

Electrocatalizadores para Celdas de Combustible

M.A. García-Contreras ^a, S.M. Fernández-Valverde ^a, J.R. Vargas-García ^b

^aInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, Apdo. Postal 18-1027 Col. Escandón, C.P.11801 México D.F., México

^bInstituto Politécnico Nacional, Depto. de Ing. Metalúrgica, 07300 México D.F., México

Resumen

Se investigó la reacción de reducción de oxígeno (reacción fundamental en Celdas de Combustible) sobre electrocatalizadores de Pt, Co, Ni y sus aleaciones CoNi, PtCo, PtNi y PtCoNi en H₂SO₄ 0.5 M y KOH 0.5 M como electrolitos. Los electrocatalizadores se sintetizaron utilizando los procesos de aleado mecánico (AM) y Depósito Químico en Fase Vapor (CVD). Los electrocatalizadores fueron caracterizados por medio de DRX, MEB, MET y EDX. La evaluación electrocatalítica se realizó utilizando la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio y se determinaron los parámetros cinéticos de cada electrocatalizador. Se reporta el desempeño de todos los electrocatalizadores sintetizados en medios ácido y alcalino.

Palabras clave: Electrocatalizadores; Reacción de reducción de oxígeno; Celdas de combustible.

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]. La Fig. 1 presenta el esquema de una celda de combustible ácida. 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

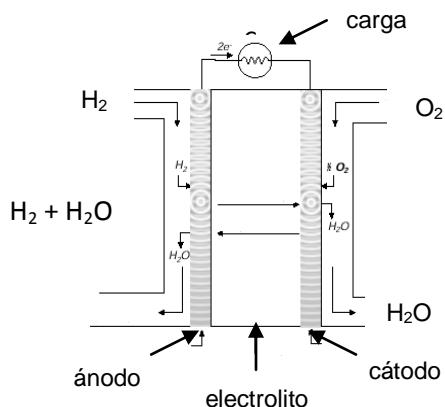


Figura 1. Celda de combustible ácida

(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]. Otro proceso que puede utilizarse para la síntesis de

electrocatalizadores para la RRO es el Depósito químico en Fase Vapor (CVD), Este proceso es esencialmente químico y consiste en la descomposición térmica o por plasma de un compuesto precursor metal-orgánico para depositar películas de los metales en cuestión sobre sustratos. Se utilizan rectores verticales u horizontales, de pared caliente o pared fría y en muchos casos se opera a vacío del orden de unos cuantos mmHg. También se han reportado electrocatalizadores preparados por CVD [18-19].

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad para la RRO en medios ácido y alcalino de electrocatalizadores de Pt, Co, Ni y sus combinaciones, preparados por AM y CVD.

2. Metodología

2.1. Preparación de electrocatalizadores

Para el AM se utilizaron polvos metálicos para preparar los electrocatalizadores, 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 %, (a) PtCoNi 70-23-7 % y (b) PtCoNi 70-8-22 %, CoNi de (30-70% a 70-30%). Para CVD se utilizó un reactor de pared caliente y se realizaron depósitos a partir de acetilacetonatos de Pt, Co y Ni como precursores. Las películas metálicas se

depositaron sobre barras de carbón vítreo para preparar los electrodos de trabajo. El intervalo de temperaturas de depósito fue 400-450 °C y el reactor CVD se operó a 1 mmHg.

2.2. Caracterización estructural y morfológica

Los electrocatalizadores preparados por AM y CVD 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 Cullity [20]. 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.

2.3. Caracterización electroquímica

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 barrenado 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. Los electrocatalizadores preparados por CVD se obtuvieron directamente durante el proceso de depósito de las películas de Co, Ni y Pt sobre carbón vítreo. Una vez obtenidos los electrocatalizadores en forma de películas

sobre carbón vítreo, se procedió a hacer el montaje de cada barra de carbón vítreo en los cilindros de teflón similares a los de AM. Se utilizó una celda electroquímica típica de 3 electrodos a temperatura constante, con baño termostático. Como electrodos de referencia se utilizaron, para medio ácido, un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (0.65 V vs. ENH) y para medio alcalino, 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 soluciones H_2SO_4 0.5 M y KOH 0.5 M utilizadas como electrolitos. 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

3.1. Caracterización estructural y morfológica

La figura 1 presenta los difractogramas de Pt 0 h, Pt 20 h de AM, PtCo 0 h, PtCo 20 h de AM, PtNi 0 h y PtNi 20 h de AM. En el difractograma de PtCo después de 20 h de AM se observa que las reflexiones asociadas con las fases Co hcp y Co fcc han desaparecido y quedan 4 reflexiones

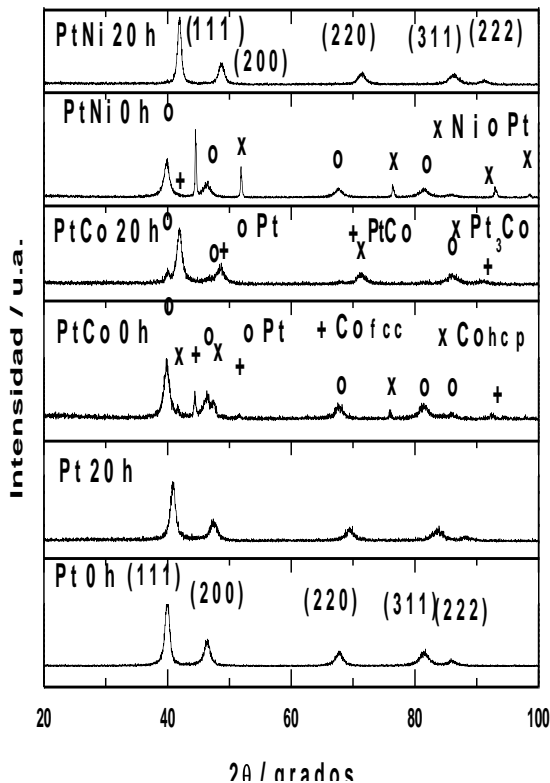


Figura 1. DRX de electrocatalizadores de Pt, Co y Ni, preparados por AM.

anchas y pequeñas pertenecientes al Pt fcc remanente. Puede verse una reflexión asociada a la fase Pt_3Co (PDF 29-0499) para el plano (111) en $2\theta = 48.6$ grados. También hay 3 reflexiones correspondientes al PtCo tetragonal (PDF 29-0498) para los planos (111), (112) y (202).

El difractograma de PtNi 20 h presenta 5 reflexiones que se han desplazado de las posiciones originales de Pt fcc y Ni fcc, formando una solución sólida entre los metales. Las reflexiones de Pt (111), (200), (220), (311) y (222) se recorrieron hacia ángulos mayores, mientras que aquellas de Ni se desplazaron hacia ángulos menores en comparación con su posición original. Asumiendo que se ha formado la aleación entre Pt y Ni basada en una solución sólida sustitucional, esos corrimientos se deben

a la contracción de la celda unitaria por la diferencia en el tamaño de los átomos de Pt y Ni.

La figura 2 muestra la imagen obtenida en MET en campo oscuro para PtCoNi-CVD, en la cual se observan partículas aglomeradas de tamaño nanométrico. En el recuadro se presenta el patrón de difracción que muestra anillos concéntricos bien definidos, característicos de compuestos policristalinos.

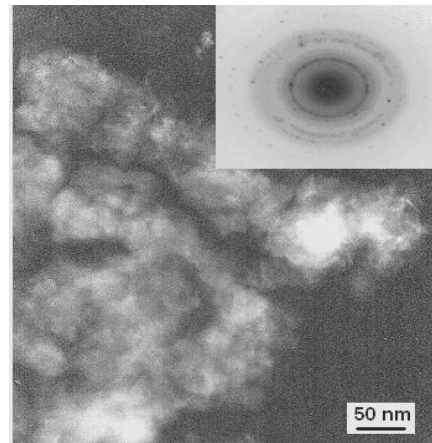


Figura 2. Imagen MET en campo oscuro de PtCoNi-CVD

Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de partícula para todos los electrocatalizadores preparados en esta investigación, obteniéndose valores en el intervalo de 10-30 nm. Se calcularon los parámetros de red obteniéndose valores intermedios entre los correspondientes a los metales individuales, lo que confirmó la formación de las aleaciones. También se realizó Análisis químico por EDS y en el caso de AM se encontró contaminación de Fe (0.5-4.4% en peso) como resultado de las colisiones entre las bolas y el vial de acero utilizados para este proceso.

3.2. Caracterización 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. Las figuras 3 y 4 presentan las gráficas de Tafel para electrocatalizadores de Pt, Co y Ni. En general, se observa un mejor desempeño electrocatalítico de PtCo y PtCoNi en ambos electrolitos por el efecto sinérgico de las aleaciones. También, hay una mayor corriente cinética en medio alcalino que en medio ácido para todos los catalizadores sintetizados. Lo anterior se

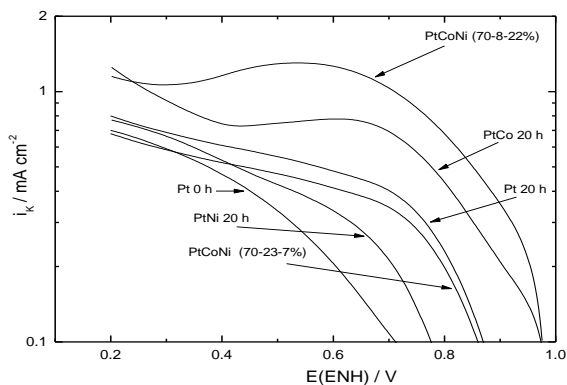


Figura 3. Gráfica de Tafel para la RRO sobre electrocatalizadores de Pt, Co y Ni preparados por AM, en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C.

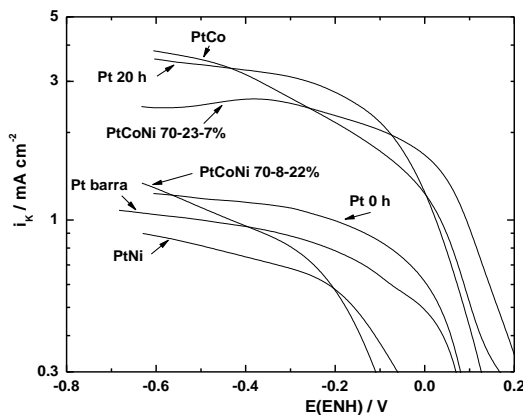


Figura 4. Gráfica de Tafel de la RRO sobre electrodos de Pt, Co y Ni preparados por AM, en KOH 0.5 M a 25 °C.

debe a que la cinética para la RRO en medio básico es superior [21-22]. Se realizó el estudio cinético para todos los electrocatalizadores preparados por AM y CVD y evaluados en medios ácido y básico. Se calcularon los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel b , coeficiente de transferencia α y corriente de intercambio i_0 . La Tabla 1 presenta los parámetros cinéticos de la RRO sobre electrodos preparados por AM y evaluados en KOH 0.5 M a 25 °C. Esta tabla es una de las cuatro que resultaron de la evaluación electrocatalítica global. En la tabla 1 la pendiente de Tafel, en la mayoría de los casos, 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 lenta [23]. Los valores de b y α para los electrodos de aleaciones de CoNi son semejantes, lo que indica que tienen una misma cinética para la RRO. Las corrientes de intercambio de las aleaciones son inferiores a las de Co 20 h y Ni 20 h y aún a las de Co 0 h y Ni 0 h, en cambio, las pendientes de Tafel son más cercanas a 120 mV dec⁻¹. En el grupo de electrodos preparados a partir de Co y Ni, la mayor actividad catalítica para la RRO fue del Co 20 h, la menor para Ni 0 h y en medio las aleaciones de CoNi. En forma global, se observa en la tabla 1, que los electrodos con mayor corriente de intercambio son PtCo > Pt 20 h > Co 20 h > PtCoNi (70-23-7%). Se observa también para PtCo y PtCoNi (70-23-7%) una mayor corriente de intercambio que en medio ácido, coincidiendo con lo reportado por Hsueh et. al [24]. Los valores de i_0 son mayores que para otros electrodos de Co, Pt y PtCo también en medio alcalino [25].

Tabla 1. 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
Co 0 h	0.156	0.329	0.266	2.75×10^{-3}	-0.092
Co 20 h	0.143	0.222	0.179	1.53×10^{-2}	-0.092
Ni 0 h	0.163	0.361	0.163	3.55×10^{-3}	-0.221
Ni 20 h	0.148	0.241	0.245	5.16×10^{-3}	-0.091
CoNi (30-70%)	0.172	0.127	0.465	3.27×10^{-5}	-0.122
CoNi 40-60%	0.153	0.163	0.360	5.83×10^{-4}	-0.064
CoNi 50-50%	0.148	0.137	0.431	1.53×10^{-4}	-0.066
CoNi 60-40%	0.147	0.128	0.460	1.22×10^{-4}	-0.050
CoNi 70-30%	0.155	0.144	0.408	1.83×10^{-4}	-0.082
Pt barra	0.261	0.060	0.988	1.43×10^{-6}	0.053
Pt 0 h	0.258	0.234	0.252	6.62×10^{-3}	0.036
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
PtCoNi (70-23-7%)	0.286	0.318	0.185	1.05×10^{-2}	0.102
PtCoNi (70-8-22%)	0.205	0.282	0.210	4.5×10^{-3}	-0.108

4. Conclusiones

Los procesos de AM y CVD utilizados en la presente investigación permitieron preparar aleaciones compuestas de nanopartículas de Co-Ni, Pt-Co, Pt-Ni y Pt-Co-Ni que funcionaron como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno, en ambas técnicas el tamaño de cristalito se encontró entre 10 y 30 nm.

Las aleaciones de CoNi presentaron un efecto sinérgico sobre la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia, no así para la corriente de intercambio.

La mayoría de los electrocatalizadores preparados en este trabajo tienen una pendiente de Tafel para la RRO mayor al 120 mV dec^{-1} , esto pueden atribuirse a la presencia de óxidos en la superficie, detectados por DRX y EDS y/o a la formación de peróxido como producto intermedio.

El electrocatalizador de PtCoNi 70-23-7% obtenido por aleado mecánico mostró el mejor desempeño para la RRO en medio alcalino, con una corriente de intercambio de $1 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$, un sobrepotencial de 0.299 V y una energía de activación de 8.24 kJ/mol.

Estos resultados soportan la propuesta de PtCo y PtCoNi como electrocatalizadores candidatos para la RRO, aplicable en Celdas de Combustible, basándose en un efecto sinérgico por la aleación del Pt con Co y Ni como ha sido reportado por otros investigadores.

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.

También, la disponibilidad del molino SPEX 8000 por parte de G. Zarazúa se agradece ampliamente.

Referencias

- [1] K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, 1996.
- [2] Rashkova V., Kitova S., Konstantinov I., Vitanov T. Vacuum evaporated thin films of mixed cobalt and nickel oxides as electrocatalyst for oxygen evolution and reduction. *Electrochim Acta.* 2002; 47: 1555-1560.
- [3] Chi B., Li J., Han Y., Chen Y. Effect of Temperature on the Preparation and electrocatalytic properties of a spinel $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004; 29: 605-610.
- [4] Zhang Y., Cao X., Yuan H., Zhang W., Zhou Z. Oxygen evolution reaction on Ni hydroxide film electrode containing various content of Co. *Int. J. Hydrogen Energy* 1999; 24: 529-536.
- [5] Castro EB., Gervasi CA., Vilche JR. Oxygen evolution on electrodeposited cobalt oxides. *J. Appl. Electrochem* 1998; 28: 835-841.
- [6] Mustain WE., Prakash J., Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media. *J. Power Sources* 2007; 170: 28-37.
- [7] Raghuvver V., Manthiram A., Bard AJ. Pd-Co-Mo Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109: 22909-22912.
- [8] Antolini E., Salgado JRC., Gonzalez ER. Carbon supported Pt75M25 (M= Co,Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Electroanal. Chem* 2005; 580: 145-154.

- [9] Kullapere M., Tammeveski K. Oxygen electroreduction on anthraquinone-modified nickel electrode in alkaline solution. *Electrochem. Commun.* 2007; 9: 1196-1201.
- [10] Obradovic MD., Grgur BN., Vracar LJM. Adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction on Pt₃Co electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2003; 548: 69-78.
- [11] Kiros Y. Electrocatalytic Properties of Co, Pt, and Pt-Co on carbon for the Reduction of Oxygen in Alkaline Fuel Cells. *J. Electrom. Soc.* 1996; 143: 2152-2157.
- [12] Benjamin J. S., *Fundamentals of Mechanical alloying*, Mat. Sci. Forum 88-90, 1-18, 1992.
- [13] Sherif El-Eskandarany M., *Mechanical Alloying for fabrication of advanced engineering materials*, Noyes Publications, 2001.
- [14] Suryanarayana C., *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, 2004.
- [15] Kedzierzawski P., Oleszak D., Janik-Czachor M. Hydrogen evolution on hot and cold consolidated Ni-Mo alloys produced by mechanical alloying. *Mat. Sci. Eng. A* 2001; 300: 105-112.
- [16] Lolande G., Denis MC., Gouérec P., Guay D., Dodelet JP., Schulz R. Pt-based nanocomposites produced by high energy ball milling as electrocatalysts in polymer electrolyte fuel cells. *J. New Mat. Electrochem. Systems* 2000; 3: 185-192.
- [17] De la Torre SD., Oleszak D., Kakitsuji A., Miyamoto K., Miyamoto H., Martinez-SR, Almeraya-CF., Martinez-VA., Rios-JD. Nickel-molybdenum catalysts fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mat. Sci. Eng A* 2000; 276: 226-235.
- [18] M.Z.F. Torres, M.H. Garduño, E.M. Estrada, J.R. Vargas, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2006; 885: 203.
- [19] S.J. Seo; H.T. Joh ; H.T. Kimj; S.H. Moon, *Electrochim Acta* 2006; 52: 1676.
- [20] Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, cap. 3, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [21] Y. Kiros, S. Schwartz, *J. Power Sources* 1991;36: 547.
- [22] Y. Kiros, O. Lindstron, T. Kaimakis, *J. Power Sources* 1993;45: 219.
- [23] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Damjanovic A., *Kinetics and mechanism of O₂ reduction at Pt in alkaline solutions*, *Electrochim. Acta* 1980; 25: 1491-1496.
- [24] Hsueh K. L., González E. R., Srinivasan S., *Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis*, *Electrochim. Acta* 1983;28: 691-697.
- [25] Kiros Y., *Electrocatalytic properties of Co, Pt and Pt-Co on carbon for the reduction of oxygen in alkaline Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, 1996;143: 2152-2157.