

Electrodeposición de iridio sobre titanio para su aplicación como difusor (GDL) en un electrolizador tipo PEM.

G. I. Alba¹, N. Arjona¹, A. U. Chávez-Ramírez¹, L. G. Arriaga^{1,*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro S/N Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., C.P. 76703, México

*Tel: 4422116059, mail: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

La electrólisis del agua es un proceso capaz de producir hidrógeno de alta pureza ($\approx 100\% \text{ H}_2$) mediante su conversión electroquímica en hidrógeno y oxígeno. Existen diferentes tipos de electrolizadores; sin embargo, el llamado tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane, por su acrónimo en inglés) ha causado interés debido a distintas ventajas como una alta conductividad protónica, bajo entrecruce de gases, diseño más compacto, operaciones a bajas o altas presiones y altas densidades de corriente.

No obstante, a estas condiciones y en el régimen ácido que operan, lo convierten en un ambiente corrosivo, el cual requiere de materiales capaces de soportar bajos valores de pH (~ 2) y altos sobrepotenciales ($\sim 2 \text{ V}$). Pocos materiales como los metales nobles Pt, Ru e Ir son capaces de soportar este tipo de ambientes severos.

Es así como este trabajo se enfocó en la obtención de un recubrimiento de Ir sobre titanio y así mejorar su resistencia a la corrosión para ser empleado como separador de platos o también llamada capa difusiva (GDL). Esto se llevó a cabo mediante un depósito vía electroquímica y los cuales fueron caracterizados físico-química mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y electroquímicamente mediante curvas de corrosión. Mediante DRX se obtuvieron las fases cristalográficas del depósito de Ir, así como en MEB se comprobó la distribución del mismo. Esto da un indicio a tener materiales (difusores) capaces de resistir el ambiente agresivo que se genera en un electrolizador de esta naturaleza.

1. Introducción

La electrólisis del agua es un proceso capaz de producir hidrógeno de alta pureza ($\approx 100\% \text{ H}_2$) mediante su conversión electroquímica en hidrógeno y oxígeno. Existen diferentes tipos de electrolizadores; sin embargo, el llamado tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane, por su acrónimo en inglés) ha causado interés debido a distintas ventajas como una alta conductividad protónica, bajo entrecruce de gases, diseño más compacto, operaciones a bajas o altas presiones y altas densidades de corriente [1]. Los electrocatalizadores basados en Pt que se usan actualmente en celdas de combustible se caracterizan por una baja actividad catalítica y la estabilidad pobre para la evolución del oxígeno [2-3]. Es importante considerar que los presentes catalizadores Pt / C aún no satisfacen completamente los requisitos de estabilidad de un cátodo de una celda de combustible debido a la ventana en la cual estas operan siendo esta en un potencial de 0.6 a 1.0 V vs ENH [17], mientras que la de un electrodo de desprendimiento de oxígeno, en un electrolizador, es normalmente 1.5 - 2.0 V vs ENH [4]. Además, para el electrodo de oxígeno en una celda de combustible de electrolito polímero, la capa de difusión de gas (GDL) es generalmente un papel de carbono o tela de carbón altamente hidrofobizado, los cuales son empleados de igual manera en electrolizadores [3]. Sin embargo, este tipo de GDL no puede ser utilizado principalmente por las dos razones siguientes: (i) el material de carbono fácilmente oxida a CO_2 en altos potenciales durante la electrólisis del agua causando la pobre estabilidad y (ii) los GDL's deben caracterizarse por un equilibrio adecuado entre las propiedades hidrófobas e hidrófilas para los gases en celdas de combustible y el agua operando en modo de electrólisis [4]. Materiales como el titanio ofrecen excelentes características como dureza, baja resistividad inicial, alta conductividad térmica y baja permeabilidad; sin embargo, del lado del oxígeno forma una capa pasiva que llega a corroerse, es por ello que varias investigaciones se han propuesto recubrirlo con materiales nobles capaces de soportar el medio agresivo al que se someten durante el proceso de electrólisis como Pt, Ir, Ru, entre otros [1]. Debido a ello este trabajo tiene como finalidad el obtener un material capaz de resistir la corrosión además de proveer una buena conducción eléctrica al sistema.

2. Sección Experimental

a. Electrodeposición.

Previo al electrodeposición de Ir se realizó un ataque químico a la malla de titanio en ácido oxálico 0.1 M a 60°C durante cuatro horas en agitación, esto con el fin de darle un pretratamiento al sustrato y generar espacios activos para el metal a depositar. Para el electrodeposición de Ir se preparó una solución de IrCl_3 5mM en H_2SO_4 0.5M. El cual se realizó en un celda convencional de tres electrodos, teniendo como electrodo de trabajo una malla de Ti (grado1) como sustrato, un electrodo de referencia de Hg/HgSO_4 , K_2SO_4 sat, y como electrodo auxiliar una placa de grafito de gran área superficial. El electrodeposición de iridio se efectuó mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC) con una variación de -1.3 a 0.3 V a una velocidad de 100 mVs^{-1} por 40 ciclos empleando un potenciostato/galvanostato Biologic para llevar a cabo los experimentos a 25°C .

b. Caracterización.

- **Difracción de rayos-X.**

Los datos de difracción de rayos-X fueron obtenidos con un equipo Philips Los datos de difracción de rayos – X fueron obtenidos con un equipo Philips PW– 1050 X' difractometer usando una radiación de Cu Ka = 1.5487 Å Los patrones de difracción fueron realizados en un rango de $2\theta = 10 - 100^\circ$ con un paso de 0.02° .

- **Microscopia electrónica de barrido.**

Los cambios morfológicos fueron monitoreados por microscopía de barrido electrónico en un equipo JEOL JMS-6060LV, con un voltaje de aceleración de 15 KV.

- **Curvas de polarización o potenciodinámicas.**

Las pruebas de corrosión se realizaron en una solución de H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 en una ventana de trabajo a partir del potencial de circuito abierto, de 500 a 1200 mV a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} , a temperatura ambiente y 60°C , esto para simular el medio agresivo dentro de una celda de electrólisis.

3. Resultados y discusión

a. Electrodeposición de iridio sobre malla de titanio.

Para el estudio primeramente se encontró un perfil de la sal precursora de IrCl_3 en un electrodo de grafito con la configuración mencionada en la metodología antes mencionada en la VC, esto para observar de mejor manera el perfil del metal en estudio, la Figura 1 muestra este comportamiento.

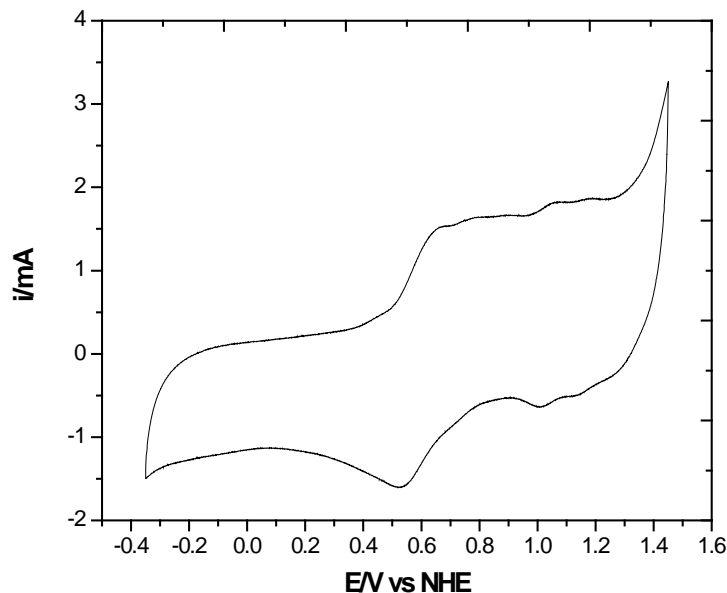


Figura 1. Voltamperometría cíclica del electrodo de grafito en presencia del IrCl_3 5mM en H_2SO_4 0.5 M, perfil observado para el Ir.

La Figura 2 muestra el comportamiento que presentó al inicio y al final del electrodeposición de Ir, observando que el potencial se recorre a potenciales más anódicos, dando un indicio de que el proceso de depósito se está llevando a cabo y que conforme avanza éste, la energía requerida va disminuyendo, injiriendo que la especie en estudio va teniendo un crecimiento en donde la energía va siendo menor para ello; asimismo, el aumento en la corriente da lugar a la presencia del Ir reducido en el sustrato.

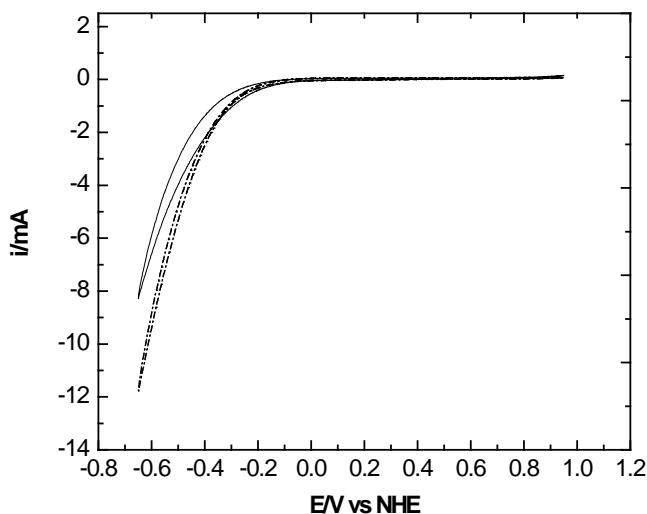


Figura 2. Voltamperometría cíclica del depósito de Ir sobre la malla de Ti conforme avanza el proceso: 1er ciclo (línea punteada) y ciclo 40 (línea sólida). Realizado en una solución de IrCl_3 5mM en H_2SO_4 0.5 M a 100 mVs^{-1} .

b. Difracción de rayos-X.

Mediante la técnica de difracción de rayos-X se pudo observar la presencia del Ir en el sustrato de Ti corroborando en primera instancia al obtener las señales representativas del Ir $2\theta = 40$, $2\theta = 47$ y $2\theta = 69.1$, mostrando los planos preferenciales (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, los cuales se asocian a una estructura cristalina cúbica. Así también se observó el sustrato pero con señales menos intensas que las del depósito como son $2\theta = 38$, $2\theta = 45$ y $2\theta = 64.5$ (Figura 3). De igual manera se encontraron otras señales relacionadas al Ir pero en su forma de óxido (IrO_2) como $2\theta = 28$ y $2\theta = 54$, aunque no son muy concluyentes los resultados debido a que muestra pocas señales características del mismo el difractograma, además de no mostrar claramente la señal principal del mismo.

Estos resultados pueden darnos idea de la presencia del depósito, sobre todo que la técnica empleada para su reducción sobre el Ti fue adecuada, siendo las señales de Ir mayormente visibles que las del sustrato. No obstante para ver un efecto de la presencia de los mismos se procedió a someter a un tratamiento térmico a 500°C las mallas

con depósito de Ir y posteriormente verificarlo por esta misma técnica; sin embargo, los resultados obtenidos fueron prácticamente los mismos como se puede observar en la Figuras 3a y 3b.

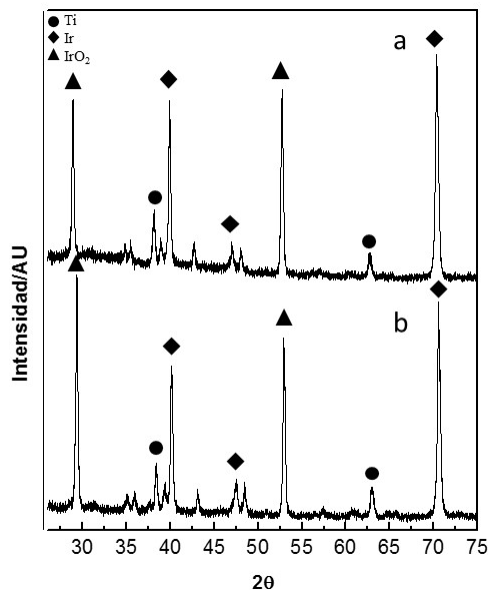


Figura 3. Patrones de difracción de los electrodepositos de Ir sobre malla de Ti a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 500 °C.

c. Curvas de polarización.

En la Figura 4 se muestran las curvas potenciodinámicas del electrodeposito de Ir con y sin tratamiento térmico, así como el de una malla base de Ti sin electrodeposito para su comparación, las cuales se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a 60 °C para observar el efecto de ésta sobre las mallas. La Figura 4 muestra el estudio de las curvas de polarización a T = ambiente.

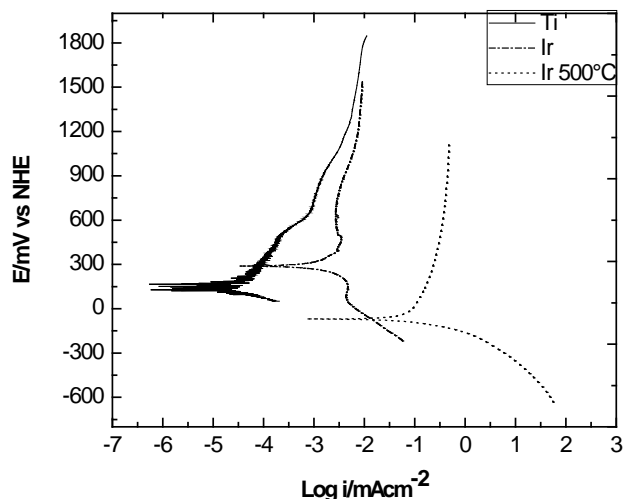


Figura 4. Curvas potenciodinámicas de las mallas de Ti con y sin electrodeósitos de Ir a $T =$ ambiente.

En la Figura 4 puede observarse que las mallas recubiertas con Ir presentan un rango pasivo ($E_p - E_{pp}$) a diferencia de la malla sin depósito la cual al comenzar su zona de pasivación continúa recorriéndose hacia la derecha (mayor corriente) diagonalmente, esto quiere decir, que al seguir incrementándose el potencial continúa siendo activo (rango de pasivación menor). Por otro lado las mallas con depósito muestran un rango pasivo aproximadamente de 1200 mV sin un corrimiento de corriente significativo, siendo aún más notorio en la malla con tratamiento a 500 °C, a pesar de que muestran corrientes de corrosión mayores. Asimismo, se puede observar que ambas mallas con depósito se recorren en los valores de potencial respecto al Ti puro, atribuido a la presencia del Ir sobre éste, modificando así su potencial de corrosión y así protegiéndolo.

Para el caso de la Figura 5, en donde se aumenta la temperatura a 60 °C, se puede observar que quien presenta un mejor comportamiento es la malla de Ti con electropósito de Ir y tratamiento térmico al situarse en un potencial de corrosión mayor y una corriente menor a los otros dos, así como un rango de pasivación más claro y amplio aproximadamente de 900 mV, aunque para los tres no es muy notorio el efecto de la corrosión debido a que los potenciales aplicados y los corrimientos de corriente no son muy grandes, pudiéndose prolongarse aún más y así determinar el rango pasivo, quien presenta mayor efecto de corrosión es la malla sin recubrimiento o depósito de Ir.

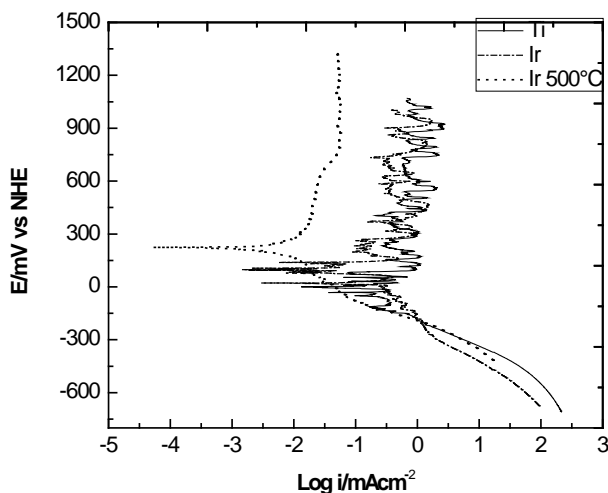


Figura 5. Curvas potenciodinámicas de las mallas de Ti con y sin electrodeósitos de Ir a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Conclusiones

Se pudo obtener una metodología para el electrodeósito de Ir sobre la malla de Ti, siendo observada al modificarse el potencial conforme el tiempo de depósito aumentaba. De igual manera mediante difracción de rayos-X pudo presenciarse la inclusión del Ir en el sustrato mostrando las señales principales del mismo con una mayor intensidad, suprimiendo las del sustrato, de esta manera se puede conjeturar que el plano preferencial del Ir reducido vía electroquímica por VC sobre el Ti fue el de (1 1 1). Finalmente mediante las pruebas de corrosión se logró verificar el efecto del depósito sobre el Ti, observándose un rango de protección mayor y más estable a los dos medios agresivos (temperatura y O_2) protegiendo así el material y dejando entrever que pudiesen soportar sobrepotenciales aún más anódicos, pretendiendo así ser un material capaz de soportar las condiciones de trabajo como GDL en un electrolizador.

5. Agradecimientos

El autor Gerardo Isaac Alba López agradece al CONACYT por la beca otorgada para sus estudios.

6. Referencias

- [1] M. Carmo and M. N Mugerwa, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 4901-4934 (2013).
- [2] C. Liu, C.-C. Wang, C.-C. Kei, Y.-C. Hsueh, T.-P. Perng, Small, 13, 1535-8 (2009).
- [3] A.S. Aricò, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci. J. Power Sources, 178, 525-36, (2008).
- [4] T. Ioroi, T. Oku, K. Yasuda, N. Kumagai, Y. Miyazaki, J. Power Sources, 124, 385-9 (2003).