

DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN RODIO Y SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM DE HIDRÓGENO

J. Uribe-Godínez,^{1*} O. Jiménez-Sandoval^{1*} y R. H. Castellanos²

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, Apartado Postal 1-798, Querétaro, Qro. 76230, México.

* e-mail: juribe@gro.cinvestav.mx; ojimenez@gro.cinvestav.mx. Tel. (442) 2119900, ext. 9903 y 1532.

² Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Av. La Palma No. 125, Col. Vista Hermosa, San Juan del Río, Qro. 76800, México.

Resumen: En este trabajo se presenta la actividad catalítica de nanopartículas metálicas de rodio, $Rh_x(o\text{-DCB})$, sintetizadas por termólisis del precursor $Rh_6(CO)_{16}$ en *o*-diclorobenceno, para las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno, comparando los resultados con los del propio compuesto precursor. Ambos materiales presentan la ventaja de ser resistentes al envenenamiento con metanol y monóxido de carbono, respectivamente, a diferencia de los catalizadores comerciales a base de platino. Los materiales fueron caracterizados a nivel estructural, morfológico y electroquímico, para su posterior evaluación como cátodos y ánodos en monoceldas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés), las cuales fueron diseñadas y construidas en nuestro grupo de trabajo, utilizando un banco de pruebas para celdas de combustible, también desarrollado en CINVESTAV-Querétaro.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nuevos materiales basados en cúmulos de metales de transición, es un área importante con aplicaciones en electrocatálisis [1, 2]. El desarrollo de un electrocatalizador capaz de llevar a cabo las reacciones de reducción de oxígeno (RRO) y de oxidación de hidrógeno (ROH) para, eventualmente, substituir al platino, es un importante reto en la actualidad, debido a las desventajas que este último presenta al ser utilizado como ánodo y/o cátodo en celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (o tipo PEM); entre las principales desventajas se tienen un costo alto y la baja o nula selectividad hacia la RRO y la ROH en presencia de agentes contaminantes, como el metanol y el monóxido de carbono, respectivamente. Entre las alternativas más prometedoras hasta el momento, se encuentran las nanopartículas de rutenio y de osmio [3-6]. Adicionalmente, estudios sobre cúmulos carbonílicos de metales de transición muestran que algunos de estos compuestos, así como los productos obtenidos a partir de ellos, son buenos candidatos para su uso como catalizadores de las reacciones mencionadas, aun en presencia de agentes contaminantes [4-6]. Basados en estas consideraciones, este trabajo presenta los resultados del uso de nanopartículas de rodio, así como del precursor $Rh_6(CO)_{16}$, como catalizadores alternativos para la RRO y ROH, con la importante

ventaja de ser tolerantes al envenenamiento por metanol y CO, respectivamente, así como su aplicación directa como ánodos y cátodos en celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los materiales

El compuesto precursor hexadecacarbonilo de hexarodio [$Rh_6(CO)_{16}$, Sigma-Aldrich, 98 %] se utilizó tal como fue recibido. La síntesis de $Rh_x(o\text{-DCB})$ consistió en disolver 50 mg del precursor en 100 mL de *o*-diclorobenceno (Aldrich, 98 %), y mantener la disolución bajo condiciones de reflujo durante 20 horas. El producto fue recuperado por filtración, lavado con éter dietílico (Aldrich, 98 %) y secado a temperatura ambiente (rendimiento 30 %).

2.2. Caracterización estructural

El material sintetizado y el compuesto precursor fueron caracterizados estructural y morfológicamente a partir de diferentes técnicas analíticas, como son: espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de polvos, espectroscopia de dispersión de energía y microscopía de barrido de electrones.

2.2.1. Espectroscopia infrarroja

Los espectros FT-IR correspondientes a cada material fueron obtenidos de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se pesaron 200 mg de bromuro de potasio (KBr, Aldrich, Grado FT-IR) y se secaron a 130 °C en un horno durante 24 horas, para su posterior acondicionamiento a temperatura ambiente en un desecador.
- Se pesó 1.0 mg del material catalítico y se mezcló mecánicamente con el KBr en un mortero.
- La mezcla homogénea se colocó en el porta-muestras de un espectrómetro Nicolet, modelo Avatar-360, para obtener el espectro correspondiente por la técnica de reflectancia difusa. Previamente, se corrió un *blanco* de KBr puro.

2.2.2. Difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku D/max-2100, con radiación $\text{CoK}\alpha_1$ (1.5406 Å), en un intervalo de 10 ° a 120 ° en 2 θ . Se utilizaron muestras de ~15 mg de cada compuesto. A partir de los difractogramas fue posible calcular el tamaño de partícula de cada uno de los materiales, utilizando la fórmula de Scherrer [7].

2.2.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y Microscopia de barrido de electrones (SEM)

Para la técnica de EDS, de cada material catalítico se tomó una muestra de ~10 mg y se colocó entre dos placas de acero inoxidable forradas con papel aluminio, las cuales se prensaron para obtener una pastilla delgada que quedó adherida al papel aluminio de una de las placas; dicha película se desprendió y colocó en pines especiales (con la ayuda de cinta adherible de cobre de doble cara), los cuales a su vez se colocaron en el porta-muestras del microscopio electrónico y se realizó el análisis de composición.

Para la obtención de las micrografías de los materiales catalíticos por SEM, se tomó una cantidad mínima de cada material (~5 mg) para formar una película delgada sobre cinta adherible de grafito de doble cara, la cual se colocó sobre los pines y éstos a su vez sobre el porta-muestras del microscopio. El equipo utilizado para ambas

técnicas de análisis fue un microscopio Philips XL30, acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X.

2.3. Caracterización electroquímica

El estudio electroquímico fue llevado a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato (PAR, 263-A), mediante la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), a 25 °C, utilizando una celda electroquímica de tres compartimientos. El electrodo de trabajo fue preparado mezclando 1 mg de catalizador con 1 mg de carbón nanoparticulado (Vulcan[®] XC72R, Cabot) y 20 μL de disolución de Nafion[®] al 5 % (fracción volumen) en isopropanol. La mezcla se depositó sobre la superficie de carbón vítreo del electrodo de trabajo (EDR). Como referencia se utilizó un electrodo de mercurio/sulfato de mercurio ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M||) y como electrodo auxiliar una tela de carbón. El electrolito empleado fue una disolución de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , preparada con H_2SO_4 (J. T. Baker, 98 %) y agua desionizada (18.2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$).

2.4. Pruebas en celda de combustible

Los materiales nanoparticulados fueron probados como ánodos y cátodos en una monocelda de combustible tipo PEM de hidrógeno. Para formar el ensamble membrana-electrodo, se preparó una mezcla catalítica consistente en el material seleccionado, Vulcan[®] y disolución de Nafion[®] en isopropanol, la cual fue depositada por el método de *spray* sobre una de las caras de la membrana de Nafion[®]; en la otra cara de la membrana se depositó una mezcla catalítica similar de platino. Las cargas ánodo/cátodo fueron de 0.5/1 mg cm^{-2} . Sobre ambas caras de la membrana se colocaron los difusores (tela de carbón) y todo el conjunto se prensó a $T \sim 70$ °C. El ensamble membrana-electrodo así obtenido fue colocado entre los platos colectores de corriente para evaluar su desempeño. Se utilizaron platos colectores de aluminio, con canales de flujo interdigitales de un área aproximada de 14 cm^2 . Como combustibles se utilizaron hidrógeno puro y mezclas de hidrógeno/monóxido de carbono, con una concentración de este último de 0.1 mL L^{-1} y de 0.5 % (fracción volumen).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización estructural

3.1.1. Espectroscopia FT-IR y Difracción de Rayos X

En la Figura 1 se presentan los espectros de FT-IR del material $Rh_2(o-DCB)$ y del precursor $Rh_6(CO)_{16}$. Este último presenta las señales características de los grupos carbonilo terminales y de los grupos carbonilo puente, alrededor de 2100 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , respectivamente, así como las correspondientes a las vibraciones metal-carbono, entre 600 y 400 cm^{-1} [8].

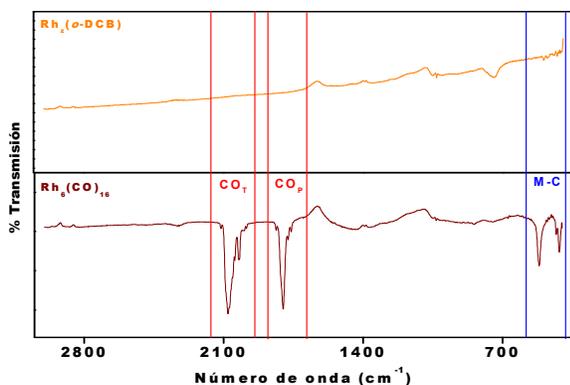


Fig. 1. Espectros FT-IR de los materiales $Rh_2(o-DCB)$ y $Rh_6(CO)_{16}$.

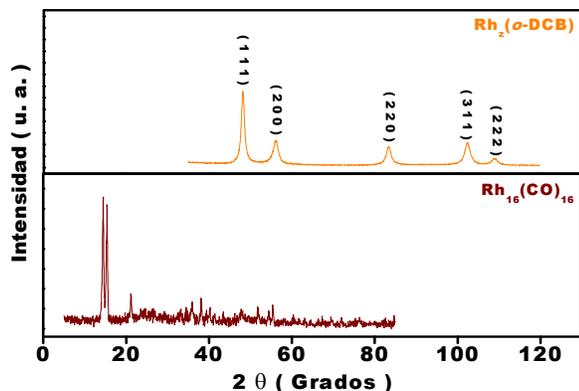


Fig. 2. Difractogramas de rayos X de los materiales $Rh_2(o-DCB)$ y $Rh_6(CO)_{16}$.

Sin embargo, el material sintetizado no presenta ninguna de estas señales, lo cual fue un primer indicio de su carácter metálico. Esto fue corroborado mediante difracción de rayos X de polvos (Fig. 2), ya que este material mostró el patrón de difracción característico del rodio metálico, mientras que el compuesto precursor presentó picos cristalográficos

aún no asignados en la literatura, pero de características muy diferentes a las del patrón del Rh metálico. El tamaño de partícula de los materiales, calculado a partir del ancho medio de los picos de difracción respectivos, utilizando la fórmula de Scherrer [7], fue de 5.4 y 78.5 nm, para el material sintetizado y el precursor $Rh_6(CO)_{16}$, respectivamente; es decir, se trata de materiales nanoestructurados, lo cual es una característica favorable para los procesos electrocatalíticos, dada en función de una mayor área superficial.

3.1.2. Espectroscopia de dispersión de energía

Esta técnica nos permitió conocer la composición química de cada material, como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los catalizadores, determinada por EDS.

ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN		
MATERIAL CATALÍTICO	ELEMENTO	FRACCIÓN DE MASA (%)
$Rh_6(CO)_{16}$	Rh	57.47
	C	19.68
	O	22.48
$Rh_2(o-DCB)$	Rh	68.14
	C	19.03
	O	12.82

Los resultados indican que el precursor $Rh_6(CO)_{16}$ presenta porcentajes elementales acordes con su formulación, sin embargo, el material $Rh_2(o-DCB)$, cuya caracterización por FT-IR y DRX es consistente con la pérdida de los ligantes carbonílicos para formar partículas metálicas, no solo muestra rodio en su composición, sino también carbono y oxígeno; la cantidad de carbono presente podría tener su origen en el proceso termolítico al que fue sometido el compuesto precursor, a temperatura relativamente alta y por un tiempo largo; el oxígeno presente podría atribuirse a la adsorción de O_2 de la atmósfera, como ocurre con varios metales del grupo del platino, debido a su afinidad por este elemento. No se detectó por DRX la presencia de algún óxido u otro compuesto de rodio, además de las nanopartículas metálicas.

3.1.3. Microscopia de barrido de electrones

La Figura 3 muestra micrografías SEM representativas de los materiales catalíticos. El precursor $Rh_6(CO)_{16}$ presenta agregados de distintos tamaños con una morfología superficial

lisa, mientras que el material obtenido a partir de éste muestra cúmulos con una morfología rugosa, lo cual favorece los procesos catalíticos.

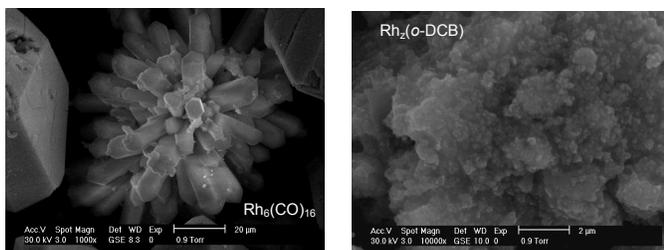


Fig. 3. Micrografías SEM de los materiales $Rh_6(CO)_{16}$ y $Rh_2(o-DCB)$

3.2. Caracterización electroquímica

El estudio electroquímico se realizó utilizando la técnica del electrodo de disco rotatorio, mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal. Los resultados se presentan en las Figuras 4 y 5, respectivamente.

3.2.1. Voltamperometría cíclica

En la Figura 4 se muestran los voltamperogramas cíclicos (VC) de los materiales catalíticos en ausencia y presencia de agentes contaminantes, además de los correspondientes al platino como referencia. Los VC del precursor [9] muestran una zona de adsorción-desorción y evolución de H_2 (0.0-0.15 V/ENH) más amplia y mejor definida que los correspondientes a los del material sintetizado.

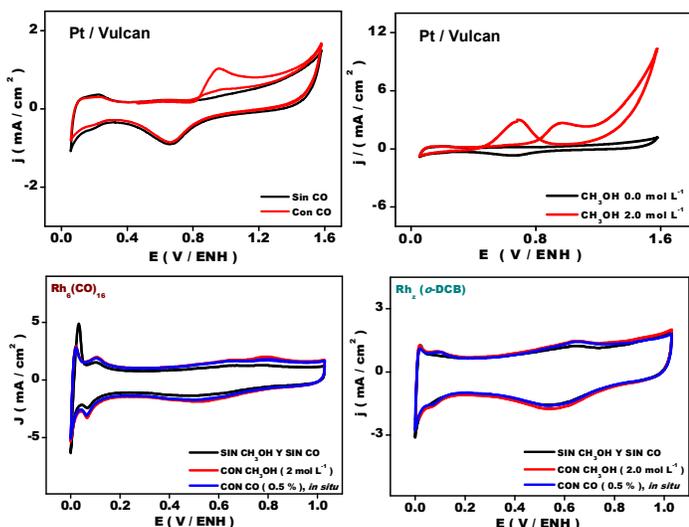


Fig. 4. Voltamperogramas cíclicos de los materiales de rodio, en ausencia y presencia de contaminantes, y del platino como referencia.

El material $Rh_2(o-DCB)$ presenta sólo el par redox correspondiente al soporte de Vulcan® (0.4-0.8 V/ENH), además del proceso mencionado de evolución de H_2 . Es importante notar que ninguno de los dos materiales presenta algún pico correspondiente a la oxidación de monóxido de carbono o de metanol, a diferencia de lo observado para el platino; esto fue un primer indicio de que ambos materiales de Rh son tolerantes a la presencia de dichos agentes contaminantes.

3.2.2. Voltamperometría de barrido lineal

La Fig. 5 muestra las curvas de polarización de los catalizadores a base de rodio (las correspondientes al catalizador de platino se presentan como referencia), en ausencia y presencia de agentes contaminantes en diferentes concentraciones.

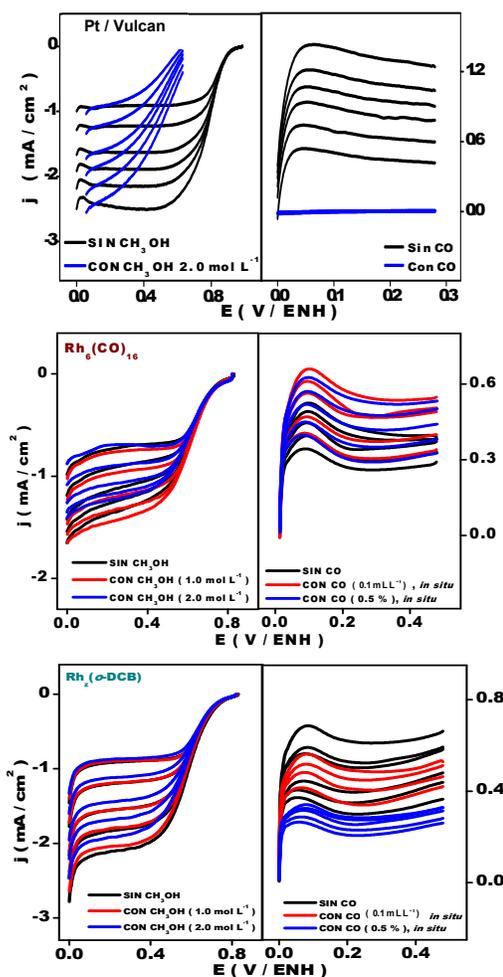


Fig. 5. Curvas de polarización de los materiales de Rh (y de Pt, como referencia), en ausencia y presencia de agentes contaminantes: RRO (izq.) y ROH (der.).

Se puede observar que tanto el carbonilo de rodio [9], como el material sintetizado, son capaces de llevar a cabo las reacciones de reducción de oxígeno (RRO) y oxidación de hidrógeno (ROH), en ausencia y presencia de metanol y monóxido de carbono, respectivamente, a diferencia del platino, el cual pierde prácticamente toda su actividad catalítica en presencia de estos agentes contaminantes. Es decir, a diferencia de este último, los materiales de rodio estudiados en este trabajo son tolerantes a la presencia de los contaminantes mencionados durante la RRO y ROH.

A partir del análisis de las curvas de polarización se calcularon los parámetros cinéticos para ambas reacciones, como son: pendiente de Tafel (*b*), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0), cuyos valores se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la RRO

Material catalítico	[MeOH] (mol L ⁻¹)	$E_{CA}^{O_2}$	<i>b</i> (mV dec ⁻¹)	α	j_0 (mA cm ⁻²)
Rh ₆ (CO) ₁₆	0.0	0.836	118.36	0.50	2.25x10⁻⁵
	1.0	0.830	119.11	0.50	2.75x10⁻⁵
	2.0	0.832	130.22	0.46	2.84x10⁻⁵
Rh ₂ (o-DCB)	0.0	0.839	107.67	0.56	6.39 x10⁻⁶
	1.0	0.835	109.98	0.55	7.08x10⁻⁶
	2.0	0.832	112.90	0.54	8.55x10⁻⁶
Pt / Vulcan®	0.0	0.974	74.56	0.81	1.41x10 ⁻⁶

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la ROH

Material catalítico	[CO]	$E_{CA}^{H_2}$	<i>b</i> (mV dec ⁻¹)	α	j_0 (mA cm ⁻²)
Rh ₆ (CO) ₁₆	0.0	0.0	41.00	0.46	0.32
	0.1 mL L ⁻¹	0.0	41.00	0.46	0.24
	0.5 %	0.0	30.87	0.42	0.21
Rh ₂ (o-DCB)	0.0	0.0	32.48	1.00	0.31
	0.1 mL L ⁻¹	0.0	28.29	0.87	0.30
	0.5 %	0.0	33.79	1.14	0.13
Pt / Vulcan®	0.0	0.0	25.15	1.40	0.47

Para el caso de la RRO, los valores de pendiente de Tafel (*b*) y de coeficiente de transferencia de carga (α), relacionados con el mecanismo de la reacción y la disminución de la energía libre para llevarla a cabo, respectivamente, no cambian significativamente con la presencia de metanol. Además, los valores de densidad de corriente de intercambio (j_0), son muy similares o incluso un orden de magnitud mayor que los obtenidos para platino bajo las mismas condiciones; este resultado

es muy significativo, dada la relación directa de este parámetro con la constante de velocidad para la RRO. En resumen, los materiales a base de rodio muestran una importante actividad electrocatalítica hacia la RRO, con propiedades de tolerancia o resistencia al metanol, lo que los hace buenos candidatos para ser probados como cátodos en celdas de combustible tipo PEM.

Como en el caso de la RRO, los parámetros cinéticos relacionados con el mecanismo de reacción (*b* y α) para el caso de la ROH, son similares en ausencia y presencia de monóxido de carbono. Por otra parte, aunque los valores de j_0 para los materiales a base de rodio son menores al obtenido para platino, y disminuyen en cierta medida por la presencia de monóxido de carbono, es bien conocido que los catalizadores de Pt pierden su actividad catalítica incluso con concentraciones del orden de 10 mg L⁻¹ de CO; por lo tanto, ambos materiales de rodio son buenos candidatos para ser evaluados como ánodos en una celda de combustible tipo PEM, utilizando hidrógeno no necesariamente puro (por ejemplo, obtenido de procesos de reformado de compuestos orgánicos).

3.4. Pruebas en celda de combustible

Con base en lo anterior, los materiales de rodio se probaron como ánodos y cátodos en una monocelda de combustible tipo PEM de hidrógeno. Para ello fue necesario diseñar y construir los platos colectores de corriente, realizar los ensambles membrana-electrodo, así como diseñar y construir un banco de pruebas para este tipo de celdas (Fig. 6); con este equipo fue posible controlar diferentes variables, como el flujo y la humedad de los gases reactivos (H₂ y O₂), para obtener las denominadas curvas de descarga y de potencia de la celda (Fig. 7), así como los valores de potencial, corriente, densidad de corriente y potencia máxima de los materiales probados (Tablas 4 y 5).

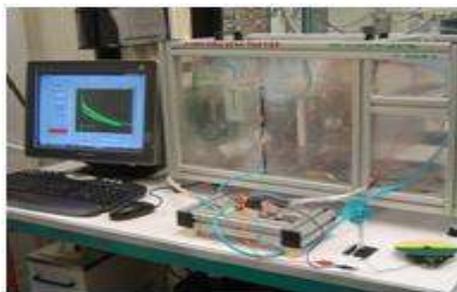


Fig. 6. Banco de pruebas de celdas de combustible tipo PEM, diseñado y construido en CINVESTAV-Querétaro.

En la Fig. 7, se muestran las curvas de descarga y de potencia de los materiales probados como ánodos (a-c) en una celda de combustible tipo PEM, utilizando H₂ puro y con CO en diferentes concentraciones.

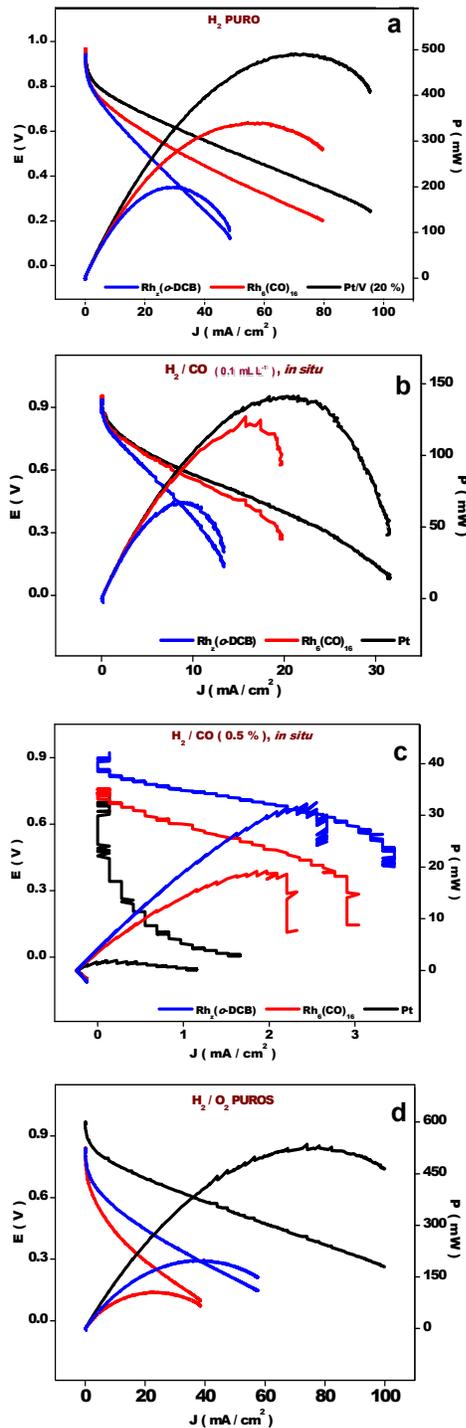


Fig. 7. Curvas de descarga y de potencia de los materiales probados como ánodos (a-c) y cátodos (d).

Aunque el Pt presenta un mejor desempeño que los materiales a base de rodio cuando se utiliza H₂ puro, el uso de estos se vuelve más eficiente cuando se emplean las mezclas de H₂/CO, ya que presentan un comportamiento similar con la mezcla con 100 ppm de CO, o inclusive superior al Pt cuando se emplea la mezcla que contiene la mayor concentración de CO (0.5 %); en este último caso, la actividad del Pt decae completamente, mientras que la de los catalizadores de Rh se mantiene en valores de potencial, densidad de corriente y potencia más altos y estables. El empleo de los mismos como cátodos (Fig. 7d), por otra parte, fue menos eficiente al compararlos con platino, sin embargo, resultan una opción atractiva para su posible aplicación en celdas de combustible de metanol directo, ya que son tolerantes a diferentes concentraciones de este compuesto.

Tabla 4. Parámetros obtenidos de las pruebas de descarga de una celda de combustible tipo PEM, con los materiales utilizados como ánodos.

Material catalítico	[CO]	E (V)	I (A)	J (mA cm ⁻²)	P (mW)
Rh ₆ (CO) ₁₆	0.0	0.966	1.40	79.58	341.38
	0.1 mL L ⁻¹	0.954	0.26	14.80	127.06
	0.5 %	0.954	0.12	7.33	30.29
Rh ₂ (o-DCB)	0.0	0.939	0.85	48.44	199.80
	0.1 mL L ⁻¹	0.935	0.23	13.56	67.25
	0.5 %	0.922	0.06	3.46	32.21
Pt / Vulcan [®]	0.0	0.961	1.68	95.49	491.48
	0.1 mL L ⁻¹	0.947	0.54	31.00	141.33
	0.5 %	0.729	0.02	1.66	2.00

Tabla 5. Parámetros obtenidos de las pruebas de descarga de una celda de combustible tipo PEM, con los materiales utilizados como cátodos.

Material catalítico	E (V)	I (A)	J (mA cm ⁻²)	P (mW)
Rh ₆ (CO) ₁₆	0.837	0.6689	37.92	105.17
Rh ₂ (o-DCB)	0.832	1.0156	57.57	198.43
Pt / Vulcan [®]	0.969	1.7797	100.89	527.53

4. CONCLUSIONES

El material catalítico desarrollado en este trabajo, $Rh_2(o\text{-DCB})$, así como el precursor $Rh_6(CO)_{16}$, son capaces de efectuar las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno, de manera similar al platino, pero con la ventaja de presentar un considerable grado de tolerancia a la presencia de agentes contaminantes, como el metanol y monóxido de carbono, en diferentes concentraciones, respectivamente. Esto fue corroborado al probar dichos materiales como ánodos y cátodos, directamente en una monocelda de combustible tipo PEM de hidrógeno, la cual fue diseñada y construida en CINVESTAV-Querétaro, al igual que el banco de pruebas utilizado para evaluar su desempeño. Esto abre la posibilidad de utilizar celdas de combustible tipo PEM con hidrógeno proveniente de procesos de reformado de compuestos orgánicos, reduciendo costos y gasto energético.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por el financiamiento parcial de este trabajo (Proyecto No. 52280) y por la beca otorgada a J. Uribe Godínez. Se agradece también el apoyo técnico de Joaquín Márquez Marín, J. Eleazar Urbina Alvarez, Araceli Mauricio Sánchez (CINVESTAV-Querétaro) y Manuel Aguilar Franco (IF-UNAM).

REFERENCIAS

- [1] V. Le Rhun, N. Alonso-Vante, J. New Mat. Electrochem. Systems 3, 2000, 331.
- [2] R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, A. Altamirano-Gutiérrez, R. Ortega-Borges, Y. Meas, O. Jiménez-Sandoval, J. New Mat. Electrochem. Systems 8, 2005, 69.
- [3] V. Le Rhun, E. Garnier, S. Pronier, N. Alonso-Vante, Electrochem Commun 2, 2000, 475.
- [4] J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Power Sources 177, 2008, 286.
- [5] R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, P. J. Sebastian, J. New Mat. Electrochem. Systems 5, 2002, 81.
- [6] A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, J. M. Olivares-Ramírez, Int. J. Hydrogen Energy 34, 2009, 7983.
- [7] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", 3^a Ed., Prentice Hall, New Jersey (2001), pp. 167-184.
- [8] C. E. Anson, U. A. Jayasooriya, Spectrochim. Acta 46A, 1990, 861.
- [9] J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, O. Jiménez-Sandoval, J. Power Sources 195, 2010, 7243.