

MATERIALES RuPd, RuCo, PdCo y RuPdCo COMO CANDIDATOS A CATALIZADORES CATÓDICOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Fátima Leyva Noyola*, Omar Solorza Feria

Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Superiores del IPN.
Av. Instituto Nacional Politécnico # 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México, DF. CP. 07360

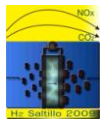
* Tel (55) 5747 3800 ext. 4473, fleyva@cinvestav.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta la actividad catalítica de los materiales RuPd, RuCo, PdCo y RuPdCo para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Estos materiales fueron sintetizados por el método de reducción química, usando NaBH_4 como agente reductor en THF, en condiciones de temperatura y presión ambiental.

La evaluación de la actividad catalítica fue realizada usando Voltamperometría Cíclica (VC) y Electrodo Disco Rotatorio (EDR) en H_2SO_4 0.5 M. Los resultados cinéticos mostraron que la reacción electroquímica procede por la vía de 4 electrones y la etapa determinante es la transferencia del primer electrón.

Los valores de α , i_0 y pendiente de Tafel fueron muy similares para los 4 materiales estudiados, siendo estos de alrededor de 0.4, $5 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ y 60 mV dec^{-1} , respectivamente. Sin embargo, aún cuando estos valores son menores que los reportados para platino nanoestructurado, son mejores que los reportados para otros materiales como el Pd puro, lo cual les permite ser considerados como catalizadores catódicos para una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.



1. Introducción

Tras el impulso que han tenido recientemente las diversas formas alternativas de obtener energía ecológicamente más viable, se ha venido desarrollado en conjunto la tecnología de hidrógeno y celdas de combustible (CC). Las CC aún tienen aspectos por mejorar para su completo desarrollo y así aumentar su comercialización. La meta es alcanzar mejores resultados en la eficiencia de conversión energética y su relación costo-beneficio, por lo que es necesario seguir desarrollando investigación en esta disciplina.

En la tecnología de hidrógeno y CC el catalizador por excelencia es el platino, sin embargo ya se encuentran reportados otros materiales donde el contenido de este y otros metales nobles es mínimo, logrando alcanzar desempeños razonables y estabilidad por tiempos prolongados.

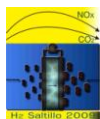
Entre los candidatos a sustituir al platino como material electrocatalítico, figuran diferentes metales de transición,^{1,2,3} entre los cuales podemos citar al Ru, Ag, Au, Fe, Se, W, Os, Cr, Pd, Ir, Ti, Sn, Cu, Mo, Ni y Co entre otros, y algunos de sus compuestos, aleaciones o mezclas.^{4,5,6}

En los últimos años, se han realizado diversos estudios dónde se emplean materiales con Ru-nanoparticulado^{7,8}, Pd-Co^{9,10,11} entre otros. Se ha comprobado que dichos materiales presentan una actividad razonable para catalizar la reacción del oxígeno.

En este trabajo se reporta el estudio de materiales del tipo RuPd, RuCo, PdCo y RuPdCo con respecto a sus propiedades electroquímicas, para verificar si estos materiales pudieran ser considerados candidatos a catalizador catódico en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

En este estudio se realizó la síntesis de los materiales por la vía reducción de cloruros metálicos. Posteriormente, se aplicaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y electrodo disco rotatorio (EDR) para obtener los parámetros cinéticos de la RRO en dichos materiales en medio ácido.

2. Desarrollo Experimental



2.1 Síntesis

Los materiales electrocatalizadores se prepararon por reducción de cloruros metálicos.¹² Para las síntesis se emplearon los siguientes reactivos CoCl_2 (Aldrich), PdCl_2 (Aldrich), RuCl_3 (Aldrich) y NaBH_4 (Aldrich). Como solvente se empleo THF (Aldrich).

La síntesis se procedió con la solvatación de las sales en 100 ml de THF y se redujeron con NaBH_4 agregándolo lentamente, manteniendo agitación a presión y temperatura ambiente. Los productos se lavaron con agua destilada hasta eliminar el cloruro de sodio producido. Se procedió con el filtrado y secado. En la *Tabla 1* se describen las cantidades de precursores empleados en cada material. Así como el rendimiento obtenido.

Tabla 1. Cantidades de precursores empleados en las síntesis y rendimiento.

| <i>Material</i> | RuCl_3 / mM | PdCl_2 / mM | CoCl_2 / mM | NaBH_4 / mM | % Rend. |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|
| <i>RuPd</i> | 0.56 | 0.41 | --- | 2.89 | 60 |
| <i>RuCo</i> | 0.31 | --- | 0.29 | 1.88 | 42 |
| <i>PdCo</i> | --- | 0.99 | 0.93 | 2.91 | 69 |
| <i>RuPd₂Co</i> | 0.42 | 0.42 | 0.17 | 3.57 | 91 |

2.2. Preparación de electrodos

Para la emulsión se mezclaron 1 mg de electrocatalizador al 20 % peso en Carbón Vulcan (Cabot), como conductor eléctrico, 5 μl de Nafion[®] al 5% en etanol (Aldrich) y 40 μl de etanol grado espectroscópico (Merck). La emulsión se homogeneizo en un baño de ultrasonido por 5 min.

La película depositada sobre el electrodo de trabajo, fue preparada por la adición de 3.5 μL de la emulsión en un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 0.36 cm^2 de área geométrica. La cantidad depositada de catalizador fue 0.08 mg cm^{-2} aproximadamente en todos los casos.

2.3. Sistema electroquímico

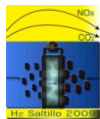
En las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y de Electrodo Disco Rotatorio (EDR), se utilizó la configuración más comúnmente empleada y consiste en una celda electroquímica de dos compartimentos con tres electrodos; el electrodo de referencia, el de trabajo y un contra electrodo, todos inmersos en una solución de H_2SO_4 0.5 M y conectados a un potenciostato (PARSTAT 2273), utilizando como electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ ($E_{\text{SM}}=0.68 \text{ V/ENH}$) y como contra electrodo una malla de platino. Este sistema se muestra en la *Figura 1*.



Figura 1. Sistema electroquímico

El protocolo consistió en burbujear oxígeno durante 20 minutos a la solución electrolítica, para saturar la solución, posteriormente se activó el electrodo de trabajo mediante ciclos de barrido de potencial entre el OCP y 0.0 V/ENH a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . De igual forma se realizaron voltamperometrías lineales de EDR con una velocidad de barrido de potencial de 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación entre 100 y 2500 rpm.

Las curvas corriente-potencial ($I-E$) obtenidas de los experimentos de EDR son una combinación compleja de procesos de transferencia de carga y procesos de transporte de masa. El aumento en los valores de densidad de corriente al aumentar la velocidad de rotación está asociado al aumento de la difusión molecular del oxígeno en la superficie del electrodo, por lo cual la corriente total obtenida es una suma de todos estos procesos y está definida por la $E_c(I)$:



$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_f} \quad \dots Ec. (1)$$

Donde i_f representa la corriente límite de difusión de los reactantes a través de la película de Nafion[®], la cual puede ser despreciada, debido a que la película de Nafion[®] depositada es muy delgada y no presenta una contribución importante en la corriente total. De este modo se tiene la Ec. (2), que permite realizar las correcciones de transporte de masa para obtener los gráficos de Tafel, necesarios para calcular los parámetros electrocinéticos.

$$i_k = \frac{i \cdot i_D}{i_D - i} \quad \dots Ec. (2)$$

3. Resultados y Discusión

La *Figura 2* muestra los voltamogramas cíclicos que se obtuvieron para la reducción de oxígeno en los diferentes materiales sintetizados. Se puede observar que los materiales RuPd₂Co y RuCo no muestran diferencias significativas por contribución del Pd agregado. El PdCo presenta más definidas las zonas de adsorción-desorción de hidrógeno. Así mismo, este material presenta una mejora en la zona de reducción de oxígeno, respecto a los otros materiales catalíticos.

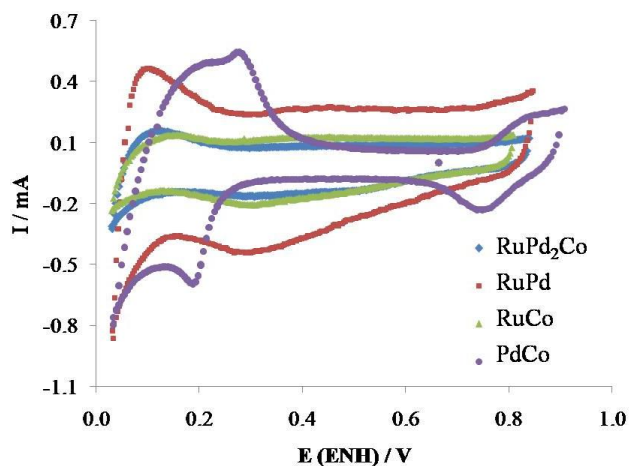


Figura 2. Voltamograma cíclico obtenidos a 100 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.

La *Figura 3* muestra una comparación entre las voltamperotías lineales de los diferentes materiales a 1600 rpm, donde se observa que todos los catalizadores presentan la forma característica de las curvas de EDR. Sin embargo, el PdCo muestra un ligero incremento en la corriente, además es apreciable que el sobrepotencial requerido en este material es menor respecto a los otros catalizadores estudiados.

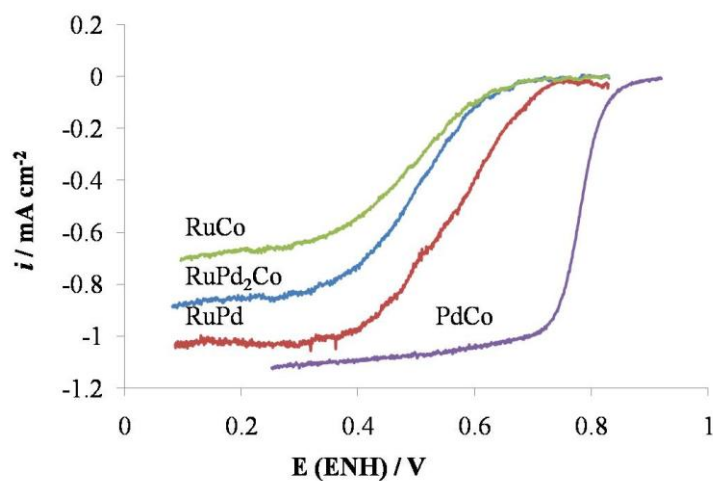


Figura 3. Voltametría lineal en H_2SO_4 0.5 M a 25°C y 1600 rpm. $v=5 \text{ mV s}^{-1}$

En la *Figura 4* se muestran gráficos de Tafel para los diferentes materiales electrocatalizadores. El análisis de los datos aquí presentados manifiesta una menor actividad catalítica de RuPd_2Co , RuPd y RuCo en comparación con la del PdCo , para la misma reacción.

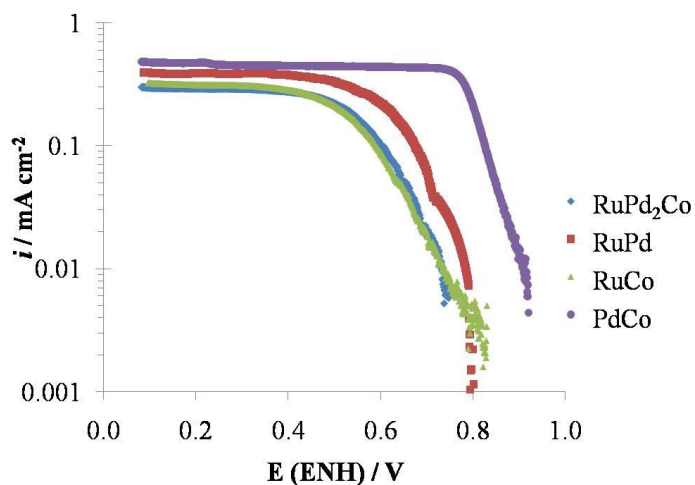
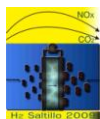


Figura 4. Gráfico de Tafel corregido por transporte de masa.

En la *Tabla 2* se muestran los parámetros cinéticos para la RRO en medio ácido deducidos del comportamiento cinético de las pendientes de Tafel de la *Figura 4*, donde observamos una pendiente de Tafel (b) cercana a los 60 mV dec^{-1} . El coeficiente de transferencia (α) nos indicaría una eficiencia energética cercana al 40% mientras que en la densidad de corriente de intercambio (i_0) no se aprecia un cambio significativo. Tras el análisis de datos no es posible apreciar una tendencia respecto al efecto de la variación de los metales en el electrocatalizador.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la RRO en H_2SO_4 0.5 M

| Material | E_{ca} | $-b / V dec^{-1}$ | α | $i_0 / mA cm^{-2}$ | $E @ 0.1 mA cm^{-2}$ |
|---------------------------|----------|-------------------|----------|--------------------|----------------------|
| RuPd₂Co | 0.850 | 0.057 | 0.45 | 2.09E-06 | 0.655 |
| RuPd | 0.829 | 0.063 | 0.41 | 6.54E-06 | 0.675 |
| RuCo | 0.830 | 0.064 | 0.40 | 5.11E-06 | 0.732 |
| PdCo | 0.920 | 0.057 | 0.45 | 4.24E-06 | 0.827 |

4. Conclusiones

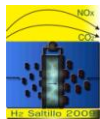
Los materiales sintetizados poseen propiedades catalíticas potenciales para la RRO. Sin embargo, es necesario hacer un estudio más detallado de su comportamiento incluyendo la caracterización fisicoquímica. Para que en un futuro no muy lejano se puedan considerar candidatos a catalizadores catódicos para las celdas de combustible de H_2/O_2 .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT por la beca otorgada y al CINVESTAV por las instalaciones.

6. Referencias

- ¹ L. Demarconnay, C. Countanceau, J. M. Legar; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4513.
- ² C. Medard, M. Lefevre, J. P. Dodelet, F. Jaquen, G. Lindbergh; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3202.
- ³ S. Mohamed, T. Oshaka; *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4255.
- ⁴ J. F. Drillet, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V. M. Schmidt; *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1983.
- ⁵ Y. Lu, R. G. Reddy; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2562.
- ⁶ M. Lefevre, J. P. Dodelet; *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2749.
- ⁷ O. Solorza, S. M. Duron; *Internacional J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 451.
- ⁸ T. Cai, Z. Song, Z. Chang, G. Liu, J. A. Rodriguez, J. Hrbek; *Surface Science* 538 (2003) 76.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁹ W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D. Akins; *Journal of Power Sources* 167 (2007) 243.
- ¹⁰ M. R. Tarasevich, A. E. Chalykh, V. A. Bogdanovskaya, L. N. Kusnetsova, N. A. Kapustina, B. N. Efremov, M. R. Ehrenburg, L. A. Reznikova; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4455.
- ¹¹ W. E. Mustain, J. Prakash; *Journal of Power Sources* 170 (2007) 28.
- ¹² J. J. Salvador, S. Citalan, O. Solorza; *Journal of Power Sources* 172 (2007) 229.