

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**Efecto de la Variación del Contenido de Óxido de Tungsteno Sobre la Actividad de Electrocatalizadores de
WO₃-Pt/C**

J. Franco-Cruz¹, M. L. Hernández-Pichardo^{*,1}, R. G. González-Huerta², L. Castro¹.

¹Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM,
07738, México D.F., México.

²Laboratorio de Electrocatálisis, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, 07738, México D.F., México.

^{*}Tel: 57296000, mail: mherandezp@ipn.mx

ABSTRACT

La demanda a gran escala de combustibles y fuentes de energía genera actualmente una imperante necesidad de utilizar fuentes de energía sustentables para reemplazar el uso de combustibles fósiles. Es por ello que se han incrementado las investigaciones en celdas de combustible como una fuente limpia de energía. Particularmente es de interés incrementar la eficiencia de los catalizadores Pt/C, con este fin se han estudiado algunos co-catalizadores a base de óxidos de metales de transición como el RuO_x, SnO_x, VO_x, MoO_x y WO_x. En este trabajo, se estudió el efecto de la variación del óxido de tungsteno en catalizadores de WO₃-Pt/C sintetizados por reducción química. Se encontró que la incorporación del WO₃ por el método de reducción química genera un aumento en la actividad electroquímica de catalizadores Pt/C. Los resultados indican que un mayor contenido de especies de tungsteno podrían estar bloqueando los sitios de Pt limitando la accesibilidad de este metal en la superficie.

1. Introducción

Actualmente los combustibles fósiles continúan siendo los principales abastecedores de energía en el mundo. Debido a su escasez es necesario generar alternativas para la obtención de energía de una manera más limpia y amigable con el medio ambiente, por lo que el desarrollo de futuras fuentes de energía a partir de fuentes no fósiles es de suma importancia para el desarrollo sustentable [1].

En este sentido, las celdas de combustible son una buena opción para la obtención de energía limpia, ya que mediante el empleo de éstas se puede producir energía eléctrica sin generar subproductos contaminantes. Sin embargo esta tecnología aún tiene ciertas limitantes, entre ellas el costo de los dispositivos.

El costo puede reducirse mediante diversos métodos, tales como: reducción de la carga del electrocatalizador y logrando una interfase electrolito-catalizador-gas más eficaz que permita una mejor utilización de catalizador [2]. Por lo que uno de los retos más importantes para la comercialización final de las celdas de combustible es la preparación de catalizadores activos, estables y de bajo costo [3].

La actividad catalítica de los catalizadores a base de Pt depende de muchos factores, entre los cuales, el soporte del catalizador juega un papel muy importante. Los materiales de carbón de alta superficie específica como el Vulcan XC-72 por ejemplo, son los soportes más comúnmente utilizados para catalizadores de Pt/C debido a su alta conductividad eléctrica y su estabilidad química. Sin embargo, es bien sabido que estos materiales sufren de oxidación electroquímica a óxidos superficiales y CO_2 en condiciones de operación [2]. Con el carbón corroído, las nanopartículas de metales nobles soportadas sobre este material se separaran del electrodo y forman agregados formando partículas más grandes. Asimismo, el catalizador de Pt del ánodo también puede envenenarse con una pequeña cantidad de monóxido de carbono, lo que resulta en la pérdida de área superficial, y finalmente, en la disminución del rendimiento de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, tipo PEM (por sus siglas en ingles proton exchanger membrane) [4].

Se ha reportado que la tolerancia hacia el envenenamiento por CO podría mejorarse mediante la aleación del Pt con un elemento oxófilo como el rutenio, el estaño, el molibdeno ó el osmio [2]. Esta tolerancia se ha atribuido a una modificación de las propiedades electrónicas del Pt para producir un material bi-funcional. En el efecto electrónico, la adición de un segundo elemento proporciona la modificación de las interacciones electrónicas entre el Pt y el adsorbato CO, resultando en una disminución de la fuerza del enlace Pt-CO y produciendo una electrooxidación más fácil del CO_{ads} [3]. En el mecanismo bi-funcional, el metal aleado forma óxidos superficiales a potenciales mucho menores que los del Pt, proporcionando oxígeno local para oxidar el veneno a los productos desorbidos [2].

Los catalizadores de óxido de metal-metal han sido investigados como posibles co-catalizadores que se cree que funcionan a través del mecanismo bi-funcional [4]. Específicamente, los óxidos de tungsteno (WO_{3-x}) han sido tema de interés para este papel y se han utilizado como soporte para catalizadores en celdas de combustible [4-6]. Es bien sabido que los catalizadores hechos de nanopartículas de Pt soportados en WO_3 presentan una buena tolerancia al CO y mayor actividad catalítica. Por ejemplo, se ha reportado que la actividad electrocatalítica de un electrodo

basado en Pt/WO_3 hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en ácido fosfórico fue dos veces más alta que el catalizador Pt/C [2]. Por lo que en este trabajo se estudió el efecto de la adición de óxido de tungsteno en diferentes porcentajes sobre un electrocatalizadores base de Pt/C , para ver su actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en ácido sulfúrico.

2. Sección Experimental

Para la preparación del catalizador monometálico (10% Pt) se utilizó como soporte carbón Vulcan XC-72R y una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como precursora del metal. Posteriormente, la mezcla se agitó con alcohol etílico de alta pureza para lograr un medio para la interacción entre el soporte y la sal precursora, hasta la eliminación del solvente y se secó en una estufa a $70^\circ\text{C}/4\text{ h}$. Finalmente la muestra se redujo en un flujo de hidrógeno a $300^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

El tungsteno se agregó por impregnación de una solución alcohólica de metatungstato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ sobre el catalizador Pt/C . La solución se llevó a reflujo por 3 horas a 70°C , posteriormente la muestra se secó en un rango de temperaturas de $30\text{-}40^\circ\text{C}$ hasta una evaporación total del solvente. Se sintetizaron tres catalizadores con 5, 10 y 15% de WO_3 .

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando una celda de vidrio Pyrex que consta de tres electrodos, un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($E=0.680\text{ V}/\text{ENH}$) y como contraelectrodo una malla de platino con superficie geométrica superior a 10 cm^2 . Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

El electrodo de trabajo tiene un área geométrica de 0.196 cm^2 (5 mm de diámetro). Se preparó una tinta catalítica mezclando 1 mg de catalizador con $6\text{ }\mu\text{L}$ de Nafion® líquido (5% w en alcohol etílico) como soporte y $60\text{ }\mu\text{L}$ de alcohol etílico como disolvente. Para obtener una suspensión homogénea se mantuvo la tinta en ultrasonido por 15 minutos. Se preparó una película delgada depositando $8\text{ }\mu\text{L}$ de tinta catalítica, sobre el carbón vítreo, dejando secar a temperatura ambiente.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo con un electrodo de disco rotatorio (EDR) con un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un Potenciostato/Galvanostato Autolab, cuya respuesta fue analizada con el software NOVA-Autolab. Como electrolito se utilizó una solución $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (Merck, p.a.), preparada con agua destilada. Antes de comenzar los experimentos electroquímicos, la solución electrolítica fue desoxigenada con argón para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente, saturada con oxígeno durante 20 minutos para las pruebas en el EDR.

Previo a los estudios con EDR se llevó a cabo una etapa de activación electroquímica de la superficie del electrodo de trabajo a través de sucesivas perturbaciones con voltamperometrias cíclicas. Este proceso de reducción-oxidación es para eliminar impurezas, oxígeno absorbido y capas de óxidos, con el fin de aumentar las propiedades electrocatalíticas de los materiales. Se llevaron a cabo barridos cíclicos, en una ventana de potencial de 0 a 1.2

V/ENH. Se aplicaron 20 ciclos a una velocidad de 100 mV s^{-1} . Los experimentos de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , utilizando la técnica de voltamperometría lineal.

3. Resultados y discusión

Se sintetizaron tres catalizadores con diferentes contenidos de tungsteno (5, 10 y 15% de WO_3) y se caracterizaron por voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL). Las figuras 1 y 2 muestran los voltamogramas cíclicos y las curvas de polarización de las muestras Pt/C y Pt- WO_3 /C con diferentes contenidos de tungsteno. Se observa que estas muestras presentan comportamientos diferentes a la respuesta característica del platino, debido probablemente a la baja dispersión de los sitios metálicos. Sin embargo, la comparación del catalizador base Pt/C con los catalizadores con tungsteno indica que la incorporación de éste óxido semiconductor en bajas concentraciones al sistema catalítico, genera un incremento de la superficie activa de los mismos. La Figura 1 muestra la comparación de los voltamogramas cíclicos de las muestras de Pt- WO_3 /C con diferente contenido de WO_3 con la muestra sin tungsteno; se observa que en el intervalo de potencial de 0.0 V a 0.3 V/ENH se presenta la región de adsorción y desorción de protones, en el barrido catódico y anódico respectivamente y ésta es más pronunciada para los catalizadores preparados con tungsteno.

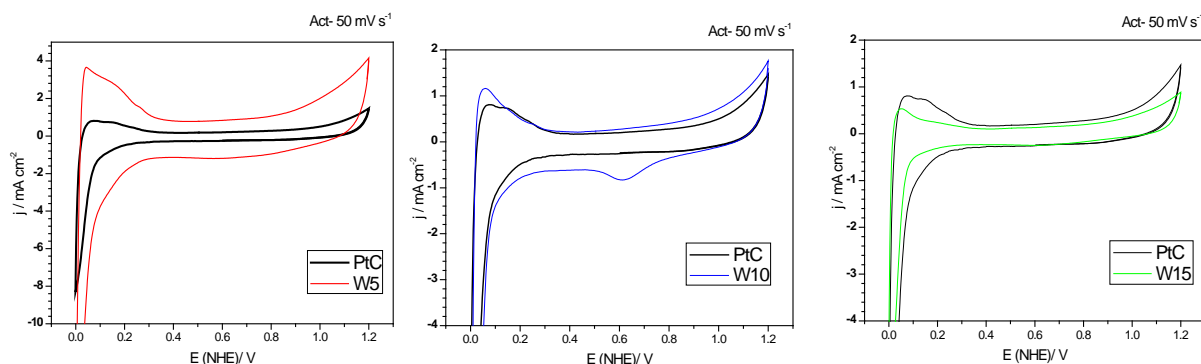


Figura 1. Voltametría cíclica a 50 mV s^{-1} de los catalizadores Pt/C y Pt- WO_3 /C con 5, 10 y 15% de WO_3 .

Asimismo, la zona de la doble capa se distingue aproximadamente entre 0.3 V y 0.45 V/ENH, donde no se lleva a cabo ninguna reacción, sólo se verifica la regeneración de la superficie de los electrodos. En esta región el electrodo se encuentra limpio de moléculas adsorbidas en la superficie, se observa que esta región es más amplia para los catalizadores con tungsteno. Posteriormente, a potenciales mayores de 0.45 V se observa la región de adsorción de especies OH^- seguida de la zona de formación de óxidos (Pt-O), y finalmente hacia el barrido catódico se observa la reducción de los óxidos formados en el barrido anódico, sin embargo se observa que los voltamogramas de estos catalizadores no presentan estas zonas muy marcadas.

Por otro lado, las curvas de polarización de los catalizadores con tungsteno muestran que el catalizador con 10% de WO_3 genera una mayor densidad de corriente respecto al monometálico, alcanzando un valor de -2.8 mA cm^{-2} a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Este resultado indica que este catalizador presenta una mejor distribución de sitios activos y el oxígeno presenta una mejor difusión entre el soporte. En estas muestras se presenta una tendencia a formar mesetas horizontales en la zona de transporte de masa, siendo un indicativo de que en estos catalizadores la RRO se lleva a cabo de manera constante y a una velocidad suficiente para ver un control difusional a altos sobrepotenciales.

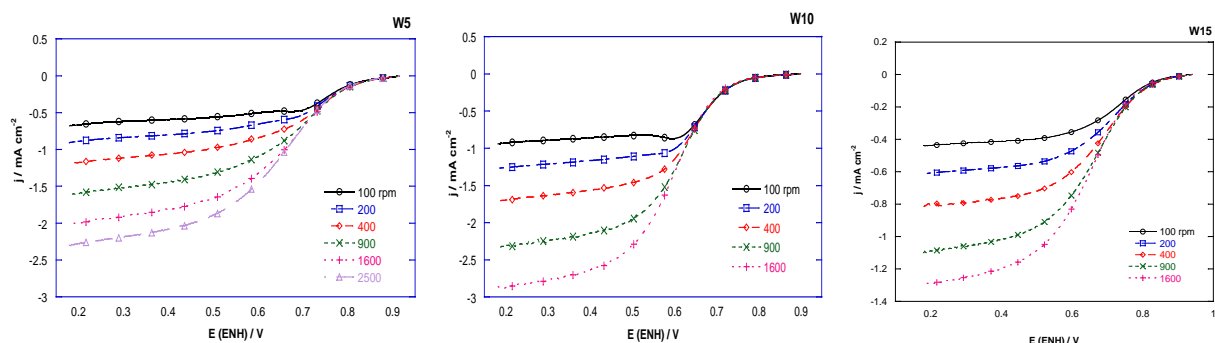


Figura 2. Curvas de polarización de la RRO sobre los electrodos preparados con los catalizadores Pt- WO_3/C con 5, 10 y 15% de WO_3 , respectivamente.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos que se obtuvieron de las pendientes de Tafel de la figura 2, realizando las correcciones por el transporte de masa. Las muestras de Pt/C, W5 y W10 presentan una pendiente de Tafel alrededor de 120 mV dec^{-1} , lo que nos indica que la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón a la molécula adsorbida en el electrolizador. La muestra W15 muestra una pendiente de Tafel mayor a 150 mV dec^{-1} , lo cual no está relacionado con un mecanismo de reacción, más bien indica que el material tiene resistencias externas, con partículas aisladas y baja conductividad eléctrica en el soporte, esto se atribuye al mayor porcentaje del WO_3 que es un semiconductor. La muestra W5 presenta el mayor potencial a una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} , lo que define una mayor actividad catalítica hacia la RRO.

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO.

Muestra	Composición	E_{ca} V/ENH	$-b$ mV dec^{-1}	α	j_o mA cm^{-2}	E_a $j=0.1 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt/C	10%Pt	0.85	108	0.54	3.34×10^{-6}	0.737
W5	10%Pt, 5% WO_3	0.92	121	0.49	4.71×10^{-5}	0.825
W10	10%Pt, 10% WO_3	0.90	106	0.56	4.33×10^{-6}	0.761
W15	10%Pt, 15% WO_3	0.94	156	0.38	1.968×10^{-4}	0.798

De manera general se observó que la actividad de estos catalizadores depende de la actividad intrínseca del catalizador base Pt/C empleado para preparar los catalizadores con tungsteno, sin embargo es claro que la incorporación del óxido de tungsteno en concentraciones bajas produce un aumento de la actividad electrocatalítica de este sistema, probablemente debido a la mayor superficie activa generada con el depósito de este semiconductor.

4. Conclusiones

La incorporación del semiconductor WO_3 al sistema catalítico generó un aumento en la actividad electroquímica del catalizador Pt/C a bajos contenidos. La actividad de estas muestras en la RRO mostró que el óxido de tungsteno en bajas concentraciones promueve la actividad electroquímica de estos materiales, pero en altas concentraciones la disminuye probablemente a que bloquea los sitios del Pt.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Instituto Politécnico Nacional y al Conacyt por el apoyo para la realización de este trabajo mediante los proyectos SIP-20130090 y CB-168030. Se agradece además el apoyo otorgado por la SIP-IPN (proyecto multidisciplinario 1540) y a la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación (convenio ICYTDF/325/2011).

6. Referencias

- [1] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer, (2008).
- [2] M.S. Saha, M.N. Banis, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, M. Cai, F.T. Wagner, J. Power Sources, 192 (2009) 330-335.
- [3] Z. Zhang, X. Wang, Z. Cui, C. Liu, T. Lu, W. Xing, J. Power Sources 185 (2008) 941-945.
- [4] S. Sharma, B. G. Pollet, J. Power Sources 208, 96-119 (2012).
- [5] M.L. Hernández-Pichardo, R.G. González-Huerta, P. del Angel, E. Palacios-González, S.P. Paredes-Carrera, J. New Mat. Electrochem. Systems 15, 165-169 (2012).
- [6] E. Antolini, E. R. González, Appl. Catal. B: Environmental 96, 245-266 (2010).