Pt, Ru, Os, Ir y Rh. El catalizador ternario  $\text{Pt}_{4.5}\text{Ru}_4\text{Ir}_{0.5}$  fue identificado como el más eficiente para una URFC, y concluyeron además que la adición de Ru al Pt/Ir incrementa la velocidad de reacción. De acuerdo al estudio de Sung-Dae Yim [7], en el cual se evaluaron Pt, Ir y Ru en sus combinaciones como óxidos y en estado metálico, el mejor catalizador para una URFC es el PtIr (50/50), mientras que la adición de Ru tiene efecto positivo solamente para la electrólisis. En este trabajo se presenta la evaluación en una celda PEM de  $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$  como electrocatalizador bifuncional para una URFC.

## **2 Sección experimental.**

### **2.1 Síntesis de catalizadores.**

Los catalizadores se prepararon por reducción química de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{IrBr}_3$  disueltos en agua desionizada a una concentración total de 10mM. Para la reducción se utilizó una solución de  $\text{NaBH}_4$  al 5% adicionando hasta un exceso de 40 veces la concentración molar. El precipitado resultante se lavó repetidamente en agua desionizada y se secó a  $80^\circ\text{C}$  [6].

### **2.2 Preparación del ensamble membrana electrodo.**

Cada ensamble membrana electrodo se elaboró utilizando las técnicas de rociado en caliente sobre una membrana Nafion<sup>®</sup> 115 para el electrodo de oxígeno y de pasta sobre el difusor (E-TEK, PEMEAS, Boston, USA) para el electrodo de hidrógeno. Los electrocatalizadores sintetizados se dispersaron en agua desionizada y solución de Nafion<sup>®</sup> (5% Aldrich) en un baño ultrasónico hasta evaporar el solvente del ionómero, posteriormente la mezcla seca se trituroó hasta obtener el polvo que sería depositado utilizando propanol para su dispersión y aplicación sobre la membrana. Para el electrodo de hidrógeno se utilizó Pt 30% soportado en Vulcan XC-72, mientras que para el electrodo de oxígeno no se utilizó soporte. Finalmente, se prensó el ensamble membrana electrodo a  $120^\circ\text{C}$  y 2000 kg durante 90 segundos. La carga de catalizador en el electrodo de oxígeno es de  $3\text{-}5\text{ mg/cm}^2$  y de  $0.5\text{-}1\text{ mg Pt/cm}^2$  en el electrodo de hidrógeno. Para ambos electrodos se utilizó una carga de 33% Nafion<sup>®</sup> y 67% de electrocatalizador.

### 2.3 Evaluación como URFC.

En modo de operación como celda de combustible se suministraron oxígeno (Praxair® 4.3 UAP) e hidrógeno (Praxair® Grado investigación) a una presión de 30 psi y flujos de 100 y 50 ml/min respectivamente. Mientras que en modo de electrólisis se suministró un flujo constante de 5 ml/min de agua destilada. El hardware utilizado es una celda de combustible de 5cm<sup>2</sup>, las estaciones de pruebas PS-CompuCell y PSDM de ElectroChem, Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302 acoplado al Booster 20A, ambos de Autolab.

La evaluación consistió en curvas de polarización o de descarga en modo de celda de combustible desde potencial de circuito abierto hasta 0.25V a 10 mV/s y voltametrías lineales en modo de electrólisis desde 0.8 V hasta 1.8 V a 50 mV/s. Se obtuvieron los espectros de impedancia a circuito abierto para el modo FC en un rango de frecuencia de 10kHz-1Hz y amplitud de 10mV. Cada prueba se realizó a temperaturas de 30, 60 y 80°C tanto de gases como de celda.

Con el fin de determinar si el funcionamiento en modo electrólisis afectaría de algún modo el desempeño en modo celda de combustible, se estableció la secuencia de evaluación PEMFC-ELECTRÓLISIS-PEMFC2-ELECTRÓLISIS2.

### 3 Resultados.

Al comparar el desempeño en modo FC antes y después de la electrólisis, se observa en algunos materiales una disminución en la densidad de corriente producida, siendo mayor esta caída con la disminución de la cantidad de platino, ver Figura 1. No se presentan gráficos a diferentes temperaturas porque la tendencia es la esperada, a mayor temperatura mayor eficiencia en ambos modos de operación.

La resistencia interna de la celda o resistencia óhmica se determinó a partir de los espectros de impedancia realizados a potencial de circuito abierto en modo de celda de combustible, el valor de la resistencia se obtiene en  $Z'$  donde  $Z'' = 0$  en alta frecuencia. La pendiente de Tafel se obtuvo del gráfico de E vs log (i).

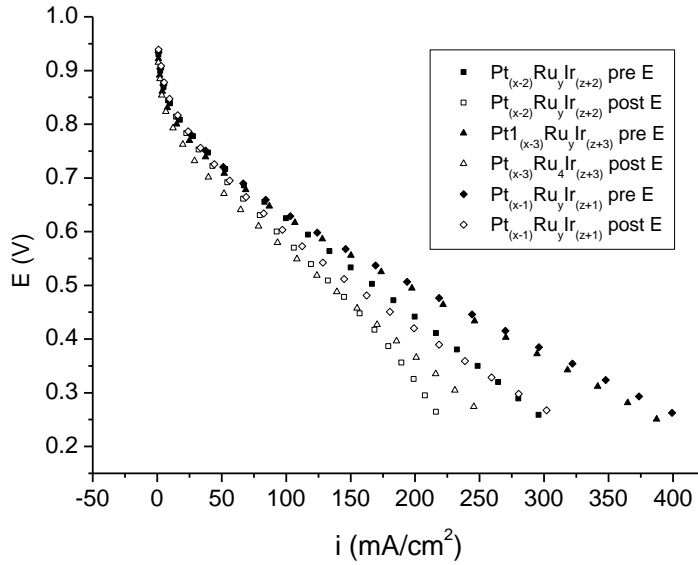


Figura 1. Materiales evaluados en PEMFC a  $T_{celda} = T_{gases} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{H_2} = P_{O_2} = 30\text{ psi}$ ,  
flujos  $O_2/H_2 = 100/50\text{ ml/min}$ .

En la Tabla I se muestran los valores de R y b correspondientes a la celda de combustible antes y después de la operación en modo de electrólisis. Ambos parámetros aumentan después de utilizar la celda en modo de electrólisis y solamente el  $Pt_{85}Ir_{15}$  se mantiene estable, estos cambios resultan en la caída del desempeño en modo celda de combustible. Previo a la electrólisis la potencia en 0.65 V de los materiales sintetizados con Ru es de 60  $\text{mW/cm}^2$  mientras que el  $Pt_{85}Ir_{15}$  alcanza 80  $\text{mW/cm}^2$ , posterior a la electrólisis la potencia de los primeros es de 40-55  $\text{mW/cm}^2$  y de 80  $\text{mW/cm}^2$  para la mezcla sin rutenio.

Tabla I. Resistencia y pendiente de Tafel de la celda de combustible antes y después de la electrólisis.

Material	$b_{\text{pre-E}}$ (mV/dec)	$R_{\text{pre-E}}$ (Ohm- $\text{cm}^2$ )	$b_{\text{post-E}}$ (mV/dec)	$R_{\text{post-E}}$ (Ohm- $\text{cm}^2$ )
$Pt_xRu_yIr_z$	169.4	0.3443	160	0.2953
$Pt_{(x-2)}Ru_yIr_{(z+2)}$	108.2	0.352	139	0.4522
$Pt_{(x-3)}Ru_yIr_{(z+3)}$	106.1	0.37693	128	0.4253
$Pt_{(x-1)}Ru_yIr_{(z+1)}$	110.8	0.43572	134	0.83605
$Pt_{85}Ir_{15}$	126.9	0.216375	127	0.20485

Este comportamiento está relacionado con la estabilidad del sistema URFC, resultados similares han sido reportados por Sung-Dae Yim [7] para PtIr (50:50) y por S. Zhigang [8], Ho-Young Jung [9] reporta un comportamiento estable para una mezcla  $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$  evaluada durante 120 horas a  $500 \text{ mA/cm}^2$  en ciclos de 10 y 20 horas en electrólisis y celda de combustible respectivamente. Zhigang atribuye esta caída del desempeño al bloqueo del difusor por acumulación de agua durante la operación en electrólisis, sin embargo, el desempeño en celda de combustible se estabiliza después del tercer ciclo URFC. Por otro lado, durante la experimentación presentada en este trabajo, la celda fue purgada con  $\text{N}_2$  antes de pasar de un modo de operación a otro por lo que no es posible asegurar que la caída en desempeño es debida solo a problemas de transferencia de materia.

En la Figura 2 se muestran las curvas de polarización y de potencia en modo celda de combustible después de la electrólisis. Los valores de la pendiente de Tafel obtenidos en la región de baja densidad de corriente son elevados en comparación con los valores reportados ( $60 \text{ mV/dec} - 120 \text{ mV/dec}$  para Pt), mientras que la resistencia de la celda es también muy elevada, ver Tabla I.

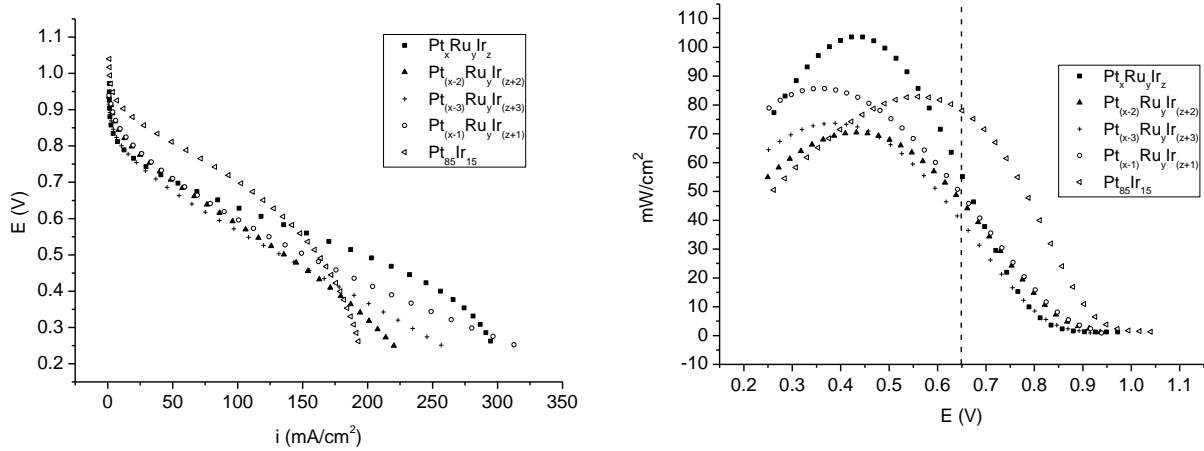


Figura 2. Curvas en celda PEM post-electrólisis.  $T_{\text{celda}} = T_{\text{gases}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 30 \text{ psi}$ ,  
 $\text{flujos } \text{O}_2/\text{H}_2 = 100/50 \text{ ml/min}$

Aunque la potencia máxima generada utilizando  $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$  es mayor que la producida con  $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$ , esta se da en un valor de potencial inferior al práctico para celdas de combustible (0.65 V/celda).

En la Figura 3 se muestran las curvas de electrólisis, los materiales evaluados en este estudio presentaron una mejora en una segunda prueba, mientras que el  $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$  permaneció estable y el  $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$  disminuyó en su desempeño.

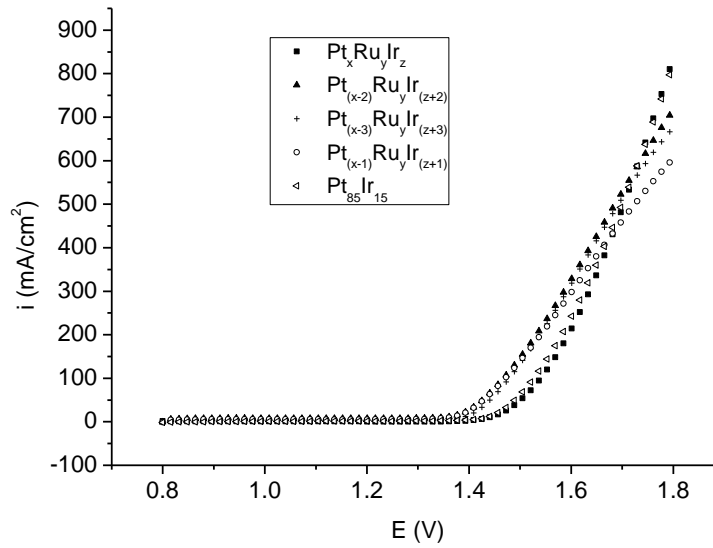


Figura 3. Curvas de electrólisis con flujo de 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  /min.  $T_{\text{celda}} = T_{\text{agua}} = 80^\circ\text{C}$ .

De acuerdo a este gráfico, la adición de Ru parece tener poco efecto, siendo más relevante la relación de Pt/Ir. Los materiales que producen mayor densidad de corriente, la cual se puede relacionar con el gas producido, son el  $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$  y el  $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$ , sin embargo solo este último es estable en su desempeño en ambos modos de operación. En la Tabla II se presentan los valores de eficiencia a 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Cabe aclarar que este cálculo no considera la eficiencia de corriente, es decir, la relación de corriente aplicada y gas producido a determinado voltaje.

Tabla II. Eficiencia en modo electrólisis ( $\mathcal{E} = 1.48/E_{\text{electrólisis}} = \Delta h/nFE_{\text{electrólisis}}$ ).

Material	$E_{\text{Electrólisis}}$	Eficiencia
$\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$	1.736	86.04
$\text{Pt}_{(x-2)}\text{Ru}_y\text{Ir}_{(z+2)}$	1.6865	88.56
$\text{Pt}_{(x-3)}\text{Ru}_y\text{Ir}_{(z+3)}$	1.6929	88.23
$\text{Pt}_{(x-1)}\text{Ru}_y\text{Ir}_{(z+1)}$	1.725	86.59
$\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$	1.7	87.86

De acuerdo al diagrama de E-pH del Ir, es factible la formación de  $\text{IrO}_2$  en los valores de potencial de operación de electrólisis. El Rutenio al igual que el Osmio es el menos noble del grupo del platino, es susceptible de corroerse en potenciales apenas por encima de 1.4-1.5 V a pH de 0-2 [10-11] donde es probable la producción de  $\text{RuO}_4$  gas. Esto explicaría la caída de desempeño en modo celda de combustible ya que estos óxidos no catalizan la reacción de reducción de oxígeno.

En términos generales considerando la operación como URFC, el  $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$  resulta superior a los demás materiales sintetizados, no solo por su eficiencia sino por su estabilidad.

### 3 Conclusiones.

En el desarrollo de electrocatalizadores no solamente es relevante la eficiencia y costo, sino también su estabilidad en las condiciones de operación de interés. Este estudio nos ha permitido evaluar ambos aspectos de los electrocatalizadores sintetizados. Las pruebas mostradas en este trabajo indican que los materiales estudiados no son estables. Aunque los análisis por DRX indican la posible presencia de una aleación PtIr, no es posible concluir respecto al estado del Ru. En cuanto a Ir, es probable que no todo se encuentre aleado al Pt y por tanto se forme el óxido durante la electrólisis.

### 4 Referencias

[1] J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. p. 229. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd.; 2003.



- [2] Wells Fargo Special Report. Identifying the Opportunities in Alternative Energy. Disponible en: [https://www.wellsfargo.com/downloads/pdf/about/csr/alt\\_energy.pdf](https://www.wellsfargo.com/downloads/pdf/about/csr/alt_energy.pdf).
- [3] L. Swette, A. LaConti, S. A. McCatty. *Journal of Power Sources*, 47 pp.343, (1994).
- [4] Wenli Yao, Jun Yang, Jiulin Wang, Yanna Nuli. *Electrochemistry Communications*, 9. 1029, (2007).
- [5] T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto, H. Takenaka. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 11779-1183, 2001.
- [6] G. Chen, D. A. Delafuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk. *Catalysis Today*, 67: 341-355 (2001).
- [7] Sung-Dae Yim, Won-Yong Lee, Young-Gi Yoon, Young-Ju Sohn, Gu-Gon Park, Tae-Hyun Yang, Chang-Soo Kim. *Electrochimica Acta*, 50 713-718, (2004).
- [8] S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, *Journal of Power Sources*, 79, 82 (1999).
- [9] Ho-Young Jung, Sehkyu Park, Branko N. Popov. *Journal of Power Sources*, 191, 357-361 (2009).
- [10] M. J. N. Pourbaix, J. Van Muylder, N. de Zoubov. *Platinum Metals Rev*, 3, (3), 100-106 (1959).
- [11] *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Vol 5. p. 223-283. Marcel Dekker, Inc. New York (1976)