



ELECTROCATALIZADORES DE Pt, PtCo Y PtNi PREPARADOS POR ALEADO MECÁNICO PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ALCALINO.

M.A. García-Contreras¹, S.M. Fernández-Valverde¹, J.R. Vargas-García²

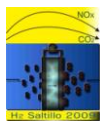
¹Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac; C.P. 52750, Edo. Méx., México.

²Departamento de Ing. Metalúrgica, ESIQIE-IPN, C.P. 07300, México D.F.
Tel. 53297200 Ext. 2280; Fax 53297301; miguel.garcia@inin.gob.mx

RESUMEN

Se prepararon electrocatalizadores de Pt, PtCo y PtNi por aleado mecánico y se investigó su actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en KOH 0.5 M utilizando las técnicas de Voltametría cíclica y Electrodo de Disco Rotatorio. Los electrocatalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, Microscopía electrónica de Barrido, de Transmisión y análisis químico por dispersión de rayos X. La caracterización física indicó que todos los electrocatalizadores son aleaciones formadas de partículas aglomeradas, compuestas de nanocristales. El análisis químico mostró la presencia de hierro en las aleaciones. Para la evaluación electrocatalítica se obtuvieron curvas de polarización, gráficas de Koutecky-Levich y de Tafel para determinar los parámetros cinéticos de los electrocatalizadores en estudio. En las mismas condiciones experimentales, el PtCo presentó el mejor desempeño electrocatalítico con la densidad de corriente de intercambio más alta.

Palabras Clave: Electrocatalizadores; reacción de reducción de oxígeno; aleado mecánico; materiales nanoestructurados



1.- Introducción

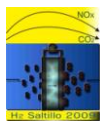
Una celda de combustible es un dispositivo que convierte directamente la energía química de un combustible en electricidad. En una celda de combustible la energía química se provee por un combustible y un oxidante almacenados fuera de la celda, en la cual se realizan las reacciones electroquímicas. Las celdas de combustible de baja temperatura requieren electrocatalizadores para acelerar las reacciones catódica y anódica, reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno, respectivamente. En una celda de combustible, la reacción catódica, reducción de oxígeno (RRO), es de máxima importancia por el consumo energético que involucra, del orden de 4 veces la reacción anódica, oxidación de hidrógeno. La cinética lenta de la RRO es un parámetro fundamental en el funcionamiento de las celdas de combustible. Las celdas de combustible trabajan con alta eficiencia y con niveles de emisión de contaminantes, muy por debajo de las normas más estrictas ¹. Actualmente, el platino es el metal líder como electrocatalizador para la RRO, pero debido a su elevado costo y relativa poca abundancia se han realizado grandes esfuerzos en las últimas décadas para sustituirlo tanto como sea posible y se ha propuesto una variedad de electrocatalizadores, los cuales se han probado con resultados relativamente alentadores e incluyen calcogenuros, macrociclos, complejos, bimetálicos (2 metales sobre un mismo soporte pero sin formar aleación), aleaciones ordenadas (compuesto intermetálico), aleaciones desordenadas (soluciones sólidas) y otros. El cobalto y el níquel tienen propiedades catalíticas interesantes debido a sus vacancias en el orbital 5d y se han utilizado varios de sus compuestos en aplicaciones electroquímicas ²⁻⁵ y para la RRO en medio ácido ⁶⁻⁸ o en medio alcalino ⁹⁻¹¹. La cantidad de métodos de preparación de los electrocatalizadores para la RRO es considerable y diversa. Se han ensayado procesos tales como: impregnación, precipitación, reducción, deposición, descomposición, disolución, formación de complejos, adsorción, sinterización, fusión, electrodeposición, sputtering, tratamiento térmico, aleado mecánico o molienda de alta energía, depósito químico en fase vapor (térmico o con plasma) y otros.

El Aleado mecánico (AM) es un proceso de mezclado y molienda de partículas de polvos (diferentes metales o aleaciones, compuestos) a temperatura ambiente, que origina transferencia de material, generándose una aleación homogénea y consiste en soldar, fracturar y re-soldar hasta obtener fases en equilibrio o fuera de éste ¹²⁻¹⁴, se han reportado varios electrocatalizadores preparados por este proceso ¹⁵⁻¹⁷.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad para la RRO en medio alcalino de electrocatalizadores de Pt, Co, y Ni, preparados por aleado mecánico.

2.- Condiciones experimentales

Para realizar el AM se utilizaron polvos metálicos, Pt < 0.5 μm , 99.9% (Aldrich), Co 1 μm > 99% (Merck) y Ni 10 μm > 99% (Merck). Los polvos metálicos, junto con bolas de acero de 6.3 mm de diámetro se



colocaron en un vial de acero para realizar AM en un molino de alta energía SPEX 8000. La relación peso de bolas a peso de polvos fue 10:1. Los polvos metálicos se colocaron en los viales de acero dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón y se agregó 1 ml de metanol como agente de control de proceso, el vial de acero se selló herméticamente con un anillo tipo O de vitón. Se realizó AM por 20 horas en todos los casos. Las composiciones iniciales en peso de los polvos metálicos en cada vial fueron: Pt 100 %, PtCo 70-30 %, PtNi 70-30 %. Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y recirculación.

Los electrocatalizadores preparados por AM se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D-5000 equipado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$. El tamaño de partícula se calculó con el ancho del pico a media altura de acuerdo al procedimiento descrito por Cullity¹⁸. La morfología superficial se observó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6300, habilitado para realizar análisis químico elemental por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), para determinar la composición de los electrocatalizadores. Para reforzar el cálculo del tamaño de partícula, tener una visión más profunda de la morfología y verificar la cristalinidad de los electrocatalizadores sintetizados, se obtuvieron micrografías con un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL JEM 2000 FXII.

Los polvos procesados por AM fueron soportados en pastas de grafito y Vulcan XC-72 (Cabot) para preparar los electrodos de trabajo. Se utilizaron cilindros de teflón con un barreno concéntrico como soportes para los electrodos de trabajo. La parte media baja de la cavidad de los cilindros de teflón se rellenó con pasta de grafito y la mitad superior de la cavidad se rellenó con pasta de Vulcan.

Se utilizó una celda electroquímica típica de 3 electrodos a temperatura constante, con baño termostatzado. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Hg/HgO (0.194 V vs. ENH); una malla de Pt se utilizó como contra electrodo. Los experimentos electroquímicos se realizaron en solución de KOH 0.5 M utilizada como electrolito. Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue desoxigenado burbujeando N_2 durante 30 min. Se realizó voltametría cíclica para activar los sitios catalíticos de los electrodos a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} hasta que los voltamogramas ya no mostraron cambios. Antes de los experimentos para la RRO, se burbujeó O_2 para saturar el electrolito. Se realizó voltametría lineal con el electrodo de disco rotatorio (EDR) para evaluar la actividad electrocatalítica para la RRO. Las densidades de corriente se normalizaron al área geométrica superficial de los electrodos de trabajo. Un potenciostato / galvanostato EG&G Modelo 273A y una unidad de control de velocidad de rotación (EG&G Modelo 636), se emplearon para realizar los experimentos electroquímicos.

3.- Resultados y discusión

La figura 1 presenta los difractogramas de polvos de Ni, PtNi y Pt después de 20 h de AM. El difractograma de la solución sólida de PtNi 20 h exhibe una estructura fcc con posiciones de las reflexiones ubicadas entre las de Pt 20h y Ni 20 h, aunque se han reportado 3 fases termodinámicamente estables Pt_3Ni , PtNi y PtNi_3 ¹⁹ (tarjetas Powder Diffraction File no disponibles). Este comportamiento del Pt y el Ni para formar soluciones sólidas coincide con lo reportado por Toda et. al.²⁰, quienes reportaron haber obtenido soluciones sólidas de Pt y Ni ($\text{Pt}_{100-x}\text{Ni}_x$) por sputtering. Las reflexiones de los 3 difractogramas se observan ensanchadas, este efecto se atribuye a la reducción del tamaño de cristalito y acumulación de esfuerzos en la matriz del metal, los cuales surgen por el apilamiento de fallas y concentración de defectos²¹.

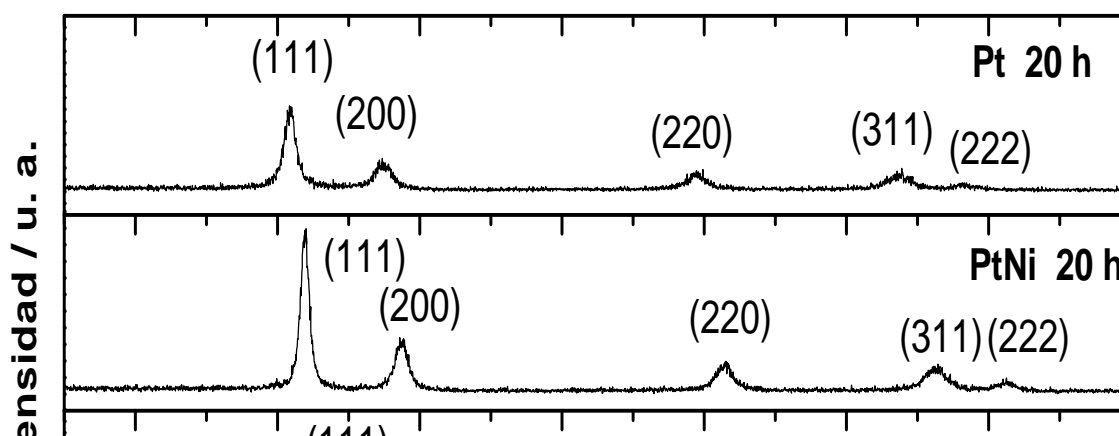


Figura 1. Difractogramas de Ni, PtNi y Pt con 20 h de AM en el SPEX 8000.

Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de partícula para los electrocatalizadores preparados en esta investigación, obteniéndose valores en el intervalo de 10-30 nm.

También se realizó análisis químico por EDS. La figura 2 presenta el espectro EDS para la aleación PtCo 70-30%, después de 20 horas de AM., pueden observarse adicionalmente picos de hierro debido a la contaminación con este elemento debido al desprendimiento del mismo de las bolas de acero y de los contenedores por las colisiones, propias del proceso de AM.

La tabla 1 presenta la composición determinada por análisis químico EDS de los electrocatalizadores preparados por AM en este estudio.

Tabla 1. Composición de electrocatalizadores preparados por AM determinada por EDS después de 20 h de molienda

Electrocatalizador	C o m p o s i c i ó n / % peso				
	Co	Ni	Pt	O	Fe
Pt			99.1		0.9
PtCo 70-30%	28.39		68.5		3.11
PtNi 70-30%		27.87	68.28	0.92	2.93

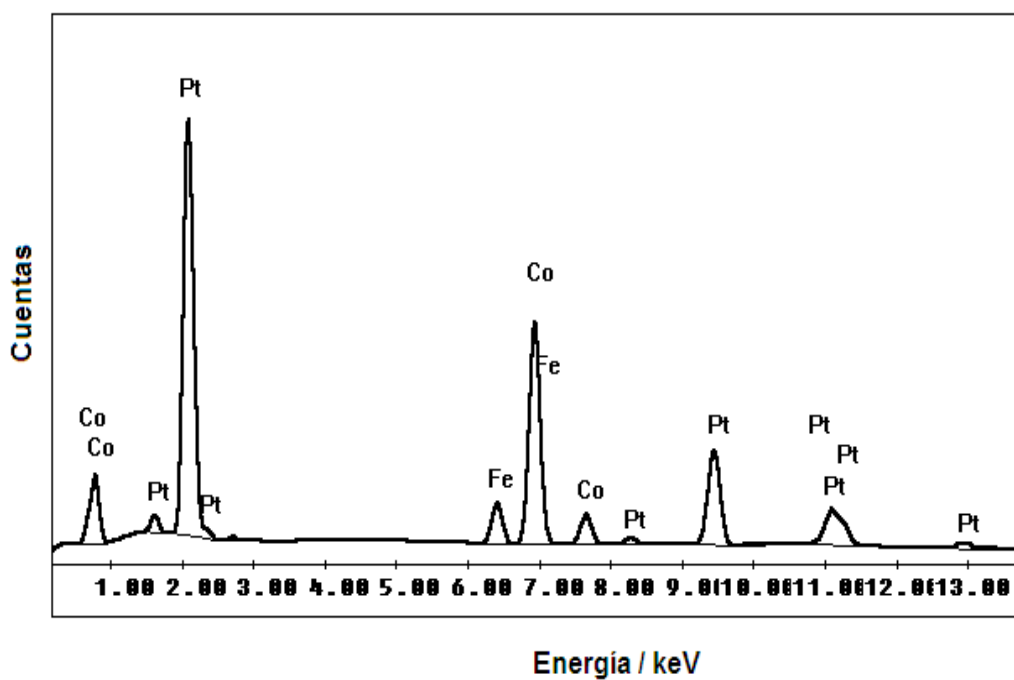


Figura 2. Espectro EDS de PtCo 70-30% con 20 h de AM.

La figura 3 presenta la imagen obtenida en MET de la aleación PtCo después de 20 horas de AM. En esta imagen pueden observarse aglomerados de tamaños entre 70 y 300 nm. La escala en la imagen permite visualizar el carácter nanométrico de las partículas que conforman esos aglomerados. En el recuadro de la figura 3 se presenta el patrón de difracción que muestra anillos concéntricos continuos, indicando que la aleación es también policristalina.

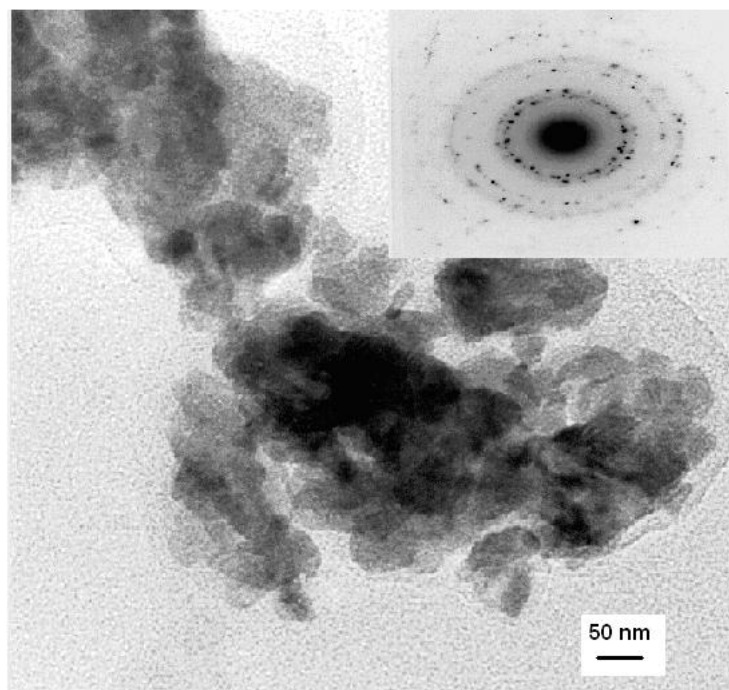


Figura 3. Imagen obtenida por MET de la aleación PtCo después de 20 h de AM.

Para realizar la evaluación electrocatalítica se prepararon voltamogramas cíclicos, voltamogramas lineales, gráficas de Koutecky-Levich, gráficas de orden de reacción y curvas de Tafel para cada uno de los electrocatalizadores sintetizados. La figura 4 presenta las curvas de polarización para la RRO sobre el electrodo de PtNi 20 h en KOH 0.5 M. El potencial de circuito abierto es 0.255 V ENH, con un sobre potencial respecto al potencial reversible de 0.146 V. En las curvas de polarización de la figura 4 se distinguen solamente dos zonas de respuesta en corriente, una a bajos sobrepotenciales entre 0.2 y -0.15 V / ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante del proceso global. A potenciales más

catódicos, el efecto de transporte de masa es cada vez más importante y se observa un control mixto, manteniéndose hasta el final de las curvas.

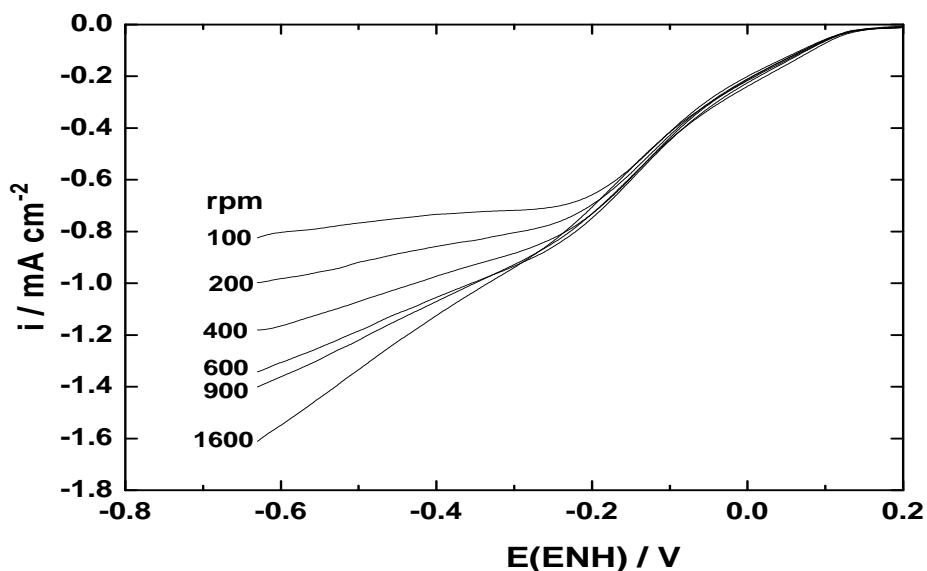


Figura 4. Curvas de polarización para la RRO sobre PtNi 20 h en KOH 0.5 M.

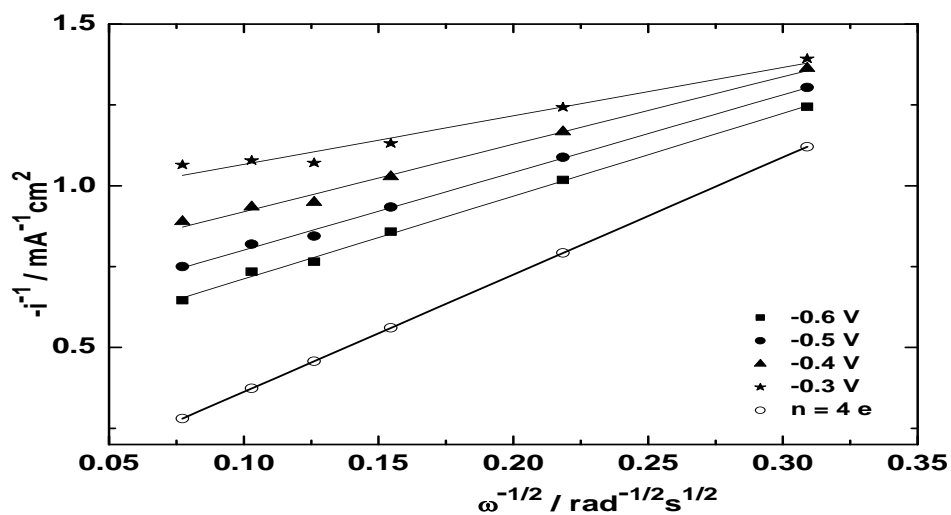
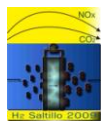


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich de la RRO sobre PtNi 20 h en KOH 0.5 M.



En la figura 5 se presenta la gráfica de Koutecky-Levich para el electrodo de PtNi 20 h obtenida a partir de la figura 4. Se observa linealidad entre i^{-1} y $\omega^{-1/2}$, lo que sugiere en primera instancia una cinética de primer orden. Las pendientes de las rectas son menores a la pendiente de la recta teórica de $4e^-$.

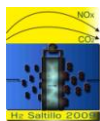
Se realizó el estudio cinético para los electrocatalizadores preparados por AM y evaluados en medio alcalino. Se calcularon los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel b , coeficiente de transferencia α y corriente de intercambio I_0 . La Tabla 2 presenta los parámetros cinéticos de la RRO sobre electrodos preparados por AM y evaluados en KOH 0.5 M a 25 °C. El PtCo presenta la mayor corriente de intercambio y el menor sobre potencial, esto es, el potencial más cercano al valor termodinámico de la RRO en medio alcalino de 0.401 V. Se observa en la tabla 2 que la corriente de intercambio es PtCo > Pt 20 h > PtNi. Los valores de I_0 son mayores que para otros electrodos de Pt y PtCo también en medio alcalino²². Sin embargo, para el PtCo la pendiente de Tafel es más alta que el valor deseado de 120 mV dec⁻¹, igual a $2RT/F$, cuando la etapa determinante del mecanismo de la RRO es la correspondiente a la transferencia del primer electrón. Los altos valores de pendiente de Tafel pueden atribuirse a la presencia de óxidos en la superficie o a la reducción del peróxido formado, haciendo que la RRO tenga una cinética más lenta²³.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la RRO sobre electrodos preparados por AM, en KOH 0.5 M a 25 °C

Electrocatalizador	E_{ca} V/ENH	b V dec ⁻¹	α	I_0 mA cm ⁻²	Potencial / V @ $i = -0.5$ mA cm ⁻²
Pt 20 h	0.334	0.122	0.482	2.22×10^{-2}	0.052
PtCo	0.251	0.270	0.219	4.08×10^{-2}	0.090
PtNi	0.255	0.155	0.510	1.33×10^{-3}	-0.04

4.- Conclusiones

Utilizando el proceso de AM en la presente investigación se prepararon aleaciones compuestas de nanopartículas de Pt, PtCo y PtNi que se evaluaron como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, los materiales sintetizados tuvieron un tamaño de cristalito entre 10 y 30 nm. El análisis químico realizado por EDS indicó la presencia de Fe en los tres electrocatalizadores preparados,



como resultado de la contaminación generada por los impactos entre las bolas de acero con los viales utilizados para el proceso de AM.

El PtCo presentó la mayor corriente de intercambio y el menor sobre potencial, esto es, el potencial más cercano al valor termodinámico de la RRO en medio alcalino de 0.401 V. También, el PtCo tuvo una pendiente de Tafel para la RRO mayor a 120 mV dec^{-1} , esto puede atribuirse a la presencia de óxidos en la superficie, detectados por DRX y EDS y/o a la formación de peróxido como producto intermedio haciendo que la RRO tenga una cinética más lenta.

5.- Agradecimientos

Este trabajo se realizó como parte de las actividades del proyecto CB-606 en el ININ y en el IPN como parte del proyecto IPN-SIP-20070781. Los autores agradecen el apoyo técnico con imágenes de MEB de L. Carapia, espectros de DRX e imágenes de MET de M. Espinosa e I. Martínez.

6.- Referencias

- ¹ K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, (1996).
- ² V. Rashkova, S. Kitova, I. Konstantinov, T. Vitanov, *Electrochim Acta*. 47 (2002) 1555.
- ³ B. Chi, J. Li, Y. Han, Y. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 605.
- ⁴ Y. Zhang, X. Cao, H. Yuan, W. Zhang, Z. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 529.
- ⁵ EB Castro, CA Gervasi, JR Vilche, *J. Appl. Electrochem* 28 (1998) 835.
- ⁶ WE Mustain, J. Prakash, *J. Power Sources* 170 (2007) 28.
- ⁷ V Raghuvver, A. Manthiram, AJ Bard, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22909.
- ⁸ E. Antolini, JRC Salgado, ER Gonzalez, *J. Electroanal. Chem* 580 (2005) 145.
- ⁹ M. Kullapere, K. Tammeveski, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1196.
- ¹⁰ MD Obradovic, BN Grgur, LJM Vracar, *J. Electroanal. Chem.* 548 (2003) 69.
- ¹¹ Y. Kiros, *J. Electrom. Soc.* 143 (1996) 2152.
- ¹² JS Benjamin, *Mat. Sci. Forum* 88-90, (1992) 1.
- ¹³ M Sherif El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for fabrication of advanced engineering materials*, Noyes Publications (2001).
- ¹⁴ C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker (2004).
- ¹⁵ P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik-Czachor, *Mat. Sci. Eng. A* 300 (2001) 105.
- ¹⁶ G. Lalande, MC Denis, P. Gouérec, D. Guay, JP Dodelet, R. Schulz, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 3 (2000) 185.
- ¹⁷ SD De la Torre, D.Oleszak, A.Kakitsuji, K. Miyamoto, H. Miyamoto, SR Martinez, CF Almeraya, VA Martinez, JD Rios, *Mat. Sci. Eng A* 276 (2000) 226.
- ¹⁸ B. D.Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, cap. 3, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, (1978).
- ¹⁹ CE Dahmani, MC Cadeville, JM Sánchez, JL Morán., *Phys. Rev. Lett.* 55, (1985)1208.
- ²⁰ T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M.Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999) 3750.
- ²¹ JS Benjamin, TE Volin, *Met. Trans.* 5, (1974) 1929.
- ²² Y.Kiros, *J. Electrochem. Soc.*;143 (1996) 2152.
- ²³ DB Sepa, MV Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1491.