



Pt_xRu_yIr_z COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL PARA LA REACCIÓN REDOX DEL OXÍGENO EN UNA CELDA TIPO PEM

L. Morales¹, A.M. Fernández¹, U. Cano²

¹ Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México. Priv Xochicalco S/N, Temixco, Morelos. 62580, México

² Instituto de Investigaciones Eléctricas, IIE, Calle Reforma 113, Col. Palmira, C.P. 62490 Cuernavaca, Morelos, México

¹Tel: 52 (777) 362-0090 ext. 38009, mail: limos@cie.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del material ternario Pt_xRu_yIr_z, elaborado por la técnica de Reducción Química utilizando al NaBH₄. Se elaboraron dos composiciones atómicas diferentes (Muestra A y B) con el fin de observar el efecto cinético, como lo sugieren las librerías combinatorias. El objetivo principal de esta síntesis es para el estudio de la Reacción Redox del Oxígeno (RRO y REO) y su potencial uso para la construcción de un catalizador bifuncional. Así mismo, se realiza la síntesis de cada uno de los metales por separado empleando la misma técnica, con el propósito de realizar la comparación correspondiente. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X y composición mediante las técnicas de Fluorescencia y Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X. Los Resultados mostraron un desplazamiento en los picos de Difracción de Rayos X para la Muestra A en los correspondientes al Ir y Pt, y desplazamiento para la Muestra B, en los picos de Ru e Ir. Estos cambios sugieren la posible formación de una Solución Sólida por Sustitución. Se realizaron estudios de Voltamperometría Cíclica y Lineal para la Reacción de Reducción y Desprendimiento de Oxígeno por separado. El análisis electroquímico ha mostrado un mejor comportamiento cinético al combinar los tres metales bajo la composición de la muestra B.



1.-INTRODUCCIÓN

La posibilidad de almacenar Hidrógeno y Oxígeno combinada con alta eficiencia de energía de conversión en Celdas de Combustible y Electrolizadores presenta una gran oportunidad para el uso de sistema de Celdas Regenerativas (RFC por sus siglas en inglés) como dispositivo de almacenamiento. Sin embargo los sistemas RFC son complicados y costosos por que el sistema consiste de dos celdas de Membrana de Intercambio Protónico (PEM por sus siglas en inglés): Celda de Combustible y Electrolizador conectadas entre sí. En principio, una Celda de Combustible opera como una batería generando electricidad al combinar Hidrógeno y Oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión, obteniendo como subproducto agua, 100% pura. Un Electrolizador es encargado de producir Hidrógeno mediante la ruptura de la molécula del agua suministrando energía eléctrica. Actualmente se ha propuesto un sistema más compacto que trabaja como Celda y Electrolizador en un solo dispositivo, este sistema es conocido como Celda Regenerativa Unificada (URFC).

La celda URFC tiene la característica de contener los mismos componentes, Ensamble Membrana Electrodo (EME): Membrana de Intercambio Protónico, ánodo y cátodo para poder funcionar como Electrolizador y Celda de Combustible. En ambos dispositivos, tanto las Celdas de Combustible como los Electrolizadores, están formados por electrodos que deben de contener un material electrocatalítico que permita realizar las reacciones correspondientes. Los electrodos pueden elaborarse por un material electrocatalítico, ya sea combinado con otro u otros materiales que tengan las características físicas químicas correspondientes a su funcionamiento.

Una URFC tiene almacenamiento de energía a largo plazo, una densidad de energía de 400-1000Wh/kg, una durabilidad y protección al ambiente en comparación a las baterías convencionales secundarias de 220-250 Wh/kg¹. Los Sistemas de URFCs han sido diseñados y desarrollados para una variedad de aplicaciones, por ejemplo: en aviones recargables de energía solar (SRA, por sus siglas en inglés), vehículos de cero emisión (ZEVs, por sus siglas en inglés), sistemas de almacenamiento de energía híbrido/propulsión para naves espaciales.

Actualmente Proton Energy Systems Inc (por sus siglas en inglés) es la única compañía que ofrece comercialmente sistemas URFC, mientras que United Technologie Hamilton Standard Space y Sea Systems Division sirven principalmente ha aplicaciones aeroespaciales^{2,3}. Otras pequeñas compañías US como Giner



Inc⁴ y Lynntech podrían ser capaces de proporcionar ensambles membrana electrodos apropiados para una URFC⁵.

La aplicación de una URFC resulta técnicamente más ventajosa ya que con su empleo al utilizar un solo dispositivo, se reducen costos, sin embargo hay ciertas dificultades por vencer, como las siguientes:

- La mayor parte del problema se encuentra en la reducción y desprendimiento del Oxígeno. El material electrocatalítico que funge como electrodo no es estable a potenciales anódicos, se corroe.
- El Ensamble Membrana Electrodo debe contener propiedades Hidrofóbicas e Hidrofilicas balanceadas.
- Las proporciones del contenido del material para el electrodo aumentan costos y evita el paso de los gases producidos o consumidos.

La llave para el desarrollo de estos sistemas se encuentra en preparar un material bifuncional estable en el que se lleve a cabo la Reacción Redox del Oxígeno. Algunos estudios han sido enfocados a esta problemática^{6,7}. Se ha encontrado que el uso de materiales basados en metales nobles para la reacción de reducción y desprendimiento de Oxígeno por separado, el segundo está muy poco estudiado. Existen muchas variables que afectan el desarrollo electrocatalítico de una celda tipo PEM, composición, distribución del tamaño de partícula, el soporte, cantidad de material, la degradación, entre otros. Estudios en base al empleo de librerías combinatorias, método que considera permutaciones y combinaciones de metales, ha sido empleado para la obtención adecuada en la composición atómica del material^{8,9,10}. De acuerdo a estas aplicaciones, se presenta en este trabajo la síntesis de un material ternario $Pt_xRu_yIr_z$ con la técnica de reducción química utilizando como agente reductor al $NaBH_4$ a dos diferentes composiciones atómicas, con el objetivo de comparar el efecto electroquímico que tienen en la reacción redox del Oxígeno.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del Catalizador $Pt_xRu_yIr_z$

Para la preparación de los materiales electrocatalíticos se utilizaron sales de metal como el Ácido Hexacloroplatinato IV ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ marca Fluka), Cloruro de Rutenio ($RuCl_3$, marca Aldrich) y Bromuro de Iridio ($IrBr_3$ marca Aldrich). La concentración de cada uno de ellos se varió de tal forma que al final se

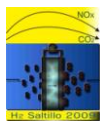


obtuviera 10 mM de los tres metales. Se elaboró un material $Pt_xRu_yIr_z$ con dos diferentes relaciones atómicas: la muestra A, contenida en una proporción mayor de Platino y menor de Iridio, sugerida por el método de librerías combinatorias y la muestra B que está compuesta de una proporción menor de Platino y mayor de Iridio; manteniendo la misma proporción de Rutenio en ambas muestras. Por otra parte se preparó una solución acuosa del 5 % de Boro Hidruro de Sodio ($NaBH_4$, marca Fermont 98%) del cual fue agregada a la disolución de los metales, con la finalidad de reducir a los metales. Obtenido un precipitado, se procedió a filtrar y a lavar con agua desionizada hirviendo. Los polvos fueron secados a $80^\circ C$, durante un tiempo de 30 minutos. Con el objetivo de conocer y referenciar las propiedades de cada uno de los elementos individualmente, se sintetizaron cada uno de ellos bajo la misma técnica descrita anteriormente. Cada sal o combinación de ambas fue diluida en agua desionizada (Milipore $18M\Omega$).

2.2 Caracterización del Catalizador $Pt_xRu_yIr_z$

Los polvos obtenidos en la síntesis mencionada fueron analizados por un Difractómetro Rigaku DMAX-2200 usando un ánodo de $CuK\alpha$ para obtener los difractogramas de los materiales sintetizados. El barrido de 2θ se realizó desde un ángulo de 20° hasta 100° , a una velocidad de $0.08^\circ/\text{min}$, y una resolución angular de 0.04° . Las fases o estructura cristalinas presentes por Difracción de Rayos X se determinaron de acuerdo a los parámetros establecidos por las tarjetas de JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Comité on Powder Diffraction Standards) para cada material. El tamaño de grano promedio presente en las muestras fue estimado mediante los cálculos que realiza el software denominado Jade 6.5, el cual se encuentra disponible en el equipo.

Los polvos resultantes de la síntesis del material ternario en sus dos composiciones, fue sometido a una emisión de Rayos X secundarios (Fluorescencia). La energía y la intensidad de esta emisión conducen a la determinación del espesor y del porcentaje de los elementos de cada material. Para ello se ocupó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (FRXWD) Secuencial marca PHILIPS MAGIX PRO operando a una potencia máxima de 4kW con un ánodo de Rodio. Para la preparación de la muestra se sometió los polvos a un prensado con una mezcla de Tetraborato y Cera para la formación de una pastilla de 37mm de espesor con Ácido Bórico. Se utilizó el software Super Q (integrado al equipo de FRX) para el análisis cualitativo y cuantitativo de los polvos sintetizados. Se prepararon estándares con los metales de Ir, Pt y Ru para su comparación.



El análisis de la morfología de los polvos se llevó a cabo con un Microscopio modelo JEOL JSM5335 Scanning Electron, con filamento de W. Las muestras fueron fijadas con una cinta de Carbón sobre un porta muestra de aluminio. La composición elemental de los polvos electrocatalíticos se obtuvo de manera cuantitativa y fue determinada por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) Noram Voyager II Equipment.

2.3 Evaluación Electroquímica para la Reacción Redox del Oxígeno

Los cinco materiales preparados (Pt, Ru, Ir, A y B) se caracterizaron electroquímicamente con las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría Lineal. Para ello se utilizó un Potenciostato/Galvanostato 263A, marca EG&G, conectado a una PC, la cual opera dicho equipo con un software denominado Corrware (Scriber, Assoc). Se instaló un sistema electroquímico, conformado de una celda de vidrio convencional de tres electrodos utilizando como electrodo auxiliar una malla de Platino, electrodo de trabajo al Carbón Vítreo y como electrodo de referencia al Cloruro de Plata (AgCl/NaCl sat). Se llevó a cabo el experimento electroquímico a temperatura ambiente, empleando como electrolito 0.5M de H_2SO_4 .

El electrodo a caracterizar, se elaboró depositando sobre la superficie del Carbón Vítreo (0.38 cm^2) una suspensión del material electrocatalítico. Ésta se preparó mezclando Alcohol Propanol y 8 μl de Nafion (5% Aldrich) por cada mg. del material catalizador, homogeneizándolo durante 30 min en un baño ultrasónico. Se tomó 5 μl de la suspensión preparada, conteniendo 0.02 mg de catalizador y del cual fue depositado sobre la superficie del Carbón Vítreo con una micropipeta y dispersado con el método de Spin Coating.

A cada material se le realizó una prueba de Voltamperometría Cíclica, empleando un intervalo de potencial desde 0 V hasta 0.2 V, llegando a 1.2 V vs. ENH, a un barrido de 50mV/seg. Antes de cada medición se introdujo un flujo de N_2 durante 20 min, con el objetivo de eliminar el Oxígeno contenido en la media celda. De ahí, conociendo el comportamiento de cada material en potenciales anódicos y catódicos, se procedió a realizar Voltamperometrías lineales a 5mV/seg. La solución es expuesta a O_2 durante la medición a potenciales catódicos y N_2 en potenciales anódicos. Para poder observar con más detalle el desprendimiento de Oxígeno (1.23 V vs ENH) se aplicaron potenciales muy anódicos hasta poder ver el máximo decaimiento del material (corrosión – oxidación). Para la evaluación del material en la reducción del Oxígeno en condiciones reductoras se preparó un nuevo electrodo de trabajo.

3.- RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestra el Difractograma del material ternario en las dos composiciones propuestas, denominadas como A y B. Se observa las fases para el Iridio [JCPDS 05-0598] y del Platino [JCPDS 04-0802] desplazadas el primero a la derecha y el segundo a la izquierda respectivamente, que corresponde a la composición A. Cambiando la composición, muestra B, se identifican sólo tres picos de difracción desplazados a la izquierda del Ir y a la derecha al Rutenio [JCPDS 06-0663]. Como se resume, al cambiar la composición atómica de A a B se encuentra que los picos de Difracción de Rayos X para el Rutenio no aparecen en la muestra A, y los de Platino en la muestra B.

Como se sabe una Solución Sólida por Sustitución puede formarse por el desplazamiento de un átomo por otro con tamaños de radio muy similares. En este caso el desplazamiento que sufre el material ternario con respecto a las fases establecidas, es por la sustitución de un átomo de un metal por otro, ó debido a la introducción de un átomo dentro de la red cristalina. Un estudio de Soluciones Sólidas por Sustitución están sujetas a las reglas de Hume Rothery¹¹, de las cuales el material ternario cumple las condiciones establecidas para que sea una Solución Sólida por Sustitución. El tamaño de grano calculado es de 9 nm y 3 nm para la muestra A y B, respectivamente.

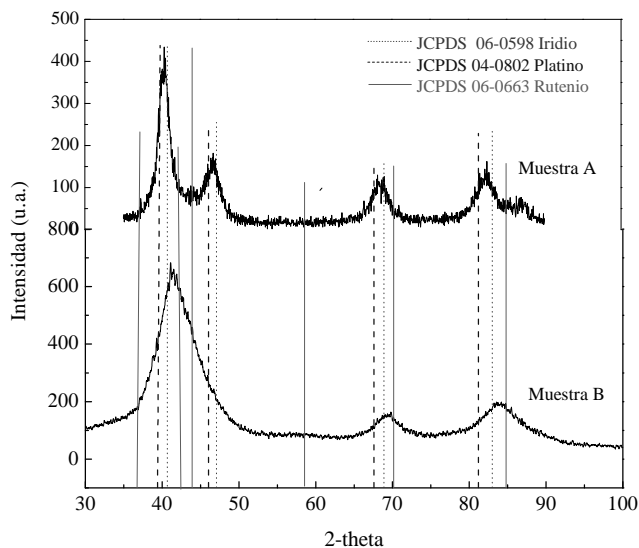


Figura 1.- Difractograma del material $Pt_xRu_yIr_z$ variando la composición atómica. La muestra A contenida en una proporción mayor de Platino y menor de Iridio, y la muestra B, menor de Platino y mayor de Iridio

Los resultados obtenidos por FRX se muestran en la Tabla I. A partir de ellos se confirma que la síntesis del material ternario en las dos diferentes relaciones, está contenida de los tres metales. La muestra A en una proporción menor del Iridio y mayor entre el Platino y Rutenio, caso contrario para la muestra B, dónde hay una proporción mayor de Iridio como se esperaba.

Tabla I. Resultados obtenidos del análisis cuantitativo de FRX

Elemento	Muestra A		Muestra B	
	% Peso	% atómico	% Peso	% atómico
Pt	36	39.54	14	13.36
Ru	43	40.9	20	20.7
Ir	21	19.48	66	65.8

La Microestructura del material ternario es mostrada en la Figura 2. De acuerdo a las Micrografías obtenidas, la muestra A, está conformado por dos aglomerados totalmente diferentes. En la muestra B se visualiza un sólo grupo de partículas, y se considera que en ésta última sólo existe una fase.

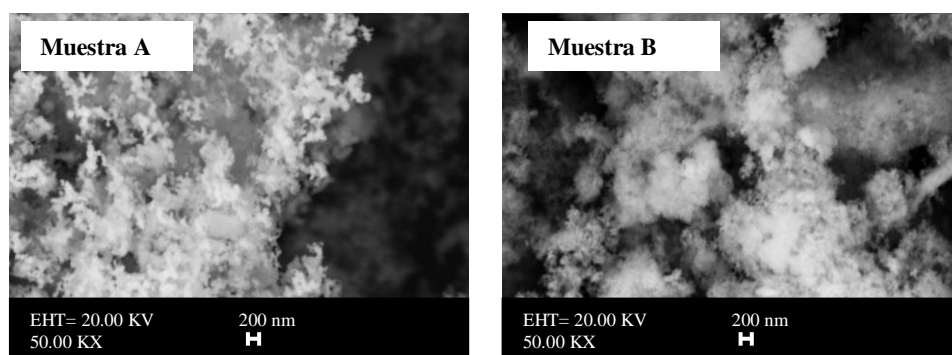


Figura 2.- Micrografías del material ternario en sus dos composiciones, 50,000 KX. La muestra A contenida en una proporción mayor de Platino y menor de Iridio, y la muestra B, menor de Platino y mayor de Iridio

Las proporciones encontradas por el análisis en EDS (Tabla II) en un análisis general, confirma una composición cercana a la propuesta.

Tabla II. Composición Química del material ternario obtenida del EDS.

	Muestra B		Muestra A	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Ru	29,82	44,76	27.745	41.9775
Ir	56,64	44,71	21.5725	16.6875
Pt	13,54	10,53	50.685	41.335

En la Figura 3, se muestra los Voltamperogramas obtenidos para el Platino, Iridio, Rutenio, muestra A y B. En el Voltamperograma de Platino, se observa la desorción de H_2 que ocurre en un rango de potencial de 0 a 0.2 V, de ahí a 0.3 a 0.7 V, no existe un cambio. Aplicando un potencial mayor a 1V se visualiza el inicio de un incremento del potencial, indicando la presencia de la reacción de $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$. Por el contrario, la parte catódica entre 0.9 a 0.5 V se observa una curva que es atribuida a la reducción del Oxígeno producido. En el Voltamperograma de Iridio se observa una curva de 0.7 a 1.1 V, esto podría ser atribuido a la pasivación del metal. El Rutenio, bajo las mismas condiciones, al aplicar un potencial más allá de 0.8 V se identifica un pequeño cambio en la densidad de corriente, dónde posiblemente se esté produciendo el $Ru(OH)_3$ ó $RuO_2 \cdot H_2O$ ¹². En teoría, aplicando un potencial mayor de 1.23 V vs ENH, a cada uno de éstos tres metales, se visualizaría un desprendimiento de Oxígeno, es decir, surgiría un incremento muy pronunciado al estar cerca de éste potencial, sin embargo se requiere aplicar potenciales más anódicos para presenciar dicho incremento.

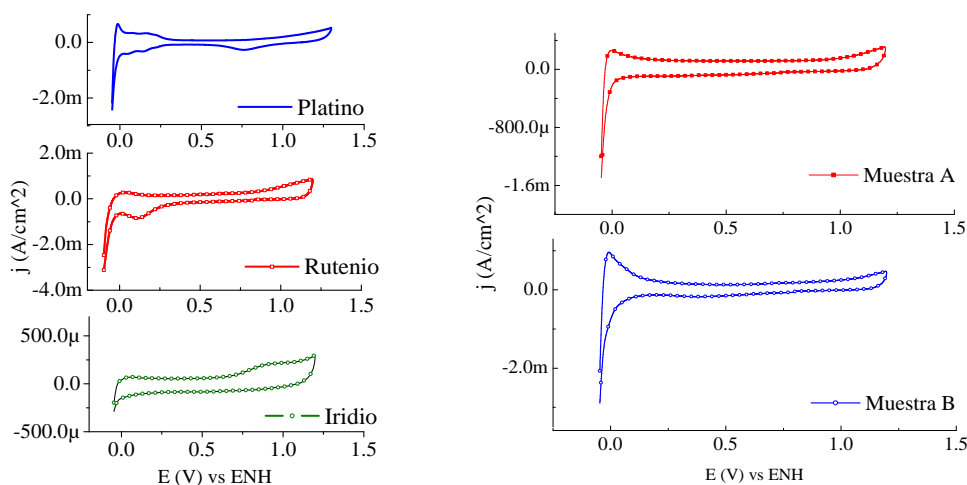


Figura 3.- Voltamperogramas Cíclicos del material Platino, Rutenio, Iridio y PtxRuyIr_z sintetizados por Reducción Química.

Con la unión de los tres metales (Pt, Ru e Ir), obtenemos las muestras A y B. El comportamiento a éstos potenciales es muy similar. Por otro lado, al aplicar un potencial menor a 1.2 V, para el Iridio se observa su pasivación, ya que hay un cambio en la densidad de corriente bajo estos potenciales. En la parte catódica del material ternario, no se observa la reducción del Oxígeno, como es el caso del Platino a (0.9 a 0.5 V), sin embargo esto es debido a que aún no inicia un desprendimiento de Oxígeno, por tanto no se tiene especie que reducir. En la unión de éstos tres metales no se presentan estas características de cada metal individualmente.

En la Figuras 4 (a) (b) y (c), se muestra las Voltamperometría Líneales obtenidas del Platino, Rutenio e Iridio, respectivamente, al aumentar el potencial. Se esperaría que las densidades de corriente aumenten conforme se aumenta el potencial hasta un punto límite, sin embargo va disminuyendo, esto es atribuido a la presencia de especies intermedias en el mecanismo de reacción en el electrodo, las cuales provocan la pasivación ó corrosión del metal. El Platino y el Rutenio son los menos estables a potenciales anódicos en comparación del Iridio, como es de esperarse; sin embargo el Rutenio presenta un intercambio de corriente a un potencial menor que los otros dos metales.

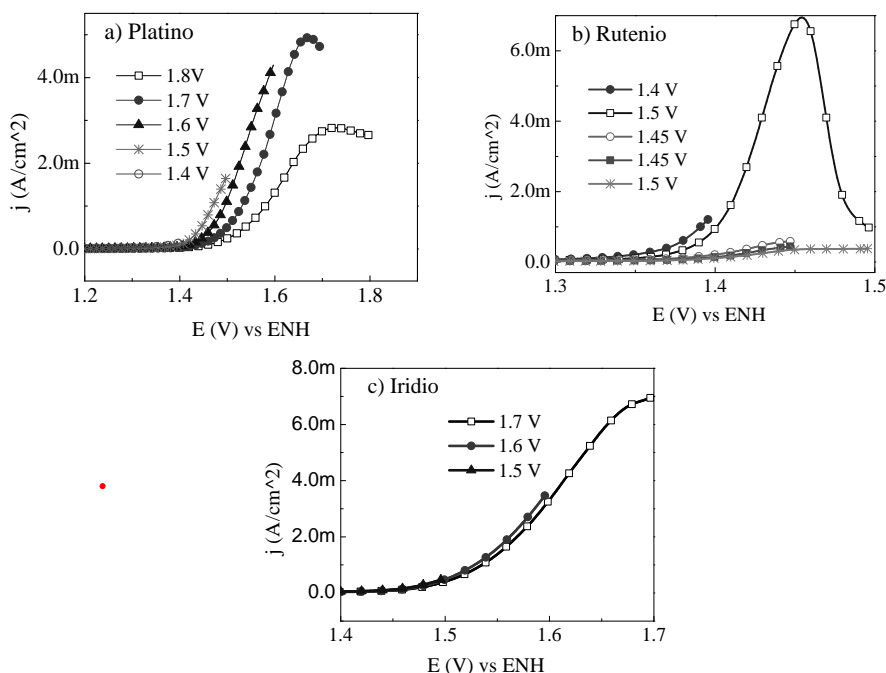


Figura 4. Voltamperogramas Lineales a potenciales anódicos para el desprendimiento de Oxígeno de los materiales Platino, Rutenio e Iridio sintetizados por reducción química

En la Figura 5(d) y (e) se muestra al material ternario en sus dos composiciones. Ambas, mantienen un incremento en la densidad de corriente antes de 1.5 V, dónde inicia el desprendimiento de Oxígeno en este material. La muestra A, presenta menos estabilidad en comparación con la muestra B, dónde ésta última mantiene una proporción mayoritaria de Iridio y menor de Platino y se obtienen densidades de corriente mucho más altas.

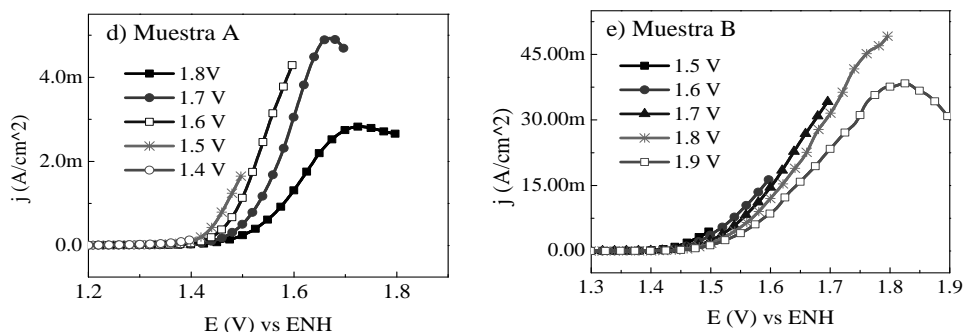


Figura 5. Voltamperogramas Lineales a potenciales anódicos para el desprendimiento de Oxígeno del material ternario.

En la Tabla III, se muestra el resultado obtenido del cálculo de la pendiente de Tafel ($\log i$ vs E), así como la densidad de corriente de intercambio obtenido de la zona de control mixto de la voltamperometría lineal para cada muestra. Se tiene reporte¹³ que una pendiente más pequeña es la más adecuada, significando menor resistencia para que surja un intercambio de corriente que lleve a cabo las reacciones. La muestra B presentó un mejor desempeño bajo estas condiciones.

Tabla III. Parámetros cinéticos para el desprendimiento de Oxígeno en 0.5 de H_2SO_4 a temperatura ambiente

Catalizador	Ba (mV/dec ⁻¹)	Io (Amp/cm ²)	Eo (Volts) vs ENH
Muestra B	55.264	7.5657E-12	0.99374
Muestra A	68.69	1.3375E-12	0.886
Ru	46.12	9.1694E-19	0.707
Ir	87.265	0.0004525	1.4959
Pt	116.44	2.8009E-9	0.87848

En la Figura 6 se muestra la comparación de los materiales anteriores ($\log j$ vs E) pero ahora para la Reducción del Oxígeno. El Platino sigue siendo el más adecuado para RRO, sin embargo, no lo es para el desprendimiento del mismo. Una de las características para un buen catalizador para la Reducción del Oxígeno es que su potencial de equilibrio debe de ser cercano a 1.23 V ENH. En la tabla IV se muestra los parámetros cinéticos obtenidos de graficar $\log i$ vs V de la zona mixta de la Voltamperometría Lineal.

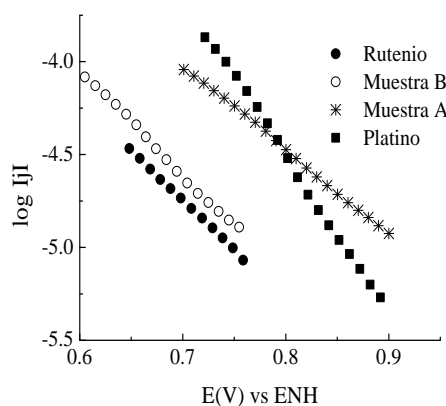


Figura 6. Voltamperogramas lineales ($\log j$ vs E) a potenciales catódicos para la RRO de las 5 muestras preparadas con la técnica de reducción química.

De acuerdo al gráfico y al cálculo de las pendientes de Tafel, el Platino y la muestra A tienen un potencial de equilibrio cercano a 1V para la reacción de Reducción, sin embargo la muestra B, a comparación de la A, se obtuvo una pendiente menor con densidades de intercambio más altas. Se considera por tanto la Muestra B, como un buen candidato para ser empleado como catalizador para la reacción Redox del Oxígeno.

Tabla IV. Parámetros cinéticos para la RRO en 0.5 de H_2SO_4 a temperatura ambiente

Catalizador	Bc (mV/dec ⁻¹)	Io (Amp/cm ²)	Eo (Volts) vs ENH
Muestra B	-179.28	2.4558E-6	0.87997
Ru	-185.17	6.0485E-6	0.7876
Muestra A	-221.55	1.7033E-6	0.8589
Pt	-117.15	2.08E-6	0.97571



4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación de un material ternario PtxRuyIrz con dos diferentes relaciones para la Reacción Redox del Oxígeno en H_2SO_4 a 0.5 M. Así mismo, se realizó la síntesis de cada uno de los metales por separado empleando la misma técnica, con el propósito de realizar la comparación correspondiente. De acuerdo al análisis electroquímico la unión de estos tres metales mejora el comportamiento catalítico. Con base en el cálculo de la pendiente de Tafel y densidad de corriente de intercambio obtenidas, la muestra B funge como un buen candidato para ser empleado como material bifuncional, en la reacción Redox del Oxígeno.

5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al M.C. Omar Novelo del IIM-UNAM por las mediciones en SEM, a la M. C. María Luisa García por DRX a M.C. Patricia Altuzar por FRX del CIE-UNAM y al proyecto PAPIIT-IN109609 por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6.- REFERENCIAS

- ¹ Ludwig Jörissen, *J. Power Sources* 155 (2006) 23-32
- ² Fred Mitlitsky, Blake Myers and Andrew H. Weisberg (Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA), and Trent M. Molter and William F. Smith (Proton Energy Systems Inc, Connecticut, USA). *Fuel Cells Bulletin* No.11
- ³ F. Mitlitsky, B. Myers, A.H. Weisberg, A. Leonida: “*Applications and development of high pressure PEM Systems*”. Portable fuel Cells conference, Luzern, Switzerland, 21-24 june 1999.
- ⁴ O.J. Murphy: “*Internally humidified lightweight regenerative proton exchange membrane fuel cell*”. Contract NAS3-27213, for NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, july 1994.
- ⁵ L. Swette, J.A. Kosek, et. al.: “*Development of single-unit acid and alkaline regenerative solid ionomer fuel cells*”. Proceedings of 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), August 1993, Vol.1, pp.1227-1232
- ⁶ J. Pettersson, et al., *J. Power Sources* 157 (2006) 28-34
- ⁷ Ludwig Jörissen, *J. Power Sources* 155 (2006) 23-32
- ⁸ Guoying Chen, et. al., *Catalysis Today* 67 (2001) 341-355
- ⁹ James S. Cooper, et.al., *J. Applied Surface Science* 254 (2007) 662-668
- ¹⁰ Erik Reddington, et. al., *Science* vol, 5370 (1998) 1735-1737



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

-
- ¹¹ Donald R., *Ciencia e ingeniería de los Materiales* 3^a edición. p.p 228-233
¹² Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria: In Aqueous Solutions*