

Síntesis y evaluación de Pd-Ru como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno

Monroy del Angel Samuel¹, Ezeta Mejía Araceli^{1*}, Arce Estrada Elsa Miriam¹,
Manríquez Ramírez María Elena²

¹Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Metalurgia

y Materiales. UPALM s/n Edificio 7, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C. P. 07830, México.

²Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Investigación

de Físico-Química. UPALM s/n Edificio Z5, 2do piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C. P. 07830, México.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:

2/junio/2017

Aceptado:

31/julio/2017

Palabras clave

Aleado mecánico, RRO,
nanocatalizadores

Keywords

Mechanical alloying, ORR,
nanocatalysts

RESUMEN

Se sintetizó el electrocatalizador Pd-Ru 1:1 por aleado mecánico de alta energía, obteniéndose a 30 horas de molienda, una aleación, caracterizada estructural y morfológicamente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, observándose aglomerados de partículas con estructura lamelar, morfología irregular y cristalitas entre 4-10 nm. La actividad electrocatalítica del material hacia la reacción de reducción de oxígeno, se evaluó por la técnica de electrodo disco rotatorio en una solución 0.5 M de H_2SO_4 , obteniéndose una transferencia multielectrónica global de $4e^-$ para la formación de agua. Del análisis convencional de Tafel se determinó un orden de reacción de ~ 1 y los parámetros cinéticos tales como, pendiente de Tafel de $-108.8 \text{ mV dec}^{-1}$, coeficiente de actividad de 0.544 y corriente de intercambio de $1.05 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$. Por lo anterior, la aleación de Pd-Ru obtenida, puede ser una opción viable como electrocatalizador para el cátodo de una celda de combustible.

ABSTRACT

Pd-Ru 1:1 electrocatalyst was synthesized by high energy mechanical alloying, obtaining an alloy at 30 hours of milling, characterized structural and morphological by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, observing particles agglomerates with a lamellar structure, irregular morphology and crystallites between 4-10 nm. The electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction was evaluated by the rotating disc electrode technique in a 0.5 M H_2SO_4 , obtaining a global multielectronic transfer of $4e^-$ for the water formation. From the Tafel analysis was determinate a reaction order of ~ 1 and kinetic parameters such as, Tafel slope of $-108.8 \text{ mV dec}^{-1}$, activity coefficient of 0.544 and exchange current of $1.05 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$. So that the Pd-Ru alloy obtained, may be a viable option as an electrocatalyst for the cathode of fuel cells.

Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una reacción interesante debido a que es un buen ejemplo de reacción electrocatalítica que muestra gran resistividad hacia la superficie del electrodo y a la presencia de otras especies adsorbidas. Se han realizado diversos estudios para investigar los efectos de diferentes materiales del electrodo, diferentes fases cristalinas y arreglos geométricos, propiedades superficiales y electrónicas, así como la influencia del electrolito para comprender la complejidad de su mecanismo de reacción, su cinética lenta y su pronunciada irreversibilidad (Urgeghe, 2006). Así mismo, la RRO es muy estudiada debido a sus variadas aplicaciones, por ejemplo, en procesos industriales como la producción de Zn y Co, en electrodeósitos, en la corrosión de metales y sobre todo en el área ambiental ya que esta reacción se lleva a cabo en el cátodo de las celdas de combustible (CsC) que tienen como objetivo generar energía eléctrica verde o amigable con el ambiente. La complejidad de la RRO requiere del desarrollo de electrocatalizadores eficientes, que faciliten la transferencia de electrones, que sean buenos adsorbedores de oxígeno, que posean una mayor cantidad de sitios activos y que sean capaces de reemplazar al Pt. Otra característica importante en el estudio de los electrocatalizadores, son los materiales de tamaño nanométrico que permiten tener una actividad electrocatalítica elevada ya que la gran cantidad de átomos localizados en la superficie del material (superficie/volumen), genera una mayor área superficial que implica mayor número de sitios activos y una mayor adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie, además, los niveles de conducción de las bandas de energía se separan y extienden, incrementándose la conductividad y el nivel de Fermi, provocando una mayor velocidad del proceso catalítico (CaO, 2004). Entre los diversos métodos de preparación de los electrocatalizadores nanométricos, se encuentra el Aleado Mecánico (AM) que permite obtener materiales nanoestructurados y con las características adecuadas (Schouwstra y Kinloch, 2000), aprovechando el fenómeno fusión-fractura de partículas sólidas en un mezclado de alta energía, obteniéndose un material de tamaño nanométrico (siendo el tamaño dependiente del tiempo de molienda), uniforme (polvos ultrafinos) a bajas temperaturas (máximo 300 °C), además, permite obtener, grandes cantidades de material con alto rendimiento y bajos costos de producción, generación de subproductos mínima y flexibilidad operativa (Denis et al., 1999). En este campo, la metodología del aleado mecánico ha sido poco explorada, preparándose electrocatalizadores anódicos de Pt-Ru (Denis et al., 1999; Denis et al., 2000) y electrocatalizadores para la RRO de RuFey (Sotelo et al., 2007) Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} (González et al., 2008),

CoNi (García et al., 2007), RuSe, RuMo (Ezeta et al., 2012) y RuSeMo y RuSnMo (Ezeta et al., 2013) con buena respuesta electrocatalítica. En este trabajo se reporta la evaluación hacia la RRO del electrocatalizador Pd-Ru 1:1, sintetizado por AM a 30 horas de molienda, eligiendo al Pd ya que es considerado el segundo mejor material para la RRO debido a que en estudios previos se ha encontrado que el Pd y sus aleaciones promueven la transferencia de 4 e⁻, son más baratos e inactivos a la oxidación de metanol y su mecanismo tiene que ver con efectos electrónicos (Wang et al., 2005, Guo et al., 2005); así mismo, se ha demostrado que el Ru posee buena actividad electrocatalítica ya que modifica las propiedades eléctricas de los centros activos y facilita la transferencia electrónica (Ezeta et al., 2012; Ezeta et al., 2013).

Metodología

Síntesis

La síntesis de las nanopartículas (NPs) del electrocatalizador Pd-Ru, se llevó a cabo por el método físico del Aleado Mecánico (AM), empleando polvos micrométricos de Pd y Ru con una pureza de 99.99%. La síntesis se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex 8000 a 1200 rpm y con una velocidad de 5 ms⁻¹. Se empleó un contenedor de acero grado herramienta y bolas de zirconia como medio de molienda con tamaños de 3/8" y 3/16". La relación de polvos Pd-Ru, fue de 1:1 y la relación bolas/polvos de 4:1. Se utilizó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA) y la carga de polvos, bolas y PCA se hizo dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de argón. El tiempo de molienda fue de 30 horas.

Caracterización estructural y morfológica

Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de DRX se identificaron las fases cristalinas formadas y el tamaño de cristalita obtenido, utilizando un difractómetro marca D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) con un monocromador de cuarzo y una radiación Cu K α con longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo 2 θ de 20 a 100° con una velocidad de 2°min⁻¹.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la morfología, el tamaño de las partículas y la composición del electrocatalizador sintetizado, se empleó la técnica de MEB, utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer).

Evaluación Electroquímica

Preparación de electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo (ET) se prepararon a partir de la tinta del electrocatalizador con carbón Vulcan como conductor eléctrico, Nafion® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) como soporte y etanol como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 30 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre un disco de carbón vítreo embebido dentro de un cilindro de teflón, formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 24 horas.

Montaje electroquímico

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como capa fina de la tinta sobre carbón vítreo), electrodo de referencia de Ag/AgCl en una disolución 3.0 M de KCl (todos los potenciales en este trabajo son referidos al ENH, realizando la conversión correspondiente) y como electrodo auxiliar una barra de grafito. El electrodo de referencia se colocó en un capilar de Luggin y el electrolito empleado en el estudio fue 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente.

Evaluación electroquímica

Inicialmente los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza por medio de voltamperometría cíclica (VC) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs⁻¹ en un intervalo de potencial a partir del potencial a circuito abierto (OCP) hasta -0.06 V/ENH en sentido catódico y 1.44 V/ENH en sentido anódico en una disolución de 0.5 M de H₂SO₄ saturada con N₂. Posteriormente, los electrodos se activaron con una VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹ en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial.

La determinación de la actividad catalítica del compuesto sintetizado, se realizó por medio de la técnica hidrodinámica de electrodo disco rotatorio (EDR) empleando una voltametría lineal, en el intervalo de potencial de 0.94 a 0.042 V/ENH a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹, en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm. La disolución empleada fue 0.5 M H₂SO₄ saturada con O₂, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto y a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

Caracterización estructural y morfológica

La Figura 1 muestra el espectro de difracción de Rayos X del electrocatalizador Pd-Ru a 0 y 30 horas de molienda. A 0 h, se observan señales bien definidas que corresponden a las fases puras de cada elemento. A 30 horas los patrones presentan cambios atribuidos a la formación de una aleación de Pd-Ru ya que se observa la desaparición de las señales de Pd y Ru en sus posiciones características y aparecen señales en nuevas posiciones 2θ. Se observa un ensanchamiento y disminución de la intensidad de las señales respecto a los picos a 0 horas, lo cual está asociado a la disminución en el tamaño de partícula hasta ordenes nanométricos. Los tamaños de las cristalitas del electrocatalizador sintetizado, se encuentra entre 4 y 10 nm, los cuales se determinaron por medio de la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978) que consiste en medir el ensanchamiento medio de los picos de intensidad máximos obtenidos por DRX.

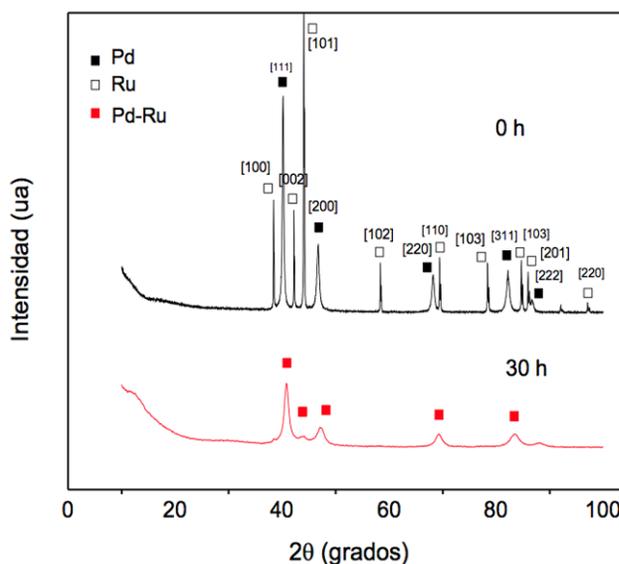


Figura 1. Patrones de DRX a 0 y 30 horas de molienda del electrocatalizadores Pd-Ru 1:1

En la Figura 2, se presentan las micrográficas del electrocatalizador sintetizado a a) 1000X y b) 4000X obtenidas por MEB. En las micrográficas, se observa la formación de capas planas, laminillas o estructuras lamelares, características del AM (Suryanarayana, 2001) sobre aglomerados de partículas con morfología irregular y con tamaños entre 2 y 20 μm. La aglomeración de partículas se origina debido a que las cristalitas con muy pocos nanómetros, tiende a agruparse por interacciones

de tipo electrostático. También es posible observar a 4000X, algunas partículas dispersas de forma irregular que conforman los aglomerados.

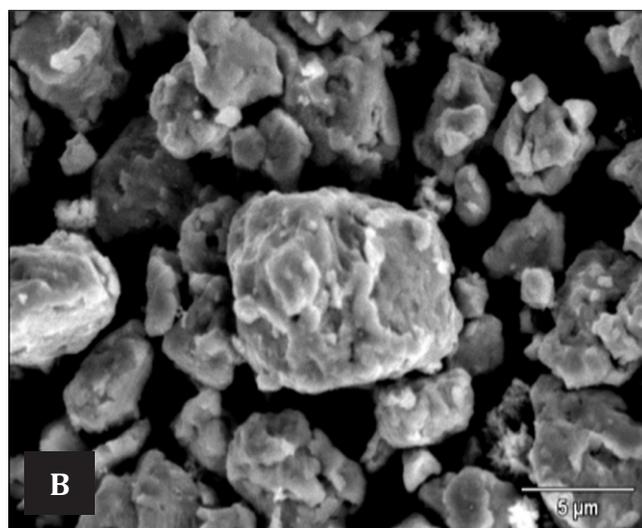
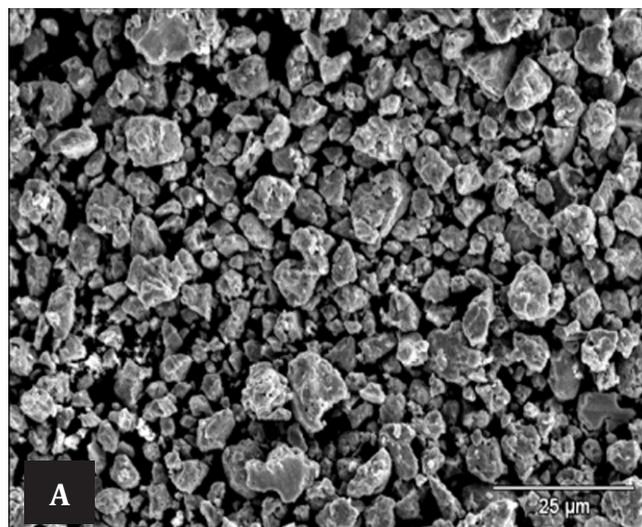


Figura 2. Micrografías del electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a 30 horas de molienda con una magnificación de a) 1000X y b) 4000X.

Por medio de MEB, se realizó un análisis elemental de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) para identificar cualitativa y semicuantitativamente los elementos presentes en el electrocatalizador de Pd-Ru sintetizado de forma puntual. En la Figura 3, se presenta el espectro de EDS, observando la presencia de los picos característicos de Ru, en una escala de energía de 2.4 y 2.6 keV y de Pd en 2.9 y 3.6 keV, así como la presencia de un pico de Zr en 2.1 keV y 3 picos de hierro en 0.75, 6.5 y 7.05 keV; la presencia de Zr y de Fe en la muestra se debe al desgaste del medio de molienda y del contenedor empleados en

la síntesis del electrocatalizador. A partir de este análisis se identificaron semicuantitativamente los elementos que componen al electrocatalizador; dichos resultados se muestran en la Tabla 1.

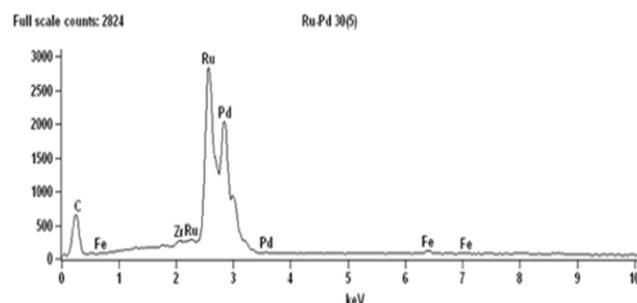


Figura 3. Espectro EDS para el electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a 30 horas de molienda

Tabla 1. Composición química del electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a 30 horas de molienda.

Elemento	% atómico	% peso
Pd	40.79	38.97
Ru	56.20	56.52
Zr	1.38	1.54
Fe	1.63	2.97

Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica del Pd-Ru en la RRO, se inicia con la activación de los electrodos por medio de voltamperometría cíclica (VC) con el objetivo de reestructurar la superficie a escala atómica estabilizando e incrementando las propiedades electrocatalíticas del material, así como para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de los electrodos. En la Figura 4, se presenta la VC del electrocatalizador, observándose los picos de oxidación y reducción característicos del electrocatalizador, así como una alta densidad de corriente.

La Figura 5 muestra las curvas de polarización para la RRO del electrocatalizador sintetizado a diferentes velocidades de rotación, observándose que a bajos sobrepotenciales, el proceso está controlado por transferencia de carga y es independiente de la velocidad de rotación y a altos sobrepotenciales, se observa un control por transporte de masa. El control por transferencia de carga se encuentra de 0.94 a 0.55 V/ENH, el control mixto entre 0.55 a 0.40 V/ENH y el control cuasidifusional o por transporte de masa de 0.40 a 0.042 V/ENH.

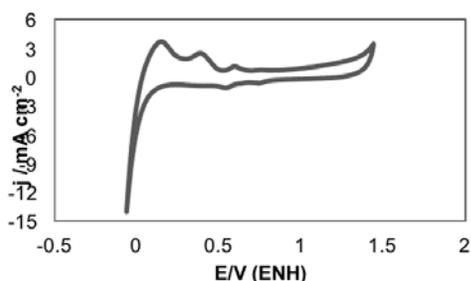


Figura 4. VC del electrocatalizador Pd-Ru 1:1 en una disolución 0.5 M H_2SO_4 , velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

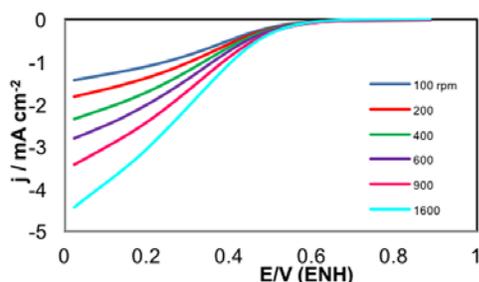


Figura 5. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd-Ru 1:1 en 0.5 M H_2SO_4 y $v = 5 mVs^{-1}$.

A partir de las curvas de polarización es posible calcular los parámetros cinéticos. Para conocer la transferencia electrónica, se construyeron las gráficas de Koutecky-Levich, graficando el inverso de la densidad de corriente (j^{-1}) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($w^{-1/2}$). En la figura 6, se presenta la gráfica de Koutecky-Levich para el electrocatalizador Pd-Ru. De este gráfico y calculando el número de electrones transferidos, se establece que el electrocatalizador sintetizado, lleva a cabo una transferencia que tiende a 4 e⁻, según la reacción: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, ya que por experiencia se sabe que Pd y Ru (Ezeta et al., 2012) siguen la ruta directa de transferencia de 4 e⁻ para la RRO.

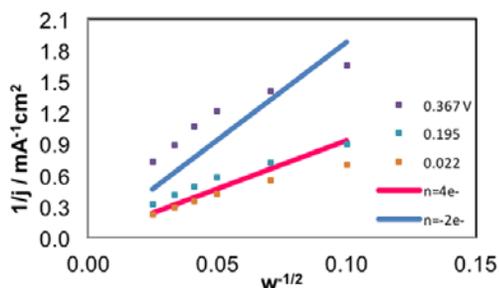


Figura 6. Diagramas de Koutecky Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica del electrodos de Pd-Ru 1:1.

La determinación de los parámetros cinéticos como coeficiente de transferencia (α), pendiente de Tafel (b) y corriente de intercambio (i_0), se obtuvo realizando las

correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa, a partir de las graficas de Tafel. Los datos están en la tabla 1. En la Figura 7, se muestra la gráfica de Tafel corregida (bajo campo) por transporte de masa para el electrocatalizador Pd-Ru.

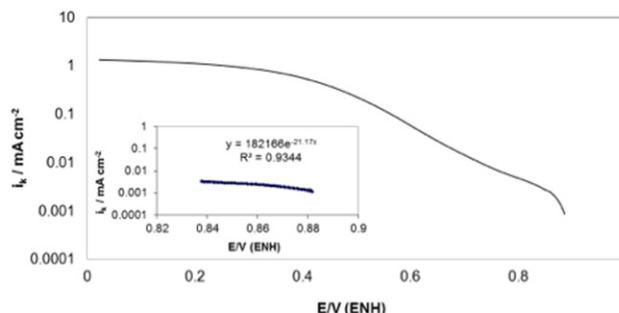


Figura 7. Pendientes de Tafel para el electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a bajo campo.

El orden de reacción se obtiene de la pendiente de la recta al graficar $\log i$ vs $\log (1-i_l)$ a potenciales determinados y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Los valores de potencial elegidos fueron de dentro de la zona mixta. A partir de este gráfico, se determinó que el orden de reacción para el electrocatalizador de Pd-Ru 1:1 es alrededor de uno.

En la tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO para el electrocatalizador Pd-Ru, incluyendo, el orden de reacción, los valores de potenciales a circuito abierto y el sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.23 V/ENH a 25 °C).

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con el electrocatalizadore de Pd-Ru 1:1 en 0.5 M H_2SO_4 .

Pd-Ru 1:1	OCP	-b	α
	V/ENH	mV dec ⁻¹	
	0.56	108.8	0.544
j_0	n	h	Ord.
$mA cm^{-2} \times 10^{-6}$			reac
1.05	~ 4	0.67	1.1

Las características estructurales de un electrocatalizador son determinantes para una buena actividad catalítica hacia cualquier reacción electroquímica. En este trabajo de investigación se observa que los tamaños de cristalita son menores a 10 nm generando una importante aglomeración de partículas y por ende una pequeña o nula dispersión

de éstas, características derivadas del método de síntesis y que resultan ser indeseables en electrocátalisis, sin embargo, a pesar de estos inconvenientes, la actividad electrocatalítica del Pd-Ru 1:1 obtenido por AM a 30 horas de molienda, se considera aceptable al comparar los parámetros cinéticos y la densidad de corriente con los obtenidos para Pt que es el mejor catalizador para la RRO, por lo que se puede corroborar que el método de síntesis, permite obtener electrocatalizadores nanoestructurados con buena actividad hacia la RRO.

Conclusiones

Por la técnica de AM es posible obtener una aleación de Pd-Ru con cristalitas de tamaño nanométrico y aglomerados de partículas hasta de 20 μm con morfología irregular y con estructura lamelar originada por la técnica de síntesis.

El electrocatalizador de Pd-Ru 1;1 sintetizado, sigue la ruta directa multielectrónica de aproximadamente 4 e⁻ para la formación de H₂O, presentando un orden de reacción que tiende a 1.

En base a los parámetros cinéticos obtenidos, se considera que el electrocatalizador Pd-Ru 1:1, presenta buena actividad catalítica hacia la RRO en medio ácido y a temperatura ambiente.

El electrocatalizador de Pd-Ru 1;1 obtenido por AM, es una opción técnica y economicamente viable para ser usado en el cátodo de las celdas de combustible.

Referencias

Cao G. (2004). Imperial College Press. London.

Cullity B.D. (1978) Elements of X-Ray Difracción, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. 101.

Denis M. C., Gouérec P., Guay D., Dodelet J. P., Lalande G., Schulz R. (2000). Improvement of the high energy ball milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cell. *J. Appl. Electrochem.*, 30:1243-1253.

Denis M. C., Lalande G., Guay D., Dodelet J., Schulz R. (1999). High energy ball milled Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. *J. Appl. Electrochem.*, 29: 951-960.

Ezeta A., Mora J. M. Arce E. M. (2013). Exploration of trimetallic nanoparticle as electrocatalysts for oxygen reduction. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: 2044-2055.

Ezeta A., Solorza O., Dorantes H.J., Arce E. M. (2012). Electrocatalytic properties of bimetallic surfaces for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7: 8940-8957.

García M. A., Fernández S. M., Vargas J. R. (2007). Oxygen reduction reaction on cobalt-nickel alloys prepared by mechanical alloying. *J. Alloys and Compounds*, 522:434-524.

González R. G., Pierna A. R., Solorza O. (2008). Kinetics study of oxygen reduction reaction on an amorphous Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} catalyst in acid media. *J. New Mater Electrochem, Syst.*, 11: 63-67 .

Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Wong C.W. (2005). Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta.* 50: 1973-1983.

Schouwstra R. P., Kinloch E. D. (2000). A short geological review of the bushveld complex. *Platinum Metals. Rev.*, 44:33-39.

Sotelo P., González R. G., Cabañas J. G., Solorza O. (2007). Mechanically milled Ru_xFe_y electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2: 523-533.

Suryanarayana C. (1999). Non-Equilibrium processing of materials. Oxford Pergamon Press. 49.

Urgeghe Ch. (2006). Oxygen evolution and oxygen reduction in electrochemical energy conversion. Università degli Studi de Ferrara.

Wang Y.X., Balbuena P.B. (2005). Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: Ab-initio-derived thermodynamic guidelines. *Phys. Chem.*, B109:18902-18906.