

**XSMH180**

**COMPARACIÓN DE MEZCLAS  $\text{IrO}_2$  – Pt Y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  – Pt SOPORTADAS EN EBONEX COMO ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA CCRU**

Dulce S. Torres-Amaya<sup>1</sup>, Ismailia L. Escalante-García<sup>1</sup>, Sergio M. Durón-Torres<sup>1\*</sup>,  
Luis G. Arriaga-Hurtado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Siglo XXI, Carr. Zacatecas-Guadalajara, la Escondida, 98160, Zacatecas, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C.P. 76703.

\*Tel: (492) 9256690 ext. 6130, duronsm@prodigy.net.mx

**RESUMEN**

Este trabajo presenta los resultados del estudio cinético de electrodos bifuncionales a base de mezclas  $\text{IrO}_2$  – Pt y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  – Pt soportadas en un soporte de Ebonex®, para la RRO y la REO en condiciones similares a las de una CCRU. Las propiedades catalíticas para la RRO y REO de los electrodos bifuncionales fueron estudiadas por las técnicas electroquímicas de VC, VL, EDR y EIE. Los resultados demuestran que los electrodos a base de  $\text{IrO}_2$  – Pt y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  – Pt sobre Ebonex® presentan propiedades electrocatalíticas aceptables en comparación con los electrodos sin soportar. Por ejemplo, la REO se inicia a 1.5 V vs. ENH, mientras que en el electrocatalizador sin soporte se presenta a un potencial cercano a 1.45 V vs. ENH. Por otro lado, durante la RRO sobre los diferentes electrodos se presentó una  $b \approx 60$  mV/dec, la cual se atribuye a la actividad catalítica del Pt para la reducción de  $\text{O}_2$  independientemente del uso del soporte. La presencia de  $\text{RuO}_2$  no es viable para el diseño de electrodos bifuncionales, ya que éste presentó una degradación rápida, limitando las reacciones del oxígeno. De estos resultados, se concluye que la mejor mezcla para su uso en una CCRU es la de  $\text{IrO}_2$  – Pt soportada en Ebonex®.

Palabras Clave: CCRU, Ebonex®, Vulcan, Oxígeno.

**PRESENTACIÓN ORAL**

## 1. Introducción

Hasta la fecha se sabe que los mejores electrocatalizadores para el electrodo de oxígeno en una celda de combustible regenerativa unificada (CCRU) son el Pt para la reacción de reducción de oxígeno en el modo celda de combustible (RRO) y, el  $\text{IrO}_2$  y  $\text{RuO}_2$  para la reacción de evolución de oxígeno en el modo electrolizador (REO) [1-4]. Sin embargo, para obtener una buena eficiencia, tanto en la obtención de energía eléctrica, RRO, como en la producción de hidrógeno, REO, es necesario una gran cantidad de catalizadores, lo que implica un alto costo de construcción de la CCRU. Una parte de las investigaciones en esta área, se enfoca a lograr la reducción del material catalítico, y para ello se considera que el empleo de un soporte en el electrodo de oxígeno sería una opción viable [5,6]. No obstante, el soporte empleado en la CCRU deberá poseer una gran área superficial para la dispersión de las partículas metálicas y una alta conductividad eléctrica que facilite la RRO y la REO, aunado a una buena estabilidad electroquímica a potenciales mayores a 1.5 V vs. ENH.

Actualmente, la fase de Magnéli, ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , donde  $2 \leq n \leq 4$ ), comercialmente conocida como Ebonex®, es un compuestos cerámicos que ha mostrado un resultado favorable en su uso como electrodo en diversas aplicaciones tecnológicas que demandan una buena conducción eléctrica y una alta resistencia a la corrosión electroquímica, tales como los sistemas cloro – álcali, baterías ácido – plomo, entre otras[7-9]. Por ello, el Ebonex® apunta a ser un importante candidato para la fabricación del electrodo de oxígeno en una CCRU.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio electrocinético de las mezclas  $\text{IrO}_2$ -Pt y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ -Pt soportadas en Ebonex® como electrodos bifuncionales para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno en medio ácido. La actividad catalítica de las mezclas bifuncionales se evaluó por voltamperometría cíclica (VC), voltamperometría lineal (VL), electrodo disco rotatorio (EDR) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los resultados fueron comparados con aquellos obtenidos sin soporte y cuando el soporte es Carbón Vulcan XC-72.

## 2. Condiciones experimentales

### 2.1. Preparación de electrodos bifuncionales para CCRU.

Las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, RRO y REO, se estudiaron sobre electrodos de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soportar y soportados en Carbón Vulcan XC- 72 (Cabot) y Ebonex® (Atraverda Inc). Los electrodos bifuncionales se prepararon a partir de Pt grado celda de combustible, Pt gcc, (Aldrich) y  $\text{IrO}_2$  sintetizado por un método coloidal a baja temperatura, y a partir de Pt y la mezcla de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  obtenida por una síntesis química desarrollada en el CINVESTAV - IPN [10]. En la Tabla 1 se presenta la relación del % en peso de electrocatalizador empleadas para la preparación de cada uno de los electrodos bifuncionales.

*Tabla 1. Porcentaje en peso de electrocatalizadores empleados en la preparación de electrodos bifuncionales. Masa total de electrocatalizador/soporte = 2 mg.*

	$\text{IrO}_2$	Pt	$\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$	Pt
	% en peso		% en peso	
<b>Sin soporte</b>	50	50	50	50
<b>Con soporte*</b>	30	30	30	30

\*40% en peso de soporte (Vulcan o Ebonex®)

A cada una de las mezclas electrocatalizador /soporte se agregó Nafion al 5% (Aldrich) y Etanol grado espectroscopio (Aldrich). La solución resultante se colocó en un baño ultrasónico por 30 min para obtener una suspensión homogénea. Posteriormente, una alícuota de 2.5  $\mu\text{l}$  se depositó sobre la superficie de un disco de carbón vítreo ( $d = 3 \text{ mm}$ ) pulido a espejo y se colocó en una estufa a  $70^\circ \text{ C}$  para evaporar los solventes. Finalmente, se obtuvieron películas uniformes sobre los discos de carbón vítreo que se emplearon como electrodos de trabajo.

## 2.2. Estudio electroquímico de electrodos bifuncionales para CCRU

El estudio electroquímico de los electrodos bifuncionales se llevó a cabo en tres etapas: Caracterización electroquímica de las superficies de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$ , estudio

de la REO sobre  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  y, finalmente, estudio de la RRO sobre  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$ .

#### 2.2.1. VC para $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ y de $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$

A partir de VC se obtuvo el perfil electroquímico de cada uno de los electrodos a base de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soportar y soportados en Vulcan y Ebonex® en una ventana de potencial de -0.04 a 1.43 V vs ENH a  $v = 50$  mV/s en sentido anódico en una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

#### 2.2.2. REO sobre $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ y de $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$

La REO se estudio por VL en un intervalo de potencial de 1.1 V a 1.68 V vs ENH a una  $v = 5$  mV/s en sentido anódico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmosfera de  $\text{N}_2$ . El electrodo se mantuvo en rotación a 1600 rpm durante el experimento. Asimismo, la REO se estudió por EIE en modo potencioestático a 1.5 V vs. ENH en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$ . El intervalo de frecuencia estudiado fue de 100 kHz a 0.1 Hz con un perturbación sinusoidal de 10 mV.

#### 2.2.3. REO sobre $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ y de $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$

A través de las técnicas de EDR y VL fue posible estudiar la RRO sobre los diferentes electrodos bifuncionales a base de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$ . La ventana de potencial empleada para la RRO fue del potencial a circuito abierto,  $E_{ca}$ , a 0.18 V vs ENH con un barrido lineal de 5 mV/s en sentido catódico y en electrolito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturada con  $\text{O}_2$ . Las velocidades de rotación empleadas para el estudio de la RRO fueron de: 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm. Por último, la RRO se estudió por EIE en modo potencioestático a 0.46 V vs. ENH en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 0.1 Hz con un perturbación sinusoidal de 10 mV.

### 2.3. Sistema electroquímico

El estudio electroquímico de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y de  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin y con soporte se realizó en una en una celda convencional de tres electrodos y doble compartimiento. Se utilizó un

electrodo de referencia de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (ESM = 0.68 V vs. ENH), el cual se colocó en el compartimiento separado y se conectó mediante un capilar de Luggin a la celda electroquímica. Una malla de Pt se empleó como contra electrodo y como electrodo de trabajo se emplearon los electrodos preparados según se indicó en la Tabla 1. Para la imposición de E y registro de corriente se utilizó un potenciostato/galvanostato EG&G, PAR VerSastat 3 con un FRA acoplado y la velocidad de rotación del electrodo se controló a través un rotor de precisión PINE MSR-X. Finalmente, los valores de E reportados en este trabajo son referidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) y la respuesta de corriente se normalizó con respecto a la masa de catalizador/soporte sobre la superficie del sustrato.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. VC para IrO<sub>2</sub>–Pt y de IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>–Pt

El perfil electroquímico de los electrodos bifuncionales a base de IrO<sub>2</sub>–Pt y IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>–Pt sin soportar y soportados en Ebonex® y Vulcan se estudió por voltamperometría cíclica (VC) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en atmosfera de N<sub>2</sub>, Figura 1.

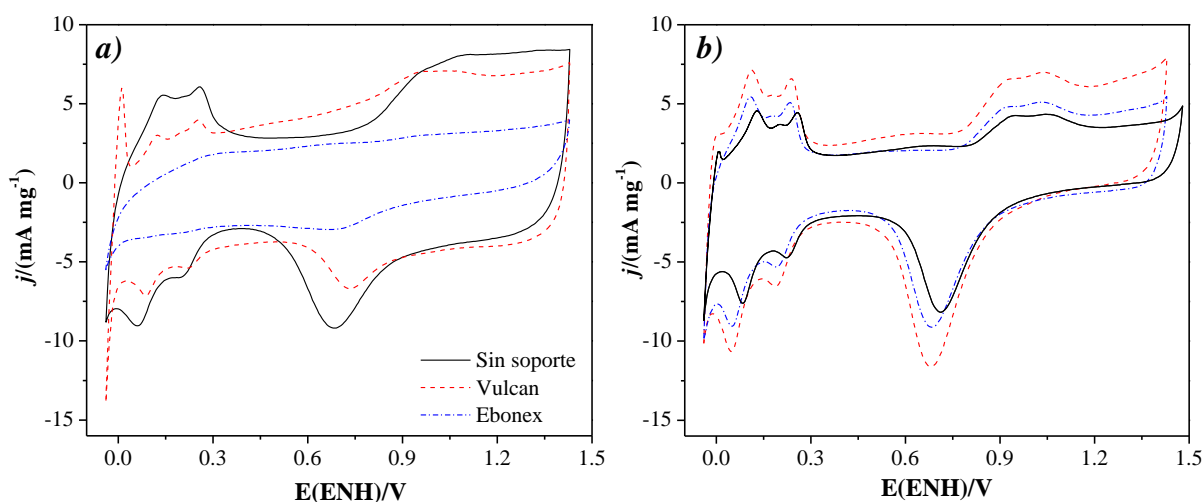


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de electrodos bifuncionales a base de: a) IrO<sub>2</sub>–Pt y b) IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>–Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en atmosfera de N<sub>2</sub>. V = 50 mV/s; T = ambiente.

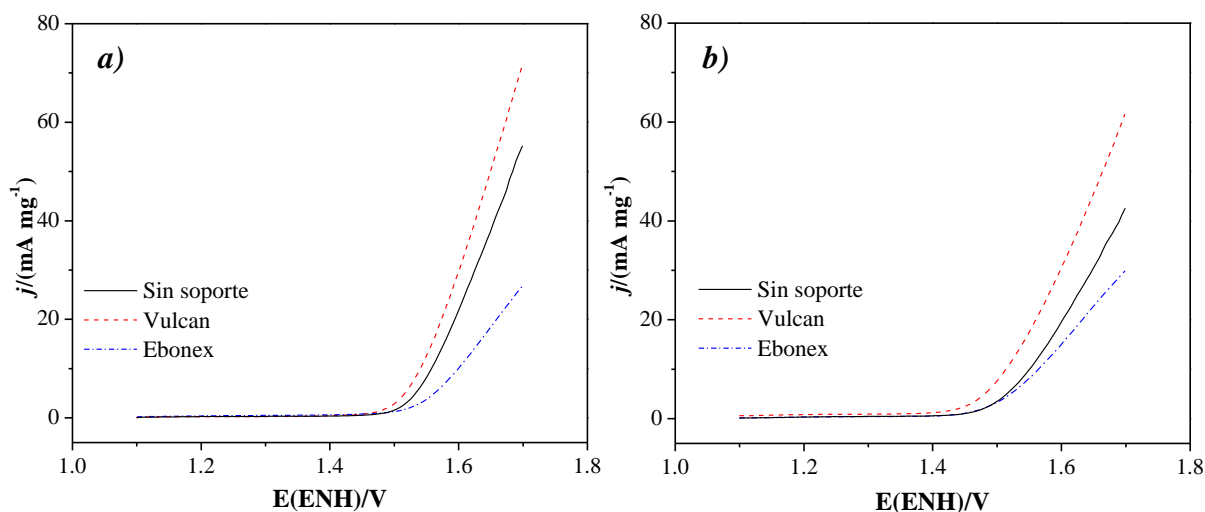
En la Figura 1 se observa que en las mezclas IrO<sub>2</sub>–Pt y IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>–Pt los picos característicos a una superficie de Pt se identifican fácilmente: adsorción/desorción de H<sub>2</sub> (0 V a 0.3 V), oxidación de especies -OH (0.8 V a 1.3 V) y reducción de especies oxidadas

(entre 0.6 V y 0.7 V) [11]. Sin embargo, la mezcla  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  soportada en Ebonex® exhibe una baja dispersión del Pt al no revelar significativamente las señales antes descritas, Figura 1a. En la Figura 1a se observa que la región de la doble capa (0.35 V – 0.7, en sentido anódico) del Pt no se define, lo que se asocia a la gran capacitancia que posee el  $\text{IrO}_2$ [12,13]. Asimismo, el incremento de la densidad de corriente,  $j$ , en la región de 0.9 V a 1.4 V, se relaciona a la presencia del  $\text{IrO}_2$ . Para el caso de la mezcla  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$ , Figura 1b, no se evidencia la adición de los óxidos metálicos, debido a que los VCs obtenidos son muy semejantes a los de un electrodo de Pt, excepto por la región de la doble.

En cuanto al soporte, la Figura 1 revela que el Vulcan propicia una mayor transferencia electrónica entre las partículas metálicas de los electrocatalizadores,  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$ . Sin embargo, en la Figura 1b, se aprecia que el uso de Ebonex® como soporte para  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  revela un comportamiento no muy distante del obtenido con Vulcan. En general, es posible decir que los resultados para el  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  soportados en Ebonex® sugieren una resistencia eléctrica entre las partículas de Pt y  $\text{IrO}_2$ , Figura 1a, y que para el  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  soportado en Ebonex se estima un efecto sinérgico proporcionado por la mezcla  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ .

### 3.2. REO sobre $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ y $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$

La evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  para la REO se estudió por voltamperometría lineal (VL) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$ , Figura 2.



*Figura 2. Curvas de polarización  $j - E$  para la REO sobre: a)  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y b)  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soportar y soportados en Vulcan y Ebonex en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$ .  
 $v=5 \text{ mV/s}$ ;  $T=\text{ambiente}$*

La Figura 2a muestra que el  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  soportado en Vulcan presenta un mejor desempeño para la REO en comparación que cuando se encuentra sin soportar y soportado en Ebonex®; por ejemplo se alcanza un mayor valor de  $j$  y la REO se inicia a un menor potencial,  $\approx$  a 1.45 V, con respecto al Ebonex®. En este caso, se confirma que el Ebonex® no está actuando como un buen agente dispersor del material, aunado a que origina una transferencia electrónica limitada entre los componentes del electrodo.

La Figura 2b indica que el  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  presenta mayores propiedades electroactivas para la REO cuando se encuentra soportado en Vulcan; en segundo lugar, la mezcla sin soportar y, finalmente, soportada en Ebonex®. La REO se inicia a un  $E = 1.4 \text{ V}$  con Vulcan y a  $E = 1.5 \text{ V}$  sin soportar y soportado en Ebonex®. De acuerdo a estos resultados, se confirma la baja capacidad del Ebonex® como soporte, ya que limita la dispersión de las partículas de electrocatalizador y, a la vez, su baja conductividad eléctrica [6,14].

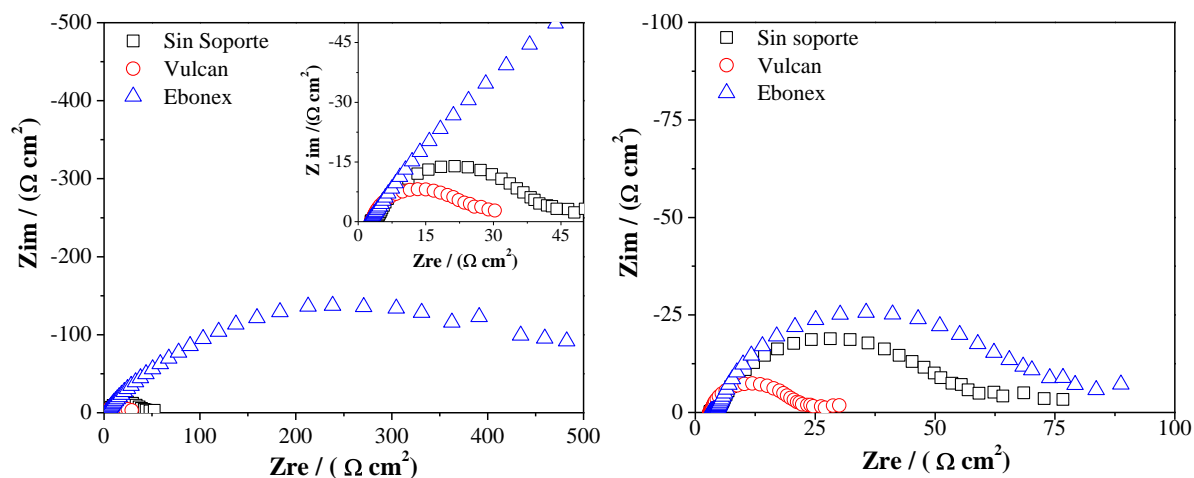
A partir de los datos de la Figura 2 se obtuvieron los gráficos de Tafel para la REO,  $E$  vs.  $\log j$ ; se trazó la pendiente de Tafel,  $b$ , a bajos sobrepotenciales ( $\downarrow \eta$ ) y a partir de  $b$  se calculó el valor del coeficiente de transferencia electrónica,  $\alpha$ . En la Tabla 2 se presentan los valores de los parámetros cinéticos,  $b$  y  $\alpha$ , así como el valor de  $j$  a 1.6 V para la REO sobre  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soportar y soportados en Vulcan y Ebonex®.

*Tabla 2. Parámetros cinéticos para la REO sobre  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soportar y soportados en Vulcan y Ebonex®.*

<b>Electrodo</b>	<b><math>j / (\text{mA mg}^{-1})</math> @ 1.6 V</b>	<b><math>b/(\text{mV dec}^{-1})</math> a <math>\downarrow \eta</math></b>	<b><math>\alpha</math></b>
$\text{IrO}_2\text{-Pt}$	21.6	74.2	0.68
$\text{IrO}_2\text{-Pt/Ebonex}$	10.0	108.9	0.46
$\text{IrO}_2\text{-Pt/Vulcan}$	29.4	80.1	0.63
$\text{RuO}_2/\text{IrO}_2\text{-Pt}$	20.5	98.8	0.51
$\text{RuO}_2/\text{IrO}_2\text{-Pt/Ebonex}$	15.7	115.3	0.45

$\text{RuO}_2/\text{IrO}_2\text{-Pt /Vulcan}$	31.7	112.1	0.45
---	------	-------	------

De acuerdo a los datos reportados en la Tabla 2, los valores de  $b$  a  $\downarrow \eta$  proporcionan información respecto al mecanismo de REO sobre los diferentes electrodos estudiados. En este contexto, la etapa limitante en la REO es la transferencia del primer electrón en la electrolisis del agua sobre los sitios activos del catalizador, lo que corresponde a valores de  $b$  cercanas a  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ [3,15-18]. Si  $b$  es cercana a  $60 \text{ mV dec}$ , la etapa limitante se asigna a un reacomodo de las especies oxigenadas sobre la superficie del electrodo[3,17]. El valor de  $\alpha$  calculado a partir de  $b$  fue cercano a 0.5, lo que indica un decremento de la barrera energética para la REO[3]. Finalmente, se obtuvo el valor de  $j$  a  $1.6 \text{ V}$  de las curvas  $j$  vs.  $E$ , Figura2. De aquí, las mezclas con Vulcan registran una  $j$  mayor, sin embargo, su empleo es limitado debido a los procesos de corrosión que sufre el carbón a altos potenciales anódicos [10]. Por ello, se considera que los electrodos con mejores propiedades electrocatalíticas para la REO son: el  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ ,  $21.6 \text{ mA mg}^{-1}$ ; el  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ ,  $20.5 \text{ mA mg}^{-1}$ ; el  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  soportado en Ebonex®,  $15.7 \text{ mA mg}^{-1}$ , y el  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  soportado en Ebonex®,  $10.0 \text{ mA mg}^{-1}$ .



**Figura 3. Diagramas de Nyquist para la REO sobre diversos electrodos de: a)  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y b)  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Intervalo de Frecuencia: 100 kHz a 0.1 Hz**

La REO sobre  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soporte y con soporte se estudió por EIE a un  $E = 1.5 \text{ V}$  vs. ENH en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Los diagramas de Nyquist



obtenidos por EIE se muestran en la Figura 3. De acuerdo a estos resultados, se confirma que el Ebonex® propicia un mayor sobrepotencial para la REO,  $E \approx 1.5$  V, sobre ambas mezclas catalíticas,  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$ , siendo más dramático para el  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ . La resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , se evaluó a partir del diámetro del semi-círculo achatado y se encontró que es 20 veces mayor que la del  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}/\text{Vulcan}$ , Figura 3a. Esto significa que el soporte presenta un papel muy importante para la REO, ya que en los dos casos la cantidad de catalizador es la misma.

Por otro lado, la  $R_{tc}$  para la REO sobre  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}/\text{Ebonex}^\circledast$  es tres veces mayor con respecto a la  $R_{tc}$  para la REO sobre  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}/\text{Vulcan}$ , Figura 3b. Se estima que el valor de la  $R_{tc}$  se ve disminuido por la presencia del  $\text{RuO}_2$ , puesto que es el material más electroactivo para la REO [18,19]. Sin embargo, el valor de  $R_{tc}$  obtenido para  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  soportados en Ebonex® manifiestan una carencia de contacto eléctrico asociado a las propiedades físicas y electroquímicas del soporte.

### 3.3. RRO sobre $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ y $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$

En general, la Figura 4 demuestra que los electrodos a base de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  sin soportar y soportados catalizan la RRO en medio ácido. En principio, se observa un aumento de la densidad de corriente catódica,  $j$ , conforme la velocidad de rotación del electrodo es mayor. La actividad catalítica de los electrodos para la RRO se asocia principalmente al Pt, puesto que los óxidos metálicos no exhiben propiedades catalíticas para la RRO[12].

El  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  sin soporte y con soporte revelan mejores propiedades cinéticas para la RRO en comparación con los electrodos de  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ , Figura 4. El  $E_{ca}$  para la RRO sobre los electrodos a base de  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  es cercano a 1.0 V, mientras que para los de  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  es  $\approx 0.9$  V. Asimismo, la  $j$  registrada para las mezclas  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  sin soporte y  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  sobre Ebonex es mayor en comparación con la  $j$  obtenida sobre el  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{Pt}$ , Figura 4a.i, 4a.ii, 4b.i y 4b.ii.

Los gráficos  $j$  vs.  $E$  para la RRO no revelan un comportamiento típico para una curva de EDR, es decir, las regiones de control por transferencia electrónica (1 V a 0.85 V), por control mixto (0.85 - 0.7 V) y por transferencia de masa (0.7 V - 0.2 V) no se definen claramente, siendo más crítica ésta última. En este contexto, la carencia de una meseta

difusional a  $E \approx 0.7$  V se atribuye a la alta resistencia eléctrica entre los componentes del electrodo, por un lado la baja conductividad eléctrica del soporte y, por otro lado, el posible efecto de los óxidos metálicos sobre el Pt que limitan la RRO, observándose un menor efecto cuando el soporte empleado es Vulcan, Figura 4a.iii y 4b.iii.

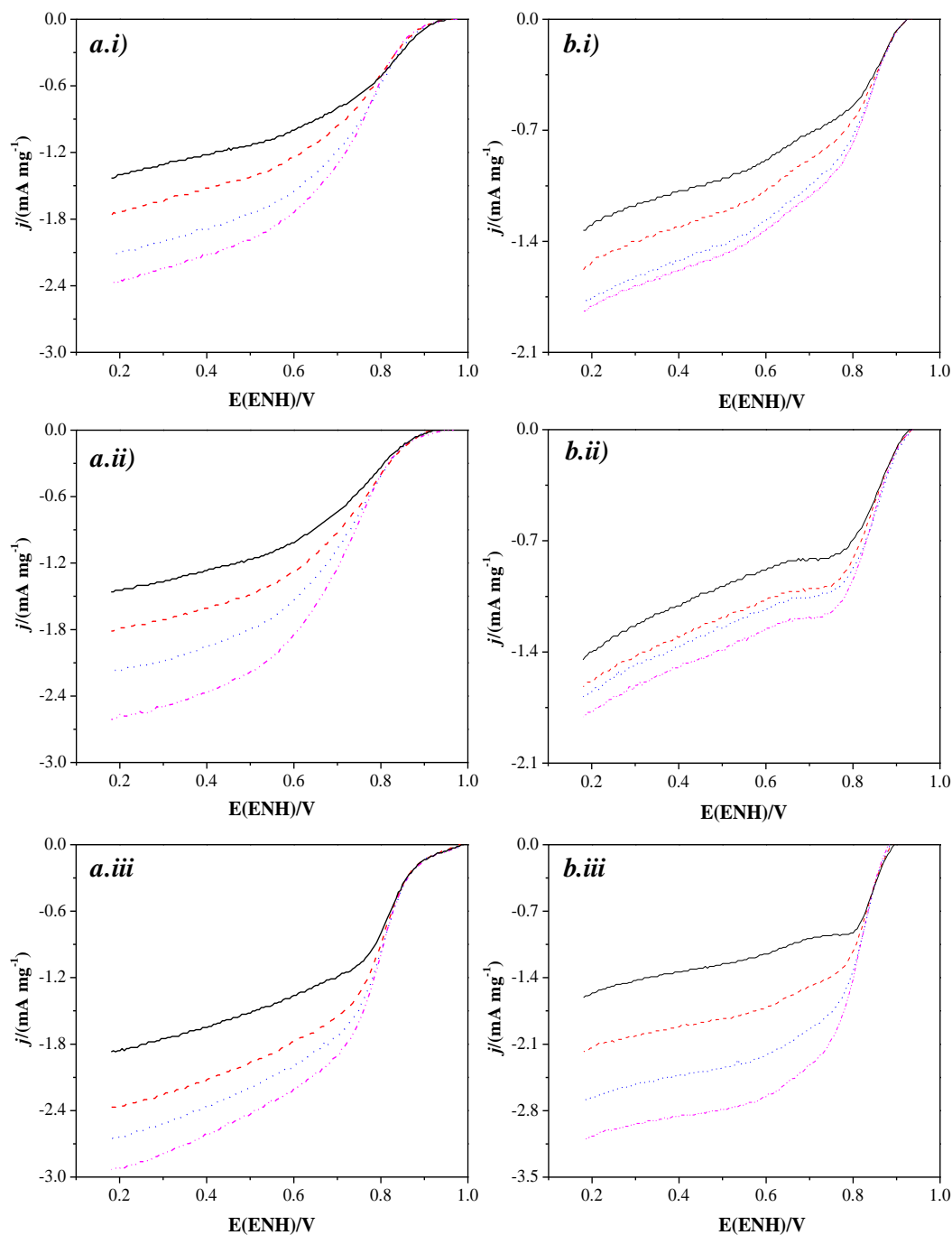


Figura 4. Curvas  $j$  vs.  $E$  para la RRO sobre electrodos bifuncionales de **a)**  $\text{IrO}_2 - \text{Pt}$  y **b)**  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{Pt}$  a diferentes rpm en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.  $v = 5$  mV/s, atmósfera de  $\text{O}_2$  y  $T = \text{ambiente}$ . **i)** Sin soporte, **ii)** Ebonex y **iii)** Vulcan.  
(—) 225 rpm; (---) 400 rpm; (·····) 625 rpm y (- · - ·) 900 rpm

De los datos obtenidos por EDR se obtuvieron los gráficos de Tafel para la RRO sobre IrO<sub>2</sub> – Pt y RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> – Pt corregidos por transferencia de masa por análisis de Koutecky – Levich[20,21]. De estos gráficos se obtuvieron los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel,  $b$ , coeficiente de transferencia electrónica,  $\alpha$ , y corriente de intercambio,  $j_0$ , que permitieron evaluar el mecanismo de reacción para la reducción de oxígeno, Tabla 3.

*Tabla 3. Parámetros cinéticos para la RRO sobre IrO<sub>2</sub> – Pt y IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> – Pt sin soportar y soportados en Vulcan y Ebonex®.*

<b>Electrodo</b>	<b>- <math>b</math> (mV dec<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>j_0 \times 10^{10}</math> (mA mg<sup>-1</sup>)</b>
IrO <sub>2</sub> -Pt	83.7	0.71	1.20
IrO <sub>2</sub> -Pt/Ebonex	80.0	0.73	1.30
IrO <sub>2</sub> -Pt/Vulcan	83.1	0.71	0.93
RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> -Pt	82.4	0.72	1.2
RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> -Pt/Ebonex	77.3	0.83	0.2
RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> -Pt /Vulcan	49.7	-	-

De la Tabla 3, se aprecia que el valor de  $b$  para todos los electrodos bifuncionales es cercano a - 60 mV dec<sup>-1</sup>, indicando que la etapa determinante en el mecanismo de reacción de la reducción de oxígeno es la adsorción del O<sub>2</sub> previo a la transferencia del primer electrón[22]. Para los electrodos a base de IrO<sub>2</sub> – Pt se observa que el valor de  $\alpha$  y  $j_0$ , respectivamente, son muy semejante entre sí, presumiendo que el IrO<sub>2</sub> no limita la velocidad de transferencia electrónica de la RRO sobre la superficie de Pt, ni tampoco el soporte empleado[23]. En caso contrario, el valor de  $\alpha$  y  $j_0$  para la RRO sobre los electrodos de RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-Pt muestran una variación considerable, suponiendo que un proceso electroquímico adicional a la RRO está teniendo lugar, posiblemente la degradación o inestabilidad electroquímica de la mezcla IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> que se ve influenciada por la presencia del O<sub>2</sub> o del soporte. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más específico para explicar el proceso que está ocurriendo.

Finalmente, se realizó un estudio por EIE en modo potencioestático a 0.46 V en medio ácido y atmósfera de O<sub>2</sub> en un intervalo de 100 kHz a 0.1 Hz con el objetivo de evaluar la actividad catalítica de los electrodos bifuncionales para la RRO y comparar los resultados con aquellos obtenidos por EDR. Sin embargo, la información obtenida por EIE no fue lo suficientemente específica para concluir con el análisis trazado.

#### **4. Conclusiones**

El estudio electrocinético de IrO<sub>2</sub>-Pt y IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>-Pt soportados en Ebonex® reveló que las mezclas exhiben actividad electrocatalítica como electrodos bifuncionales para las reacciones de evolución y reducción de oxígeno en una CCRU. Sin embargo, se demostró que la actividad electrocatalítica de los electrodos bifuncionales depende, en gran medida, del soporte, ya que un soporte con gran área superficial y buena conductividad eléctrica permite obtener una alta eficiencia en la conversión electroquímica de las especies, así como la disminución de cargas del catalizador, tal como se observó para el Vulcan. Por ello se considera que un mejoramiento en las propiedades físicas del Ebonex® propiciaría un resultado comparable con el del Vulcan, con la gran ventaja de que éste presenta una mayor estabilidad a altos potenciales de operación.

#### **5. Agradecimientos**

Los autores externan su gratitud al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Zacatecas, Proyecto 81728 por el apoyo financiero para este trabajo. También se agradece el apoyo obtenido a través del Proyecto P/PIFI-2007-33-07 de la DES de Ingenierías de la U.A.Z

#### **6. Referencias**

- [1] S. Gilman and D. Chu in Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and application. Ed. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, Vol. 2, p. 652, John Wiley & Sons, New York (2003).
- [2] S. K. Natarajan, J. Hamelin, *Electrochim. Acta* 52, 3751 (2007).
- [3] L.Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources*, 177, 470 (2008)
- [4] S.Song, H.Zhang, X.Ma, Z.Shao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4955 (2008).

- [5] N. V. Krstajic, Lj. M. Vracar, V. Radmilovic, St. G. Neophytides, M. Labou, J. M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras, M. M. Jaksic, *Surface Science*, 601, 1949 (2007).
- [6] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Solid State Ionics*, 180, 746 (2009).
- [7] A.S. Fialkov, *Russian J. Electrochem. Soc.*, 36, 4 (2000).
- [8] S. Siracusano, V. Baglio, C. D'Urso, V. Antonucci, A.S. Aricò, *Electrochim. Acta*, 54, 6292, (2009).
- [9] D. Bejan, J. D. Malcolm, L. Morrison, N. J. Bunce, *Electrochim. Acta*, 54, 5548,(2009).
- [10] J.C. Cruz, S. Rivas, C. Guzman, R. Ornelas, L.G. Arriaga, *Memorias del XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Extenso CAE178, p. 135, Zacatecas, Zac. (2010).
- [11] M. Gratell and B. MacDougall in *Handbook of Fuel Cells –Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamn. Vol. 2: Electrocatalysis, p. 443 - 457, John Wiley & Sons, USA (2003).
- [12] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4955 (2008).
- [13] L.Vazquez-Gomez, S.Ferro, A. De Battist, *App. Cat. B: Enviromental*, **67**, 34 (2006).
- [14] M. P. Gurrola, I.L. Escalante García, S.M. Durón Torres, L.G. Arriaga Hurtado, *Memorias del XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Extenso CAE171, p.113, Zacatecas, Zacatecas, (2010).
- [15] M. H.P. Santana, L. A. de Faria, J. F.C. Boodts, *J. Appl. Electrochem.* 35, 915 (2005).
- [16] M. H. P. Santana, L. A. De Faria, *Electrochem. Acta* 51, 3578 (2006).
- [17] I.L. Escalante-García, S.M. Durón-Torres, J. C. Cruz, L.G. Arriaga-Hurtado, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, (2010), en prensa.
- [18] J. Jirkovský, H. Hoffmannová, M. Klementová, P. Křtila, *J. Electrochem. Soc.* 153, E111(2006).
- [19] V. Rashkova, S. Kitova , T. Vitanov, *Electrochim Acta* **52**, 3794 (2007).
- [20] C. A. Ramos-Velasco, S. M. Durón-Torres, P. Ibarra-Castro, *Memorias del XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Artículo en Extenso 58, Ensenada B.C., México (2008).
- [21] C. A. Ramos-Velasco, M. Galván-Valencia, S. M. Durón-Torres, *ECS Transactions*, 15, 1, 17 (2008).
- [22] S. L. Gojković, S. K. Zečević, R. F. Savinell , *J.Electrochem. Soc.*, 145, 3713 (1998).

[23] I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres, J. C. Cruz, L. G. Arriaga-Hurtado, *Memorias del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Extenso 105, Puerto Vallarta, Jalisco, México (2009).