

**EVALUACIÓN DE DIFERENTES SOPORTES DE ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA CELDAS REGENERATIVAS UNIFICADAS.**

M. P. Gurrola<sup>1</sup>, D. S. Torres-Amaya<sup>1</sup>, S. M. Durón-Torres<sup>1</sup>, I. L. Escalante-García<sup>1</sup> y L. G. Arriaga-Hurtado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Edif. 6, Km. 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara, Ejido la Escondida, 98160, Zacatecas.

<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. 6202, E-mail: [durosm@prodigy.net.mx](mailto:durosm@prodigy.net.mx)

**RESUMEN**

Las celdas de combustible regenerativas unificadas (URFC) representan una alternativa a las celdas regenerativas normales que implica disminución de costos y espacio en un sólo dispositivo. Los retos de estos sistemas son aún mayores que en las celdas de combustible convencionales, siendo el problema técnico más apremiante, la optimización del electrodo de oxígeno. Los altos potenciales de operación de estos dispositivos en el modo electrolizador,  $E > 1.6$  V vs. ENH, limitan el empleo de electrodos de Pt soportados en Vulcan. El Pt no es lo suficientemente electroactivo para catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) y a estos potenciales los soportes basados en carbón sufren corrosión. Además de los estudios sobre materiales que funcionen como catalizadores bifuncionales, un importante número de investigaciones se están dirigiendo a la búsqueda de nuevas matrices para su uso como soportes de electrocatalizadores para la OER y ORR<sup>1,2</sup>. En este trabajo, se presentan los resultados preliminares obtenidos para el estudio cinético de las reacciones de oxígeno, sobre diferentes mezclas de Pt con  $\text{IrO}_2$  y  $\text{RuO}_2$  soportados en diferentes formas de carbón y óxidos de titanio subestequiométricos. Los estudios se realizaron empleando voltamperometría cíclica (CV) y lineal (LV) para la OER y electrodo disco rotatorio (EDR) para la ORR en soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M. La técnica de cronoamperometría (CA) proporcionó información de la estabilidad electroquímica de los electrodos. Los resultados indican que los electrodos soportados en diferentes formas de carbón disminuyen paulatinamente su desempeño como consecuencia de la corrosión al realizar las reacciones de reducción y formación de oxígeno en ciclos consecutivos. Los óxidos de titanio, le confieren una mayor estabilidad a electrodos construidos sobre ese material, significando que pudieran representar un potencial como soporte para electrodos de oxígeno basados en mezclas de Pt,  $\text{IrO}_2$  y  $\text{RuO}_2$  como electrocatalizadores bifuncionales para las URFC.

### 1.-Introducción

Por sus características, las Celdas de combustible de baja temperatura, como las celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC), son consideradas ideales para su uso en aplicaciones de transporte y generación portátil de energía. Una ampliación de este concepto que involucra en un mismo dispositivo una celda de combustible y un electrolizador de membrana (PEMWE) es denominada una Celda de Combustible Regenerativa Unificada (URFC), la cual permite en una misma unidad la obtención de hidrógeno a bajas temperaturas y su posterior utilización en el mismo en su modalidad de electrolizador <sup>3</sup>. Las investigaciones actuales se enfocan principalmente al desarrollo y optimización de materiales de catalíticos para la reacción de evolución de oxígeno (OER) que representa la etapa limitante del sistema, específicamente cuando estas son operadas en el modo PEMWE, debido a que la descomposición electroquímica del agua está asociada con una gran pérdida de energía <sup>4,5</sup>.

Una gran cantidad de trabajo se ha dedicado a encontrar materiales electrocatalíticos que permitan disminuir las pérdidas energéticas en la electrocatálisis de la OER, aunque se reporta el empleo de metales nobles como catalizadores, se ha encontrado que, a pesar de que el Pt es el mejor electrocatalizador para la ORR, no lo es para la OER registrando un gran sobrepotencial para la reacción <sup>6</sup>. Por otro lado se ha encontrado que los óxidos de metales nobles como óxido de iridio ( $\text{IrO}_2$ ) y óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) presentan propiedades electrocatalíticas aceptables para la OER. De forma particular, el  $\text{IrO}_2$  exhibe una alta actividad comparada con respecto a electrodos de Pt metálico, registrando sobrepotenciales menores o cercanos a 100 mV para una densidad de corriente de  $1 \text{ A cm}^{-2}$ . Mientras que el  $\text{RuO}_2$  es un poco más activo para la OER comparado con el  $\text{IrO}_2$ , su inestabilidad térmica limita su tiempo de operación a altas densidades de corriente. <sup>4,5,7</sup>. Las vertientes de las nuevas investigaciones se basan en el estudio de nuevos métodos de síntesis de estos óxidos y en la incorporación de algún tipo de soporte que facilite la transferencia electrónica de dicha reacción <sup>8,9,10</sup>.

Los estudios enfocados a los soportes para electrocatalizadores reconocen que el papel de soporte dentro del ámbito de catálisis a menudo se extiende más allá de proporcionar una superficie física para la dispersión de partículas metálicas de catalizador necesarias para alcanzar altas áreas superficiales. Aunque los materiales carbonosos han sido empleados comúnmente como soportes en las PEMFC, se sabe que el carbón es termodinámicamente inestable a las condiciones de operación de las celdas de combustible y aún más a las condiciones de operación de los electrolizadores tipo PEM. Con el fin de disponer de materiales más estables, algunos materiales cerámicos conductores han sido considerados recientemente como soportes potenciales para diferentes reacciones electroquímicas <sup>11,12</sup>. Los materiales basados en óxidos de titanio han jugado un papel importante en la electroquímica debido a su estabilidad y su relativamente alta conductividad.



En particular la fase de Magnéli del Ebonex ( $\text{Ti}_4\text{O}_7 - \text{Ti}_5\text{O}_9$ ), es considerada como buen soporte <sup>Error! Bookmark not defined.,<sup>13</sup></sup>. En esta investigación se presentan los resultados obtenidos para el estudio cinético de las ORR y OER sobre mezclas de catalizadores de Pt-RuO<sub>2</sub> y Pt-IrO<sub>2</sub> soportados en diferentes soportes de carbón y Ebonex esto con el fin de colaborar al entendimiento del efecto del soporte en la actividad de las mezclas de electrocatalizadores bifuncionales en las reacciones del oxígeno.

## 2.- Condiciones experimentales

### 2.1. Síntesis de óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>, fueron sintetizados a partir de un método coloidal a bajas temperaturas que produce materiales de tamaños nanométricos, el procedimiento de síntesis ha sido reportado previamente <sup>4,5</sup>.

### 2.2. Caracterización Electroquímica

La actividad electrocatalítica de los diferentes electrodos fabricados para la OER fue estudiada por las técnicas de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LV) y electrodo disco rotatorio (RDE) en soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos y doble compartimiento. Un electrodo 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 (NHE)) fue utilizado como referencia, el cual fue colocado en el compartimiento separado y conectado mediante un capilar de Luggin, y como contra electrodo se utilizó una malla de Pt. Un potenciostato/galvanostato (PAR Versastat 3) fue empleado para realizar las mediciones electroquímicas, así como un rotor de precisión (PINE MSR) para controlar las velocidades de rotación del electrodo. Los resultados de corriente reportados en este trabajo fueron normalizados con respecto a la carga de electrocatalizador y respecto al área geométrica del electrodo y los valores de potencial son referidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

### 2.3. Preparación de Electrodos

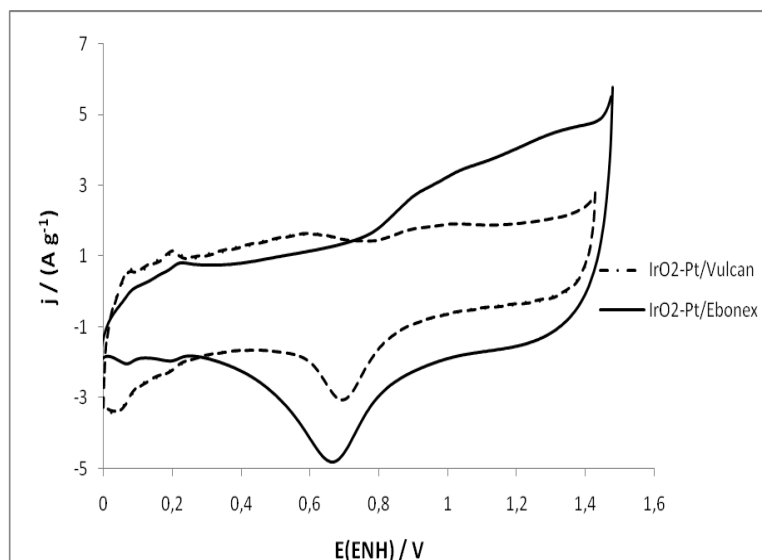
Para el estudio del comportamiento de materiales electrocatalíticos se elaboraron electrodos de IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y Pt comercial gcc (Strem Chem.) soportados en Carbón Vulcan, XC-72 (Cabot), y Ebonex ® (Traversa). Se realizaron diferentes mezclas de electrocatalizadores, soportes y Nafion ® (5 wt. %, Aldrich) y fueron depositadas sobre la superficie de discos de carbón vítreo ( $A = 0.07 \text{ cm}^2$ ) para emplearlos como electrodos de

trabajo en el estudio de la OER y ORR. La carga de electrocatalizador sobre la superficie de los discos de carbón vítreo fue calculada mediante medición de las densidades de las mezclas correspondientes.

### 3.- Resultados y discusión

#### 3.1 Evaluación del soporte mediante CV para la dispersión del material catalítico.

El efecto del soporte en la dispersión de  $\text{IrO}_2$ , fue estudiado por CV. En la Figura 1 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M para los electrodos de mezclas de Pt- $\text{IrO}_2$  soportados en vulcan y Ebonex. La voltamperometría en este caso fue realizada en soluciones electrolíticas saturadas con  $\text{N}_2$ .

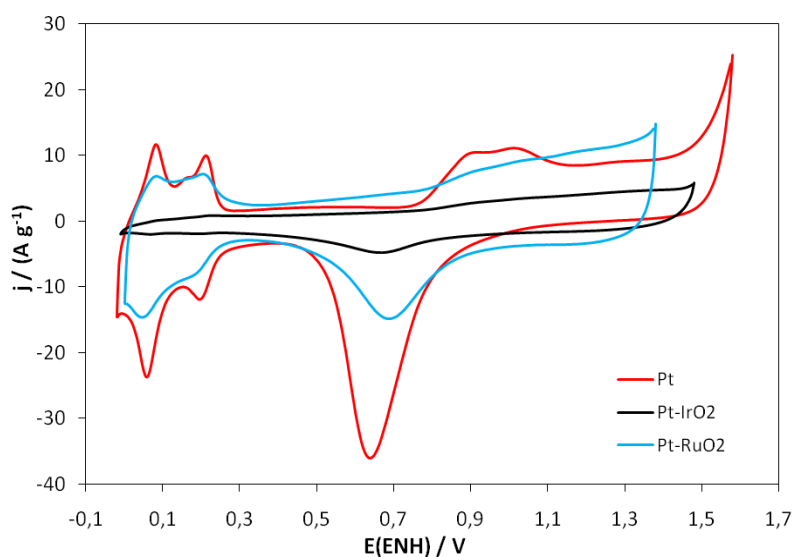


**Figura 1.** Voltamperogramas cíclicos para mezclas de  $\text{IrO}_2$  y Pt gcc soportados en carbón vulcan y Ebonex en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\text{Atm. N}_2$ ;  $T = \text{ambiente}$ .

De entrada, se pueden observar que las reacciones asociadas a la superficie de  $\text{IrO}_2$  y Pt en medio ácido se ven un poco afectadas por el cambio de soporte, aunque permite ver algunos picos voltamperométricos inusuales del material para el caso del carbón vulcan. En el voltamperograma del óxido soportado en vulcan se observa un pico alrededor de 0.6V vs ENH que no es característico del Pt ni de  $\text{IrO}_2$  que podría atribuirse a la formación de quinonas e hidroquinonas en la oxidación del carbón vulcan, mientras que en el voltamperograma del óxido soportado en ebonex se observan sólo los picos característicos del Pt y  $\text{IrO}_2$ . Se

registran también diferentes valores de densidades de corriente ( $j$ ) para cada caso, lo cual podría asociarse a la dispersión del material en los diferentes soportes. En principio el Ebonex es el que registra una mayor distribución del  $\text{IrO}_2\text{-Pt}$  sobre la superficie del electrodo, siendo la menor la que provee el carbón vulcan. Es importante señalar que para cada caso se emplearon las mismas cantidades de material electrocatalítico y soporte. Resultados similares respecto al efecto de dispersión del catalizador sobre Ebonex fueron obtenidos para Pt mezcla  $\text{Pt-RuO}_2$ .

En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para electrocatalizadores Pt,  $\text{Pt-IrO}_2$  y  $\text{Pt-RuO}_2$  soportados sobre Ebonex. Es posible distinguir en el caso del electrodo del Pt, los picos característicos del metal respecto a los procesos de oxidación-reducción de los sitios metálicos en la región de potencial de 0.6-1 V y los procesos relacionados con la adsorción-desorción de hidrógeno en la región cercana a 0 V. Esto significaría que en principio el Ebonex como soporte no tiene un efecto notable en el comportamiento electroquímico del catalizador. En el caso de la mezcla de  $\text{Pt-RuO}_2$  son aún visibles las señales características del Pt, aunque estas sólo son ligeramente visibles en el caso de la mezcla de platino con óxido de Ir.



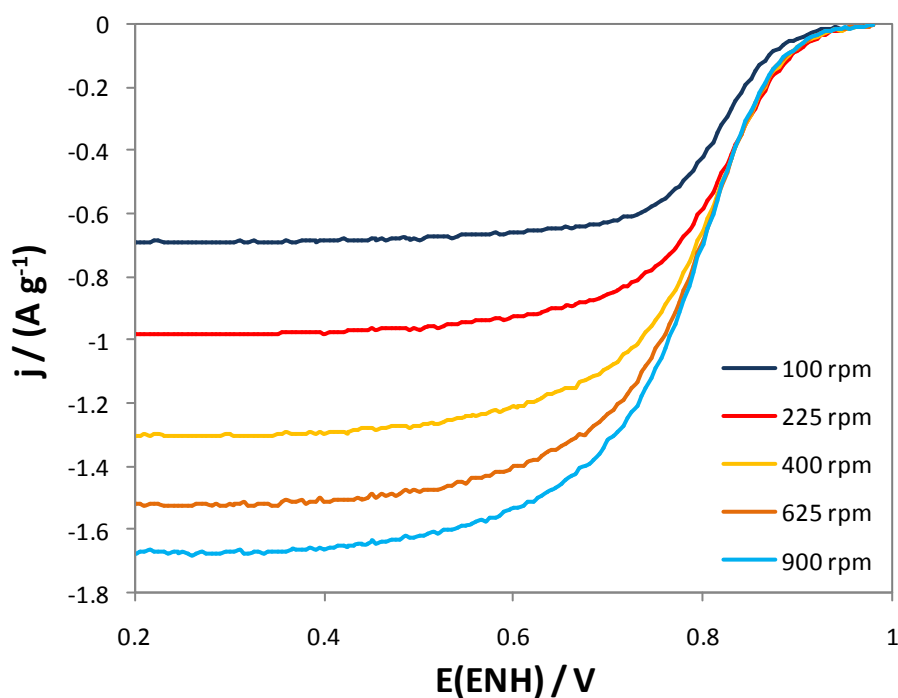
**Figura 2.** Voltamperogramas cíclicos para mezclas de  $\text{IrO}_2\text{-Pt}$ ,  $\text{RuO}_2\text{-Pt}$  y  $\text{Pt gcc}$  soportados en Ebonex en  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ ;  $\text{Atm. N}_2$ ;  $T = \text{ambiente}$ .

También es posible observar en estos voltamperogramas un primer indicador de la actividad de estos materiales respecto a la OER, siendo la mezcla  $\text{Pt-RuO}_2$  sobre la que se presenta primero el inicio de la formación de oxígeno, cerca de 1.3 V y el Pt puro el material que muestra un mayor sobrepotencial para el

inicio de la evolución del gas, aproximadamente a 1.5 V. En el caso de la mezcla Pt-IrO<sub>2</sub> se observa que la evolución de O<sub>2</sub> inicia a un potencial cercano a 1.4 V.

## 3.2 Evaluación del efecto del soporte respecto a la ORR.

El efecto del cambio de soporte respecto a la actividad de los catalizadores bifuncionales sobre la ORR fue estudiado mediante la técnica de electrodo rotatorio. Antes de realizar los experimentos de EDR, las soluciones fueron saturadas con oxígeno durante 20 min. Posteriormente se realizaron barridos lineales de potencial en dirección catódica, desde el Potencial a Circuito abierto, hasta potenciales anteriores a la evolución de hidrógeno. En la Figura 3, se muestran los resultados de los voltamperogramas lineales obtenidos al variar la velocidad de rotación del electrodo, fabricado con una mezcla de Pt-IrO<sub>2</sub> sobre Ebonex.

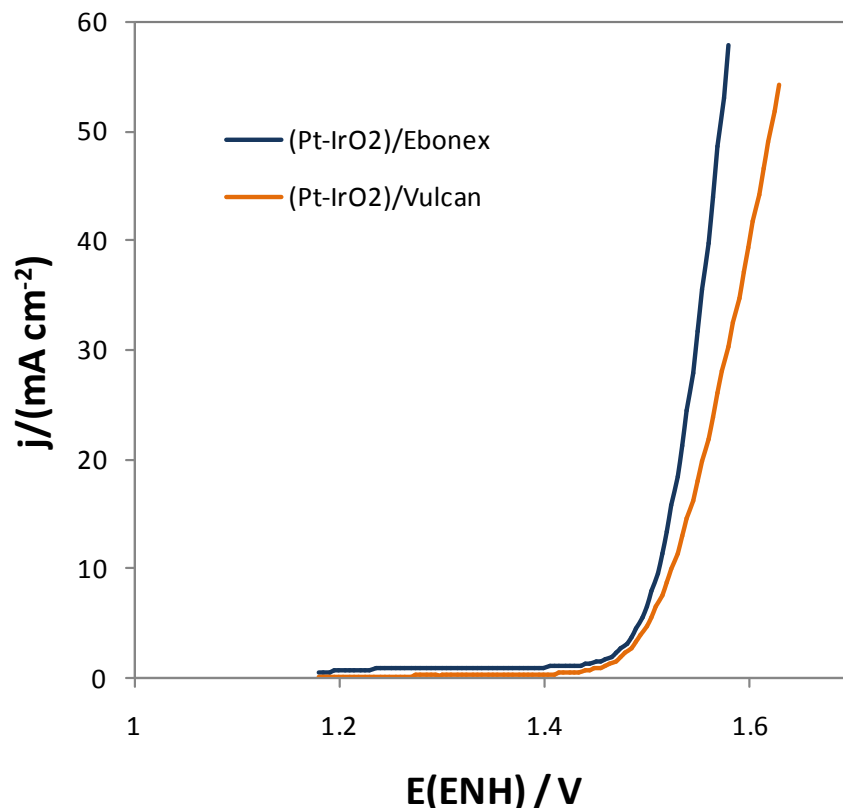


**Figura 3.** Voltamperometrías lineales para la ORR en electrodos de *Pt-IrO<sub>2</sub>*, soportados en Ebonex en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M,  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$  y  $T = \text{ambiente}$ .

El comportamiento observado en la Figura 3 es similar al observado para el Pt sobre Vulcan, presentando un potencial de circuito abierto cercano a 1 V. Existe también una buena definición de las zonas clásicas de EDR respecto al control cinético, mixto y difusional. Estos resultados implican que la presencia del óxido de iridio en la mezcla no afecta el comportamiento del Pt para la ORR. Similarmente, el Ebonex no tendría ningún efecto notorio en el proceso de reducción de oxígeno, lo cual significa que podría emplearse este soporte para la ORR. Un comportamiento similar se observa en el caso de las mezclas catalíticas de Pt-RuO<sub>2</sub>. Actualmente se realizan estudios más completos de la ORR sobre estos materiales para obtener los parámetros cinéticos de la reacción sobre estos catalizadores y soportes y poder realizar una comparación más precisa.

### 3.2 Evaluación del efecto del soporte respecto a la OER.

Para evaluar el efecto del soporte sobre la OER, se realizaron estudios de VL sobre electrodos de Pt-IrO<sub>2</sub> soportados tanto en Ebonex como en Vulcan, en soluciones de electrolito soporte saturado con N<sub>2</sub>. En la Figura 4 se muestran las voltamperometrías lineales correspondientes a la OER para mezclas catalíticas de Pt-IrO<sub>2</sub> en ambos soportes. Se puede observar que la evolución de oxígeno ocurre a un potencial cercano a 1.5 V independientemente del soporte empleado. En principio esto indica que la formación de oxígeno es debida primordialmente al óxido de iridio y que el soporte en principio no tiene efecto en el sobrepotencial necesario para la ocurrencia de la reacción. En principio la presencia del Pt tampoco afecta el proceso de evolución. Por otra parte, sin embargo es posible notar un ligero aumento en la corriente de la OER cuando se emplea Ebonex respecto al Vulcan como soporte, esto podría significar una ventaja al momento de emplear el Ebonex como soporte para catalizadores bifuncionales. En el caso de la mezcla Pt-RuO<sub>2</sub>, es observado un comportamiento similar y aunque la OER presenta un menor sobrepotencial en este material, es sabida la inestabilidad del óxido de rutenio y su posible corrosión a los potenciales anódicos de evolución.

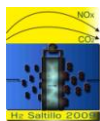


**Figura 5.** Voltamperometrías lineales para la OER en electrodos de  $\text{Pt-IrO}_2$ , soportados en carbón vulcan y Ebonex en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  y  $T = \text{ambiente}$ .

#### 4.- Conclusiones

De acuerdo a los resultados presentados, se puede señalar que el Ebonex es un prometedor soporte para catalizadores bifuncionales destinados a las URFC. Parece ser que el Ebonex no presenta un efecto notable en la ORR permitiendo que el Pt catalice la reacción de manera similar a su desempeño en otros soportes comunmente empleados como el vulcan. El Ebonex también presenta un adecuado medio para la dispersión del catalizador tal como se muestra de los resultados de VC. Finalmente, en la OER, el Ebonex como soporte para mezclas como  $\text{Pt-IrO}_2$  permite obtener corriente un poco mayores que las encontradas al emplear vulcan. Si recordamos que además a los potenciales comunmente usados para la OER ( $>1.4 \text{ V}$ ), el carbón se corroe facilmente, podríamos señalar que el Ebonex significaría un medio adecuado para soportar catalizadores para





las reacciones del oxígeno. Mayores estudios deberán realizarse para aumentar la conductividad eléctrica del Ebonex y disminuir su tamaño de partícula para aumentar sus propiedades de dispersión de electrocatalizadores.

### 5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Zacatecas, Proyecto 81728 por el soporte 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

- 
- <sup>1</sup> B. L. García, R. Fuentes, J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.* 10 (2007) B108
  - <sup>2</sup> J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1432
  - <sup>3</sup> 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. Ed. John Wiley & Sons New York (2003)
  - <sup>4</sup> J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga. *J. Electrochem. Soc.* (2009) Submitted
  - <sup>5</sup> J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga. En proceso
  - <sup>6</sup> J. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources* 177 (2008) 470
  - <sup>7</sup> V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3794
  - <sup>8</sup> K. C. Neyerlin, G. Bugosh, R. Forgie, Z. Liu and Peter Strasser, *J. Electrochem. Soc.* 156 (3) (2009) B363
  - <sup>9</sup> G. Chen, S. R. Bare and T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1092
  - <sup>10</sup> G. Chen, C. C. Waraksa, H. Cho, D. D. Macdonald, T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* 150 (9) (2003), E423
  - <sup>11</sup> A. S. Fialkov, Russian *J. Electrochem.* 36 (2000) 4
  - <sup>12</sup> S. K. Natarajan, J. Hamelin, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3751
  - <sup>13</sup> S. Y. Park, S. I. Mho, E. O. Chi, Y. U. Kwon, H. L. Park, *Thin Solid Films* 258 (1995) 5