

Aplicación de nanopartículas de IrO₂-WO₃ como material anódico para la Reacción de Evolución de Oxígeno en un medio ácido

Nanoparticles of IrO₂-WO₃ application as anodic material to Oxygen Evolution Reaction in acid media

CARDONA-CANTO, Jesús Ramsés†, CRUZ-ARGÜELLO, Julio César*, TREJO-ARROYO, Danna Lizeth y CANTÉ-GÓNGORA, Daniel

Instituto Tecnológico de Chetumal, Tecnológico Nacional de México, Insurgentes 330, Col. David G. Gutiérrez, 77013, MX.

ID 1^{er} Autor: Jesús Ramsés, Cardona-Canto / ORC ID: 0000-0002-0476-9621, CVU CONACYT ID: 972701

ID 1^{er} Coautor: Julio César, Cruz-Argüello / ORC ID: 0000-0001-8664-9422, CVU CONACYT ID: 221002

ID 2^{do} Coautor: Danna Lizeth, Trejo-Arroyo / ORC ID: 0000-0001-8744-033X, CVU CONACYT ID: 175528

ID 3^{er} Coautor: Daniel, Canté-Góngora / ORC ID: 0000-0003-4520-857X, CVU CONACYT ID: 1000575

DOI: 10.35429/JSL.2019.19.6.9.15

Recibido 23 Abril, 2019; Aceptado 30 Junio, 2019

Resumen

El hidrógeno es un portador de energía atractiva y la electrólisis del agua es el proceso de producción más eficiente de H₂. Para esto se utilizan los electrolizadores tipo PEM, sin embargo, la REO es la reacción limitante siendo esta el caso de estudio. En el presente trabajo se desarrolló materiales basados en IrO₂ y WO₃ en diferentes mezclas 100, 70:30, 50:50, 30:70, respectivamente, mediante una mezcla mecánica a partir de dos síntesis de reducción química. La obtención del IrO₂ se llevó a cabo mediante 6.25mM de IrCl₃ disuelto en alcohol isopropílico ajustando el pH con 1M de NaOH y se aplicó un reductor de NH₄OH a 0.5M ajustando un pH básico de 13. El precursor obtenido se filtró y se calcinó a 400°C durante 1hr. El WO₃ se obtuvo a partir de 10mM de WCl₆ disuelto en alcohol isopropílico y polietilenglicol, generando un precursor de W(OH)_x seguido de un proceso de calcinación a 500° C por 1hr. Se caracterizó el material mediante técnicas electroquímicas de VC, VL y EIE. El material IrO₂-WO₃ (50:50) presenta una menor energía de sobrepotencial a temperatura ambiente, y una densidad de corriente máxima cercana a 20 mA/cm² a 1.8 V vs Hg/Hg₂SO₄.

Electrolizador, Nanopartículas, Reacción de Evolución de Oxígeno

Abstract

The hydrogen is an attractive energy carrier and electrolysis of water is the most efficient to H₂ production process. The OER in the anode is the limiting reaction being the case of study. In the present work materials based on IrO₂ and WO₃ were developed in different mechanical mixing 100, 70:30, 50:50, 30:70, respectively, by means of a mechanical mixture from two chemical reduction syntheses. The IrO₂ was obtained by 6.25 mM of IrCl₃ dissolved in isopropyl alcohol by adjusting the pH with 1M NaOH and a 0.5 mol NH₄OH reductant was applied by adjusting a basic pH of 13. The obtained precursor was filtered and calcined at 400 ° C for 1hr. WO₃ was obtained from 10mM WCl₆ dissolved in isopropyl alcohol and polyethylene glycol, generating a precursor of W(OH)_x followed by a calcination process at 500 ° C for 1hr. The material was characterized by electrochemical techniques of CV, LV and EIS. The IrO₂-WO₃ (50:50) material has lower activation energy of overpotential at room temperature, and a maximum current density close to 20 mA /cm² at 1.8V vs Hg/Hg₂SO₄.

Electrolyzer, Nanoparticles, Oxygen Evolution Reaction

Citación: CARDONA-CANTO, Jesús Ramsés, CRUZ-ARGÜELLO, Julio César, TREJO-ARROYO, Danna Lizeth y CANTÉ-GÓNGORA, Daniel. Aplicación de nanopartículas de IrO₂-WO₃ como material anódico para la Reacción de Evolución de Oxígeno en un medio ácido. Revista de Simulación y Laboratorio. 2019, 6-19: 9-15

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: jcruz@itchetumal.edu, mx)

†Investigador contribuyendo como primer Autor

Introducción

La contaminación ambiental hoy en día es un tema primordial a nivel mundial, las líneas de investigación buscan la obtención de aire limpio a través de la generación de electricidad verde. Si se reemplazan los combustibles fósiles por la electricidad verde, podemos reducir las emisiones de CO₂ y otros contaminantes [15]. Se estima que en el año 2015 se utilizaron alrededor de 9384 millones de toneladas equivalente de petróleo para la generación de energía [2].

Sin duda alguna es una cifra elevada de combustible fósil que, no obstante, presenta muchas desventajas como la ineficiencia en la transformación de energía, la producción de gases de efecto invernadero, lluvia ácida, y otros temas de impacto ambiental. Por otra parte, la principal desventaja del uso de combustibles fósiles es que se considera que para el año 2112 ya no exista ninguna reserva de estos combustibles [2].

Por los motivos antes mencionados, las energías renovables y los sistemas de almacenamiento de Hidrógeno son propuestos como alternativas para no depender de los combustibles fósiles y mejorar la contaminación ambiental [3, 14 & 16]. Por otra parte, se sabe que la molécula de Hidrógeno tiene más densidad gravimétrica comparada con los combustibles fósiles [2]. Sin embargo, la molécula de Hidrógeno no se encuentra de forma libre en la naturaleza. Una de las maneras limpias de obtener H₂ es por medio de la electrólisis del agua, pero la problemática es que se necesita gran cantidad de energía para llevar a cabo la separación de las moléculas de agua y por consiguiente el precio es también elevado [4-5].

Existen varias tecnologías para llevar a cabo la electrólisis del agua, en las que destacan los electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM), la cual es considerada la tecnología más prometedora para implementar el Hidrógeno en la economía [4, 13 & 18]. Si comparamos la tecnología de los sistemas tipo PEM con los electrolizadores de agua alcalina, podemos presenciar que los primeros presentan una clara ventaja, como alta eficiencia energética, alta densidad de corriente operativa, mejor confiabilidad, electrólito sólido, primer arranque y operación segura [1 & 19].

En este tipo de tecnologías (PEM) se usa un medio ácido el cual es la membrana, para el intercambio de protones (H⁺). La membrana al presentar grupos R-SO₃H altamente desprotonables, facilitan el transporte de los H⁺ a través de la misma, permitiendo llegar estos protones desde el ánodo donde ocurre la oxidación, hasta el cátodo donde ocurre la reducción.

Lamentablemente, la desventaja de este sistema se presenta en la parte anódica, cuya limitante es la reacción de evolución de oxígeno (REO), dado que esta se presenta de manera más lenta que la reacción de evolución de hidrógeno (REH) [2 & 20]. Actualmente se tiene conocimiento que los óxidos metálicos nobles tipo rutilo como el IrO₂ y el RuO₂ son considerados más eficientes para la REO en los electrolizadores tipo PEM [6, 9 & 12]. Comparando estos materiales, el RuO₂ presenta mejor actividad catalítica que el IrO₂, pero menor estabilidad que el IrO₂ en un medio ácido [1].

Por tal motivo el IrO₂ es considerado el candidato más prometedor para la REO [11]. El rendimiento de estos catalizadores en la REO depende en gran medida de las propiedades estructurales y / o morfológicas como el tamaño de partícula, la forma, el área de superficie, y la disposición de los átomos de la superficie [10].

Entonces el alto costo de estos electrolizadores tipo PEM se debe al uso de metales nobles costosos como Pd y Pt en el cátodo para la REH, e Ir y Ru en el ánodo para la REO [8 & 17]. Hoy en día, para reducir los costos de estos óxidos metálicos en los electrolizadores PEM se considera la combinación del IrO₂ con otros materiales menos costosos, como SnO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅ y Co₃N [7, 8 & 17].

Por tal motivo el presente trabajo se enfoca en disminuir el costo de esta tecnología, llevando a cabo el desarrollo de materiales basados en IrO₂ y WO₃ en diferentes mezclas 100, 70:30, 50:50, 30:70, respectivamente, mezclando dichos materiales mecánicamente a partir de una síntesis de reducción química y sol gel.

Parte experimental

Síntesis para la obtención de WO_3

Se realizó una síntesis sol-gel preparando una solución de 10 mM de WCl_6 en 40 ml de alcohol isopropílico y 5% en volumen de polietilenglicol como agente modificante. La solución se sometió a agitación constante durante 2 horas a 60 °C sucesivamente se evaporó el alcohol a 80 °C durante 52 hrs. Como resultado de la deshidratación se obtuvo un precursor que finalmente se calcinó a 500 °C en una mufla durante 1 hr. Como resultado se obtuvo WO_3 .

Síntesis para la obtención de IrO_2

Se realizó una síntesis coloidal a partir de una sal precursora, se partió de 6.24 mM de IrCl_3 . Se mezcló con 25 ml de alcohol isopropílico a una agitación constante durante 10 minutos. Seguidamente le agregamos 1 ml de 1 M de NaOH con el objeto de obtener una sustitución química y formar hidróxidos. Sucesivamente se agregó una solución 0.5 M de NH_4OH mediante un proceso de goteo durante 2 horas con el objeto de monitorear el pH a cada 15 minutos. Sucesivamente se deshidrató la solución durante 24 horas a 100° C. Por último, pasadas las 24 horas, la solución se calcinó 400° C durante 1 hora con un paso de 5°C/min. Sucesivamente fue mezclado mecánicamente con WO_3 a proporciones de 30, 50, y 70 % en peso de IrO_2 .

Caracterización electroquímica

El equipo que se utilizó para esta caracterización fue un Potenciostato/Galvanostato SP-150 de la marca biologic, con el cual obtuvimos los parámetros electroquímicos. Se realizaron pruebas como Voltamperometría Cíclica (VC), Voltamperometría Lineal (VL) y Espectroscopía de Impedancias (EIS). Todas las pruebas fueron realizadas en una celda de Pt impresa (figura 1) en condiciones de un electrolizador en un medio de 0.5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.



Figura 1 Celda de Pt impresa y Potenciostato/Galvanostato
Fuente: Elaboración Propia

Resultados y Discusión

Se determinaron los perfiles de los materiales IrO_2 al 100 % (figura 2) mediante un voltamperograma cíclico. Es posible observar los picos característicos cercanos a 0.5 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ y cercanos a 0 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ atribuidos al par de transición redox del Ir (III) / Ir (IV) y Ir (IV) / Ir (VI) de los grupos superficiales de oxi-iridio. De igual manera es posible observar la evolución de Oxígeno a potenciales cercanos a los 0.8 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Obteniendo una densidad de corriente de hasta $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

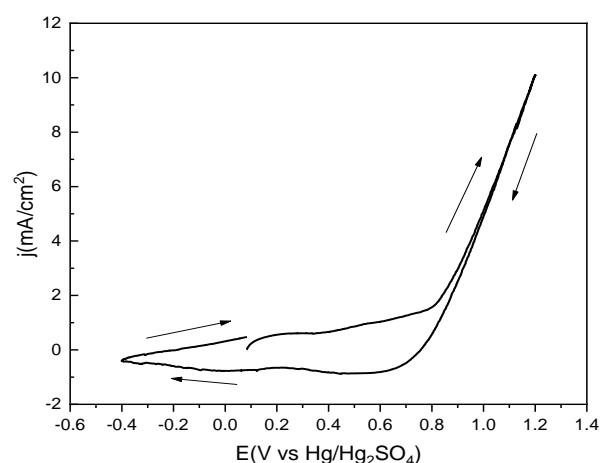


Figura 2 Voltamperograma cíclico del IrO_2 a temperatura ambiente y en un medio 0.5M de H_2SO_4
Fuente: Elaboración Propia

En la figura 3 se observa el perfil del $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (70:30), es posible observar una presencia resistiva atribuida al WO_3 opacando los picos característicos del material IrO_2 sin embargo se observa un incremento de la densidad de corriente superior al doble ($20\text{ mA}/\text{cm}^2$), esto posiblemente atribuido a la contribución del WO_3 en la reacción de evolución de Oxígeno.

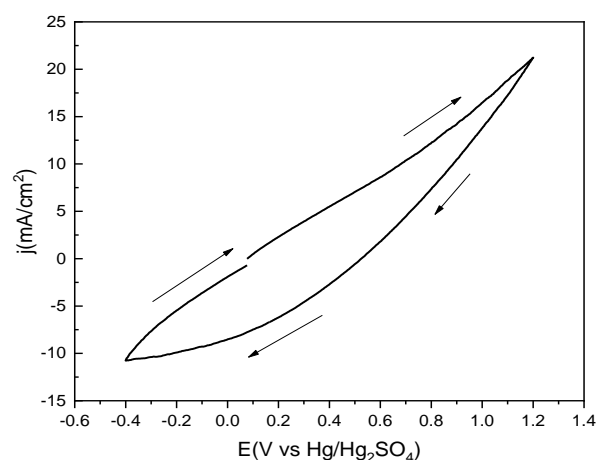


Figura 3 Voltamperograma cíclico del $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (70:30) a temperatura ambiente y en un medio 0.5M de H_2SO_4 .
Fuente: Elaboración Propia

En la figura 4 se aprecia la mezcla del $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (50:50), es posible observar un perfil parecido a la figura 1, sin embargo, de igual manera se puede observar el incremento de una capacitancia, esto posiblemente atribuido a la contribución de unión mecánica de los elementos y una dispersión heterogénea de los materiales.

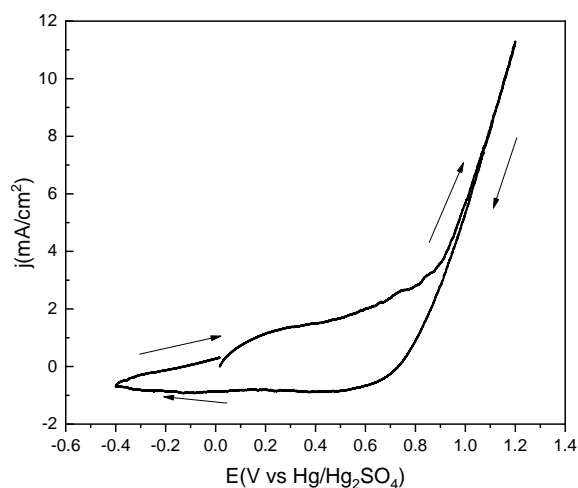


Figura 4 Voltamperograma cíclico del $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (50:50) a temperatura ambiente y en un medio 0.5M de H_2SO_4
Fuente: Elaboración Propia

Al incremento del material WO_3 (figura 5), la electrocatálisis de la reacción de evolución de oxígeno se ve afectada, disminuyendo la densidad de corriente, sin embargo, el cargado de la doble capa es más rápido, atribuyéndose al WO_3 y reduciendo su capacitancia y el sobrepotencial de activación para llevar la reacción de evolución de Oxígeno.

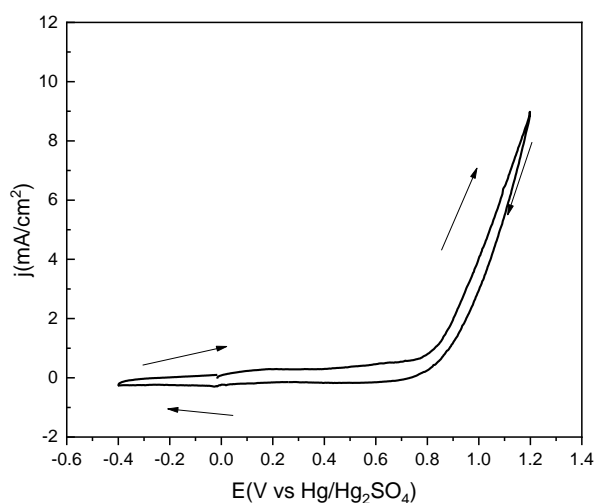


Figura 5 Voltamperograma cíclico del $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (30:70) a temperatura ambiente y en un medio 0.5M de H_2SO_4
Fuente: Elaboración Propia

En la figura 6 se puede observar las voltamperometrías lineales de los distintos materiales sintetizados y mezclados en diferentes proporciones. Es posible observar que al incremento de WO_3 el sobrepotencial de activación aumenta, sin embargo, conserva un rendimiento de igual proporción al 50:50. El IrO_2 100% presenta un rendimiento con mayor calidad, sin embargo, el material 50:50 contiene la característica de reducción de costo y rendimiento adecuado para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno.

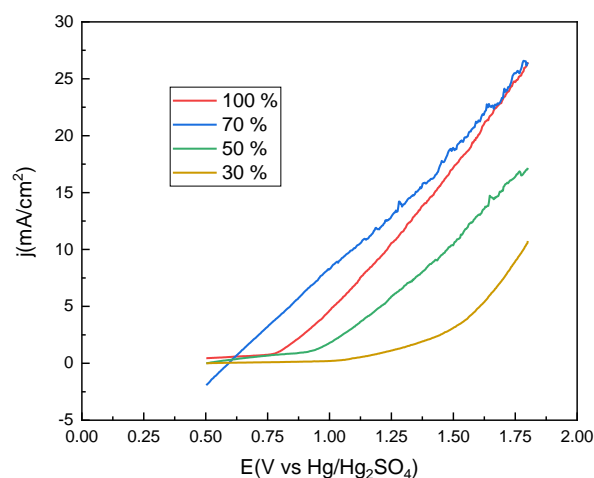


Figura 6 Voltamperometrías lineales de los materiales sintetizados en proporciones de IrO_2 mezclado con WO_3 en diferentes proporciones a Temperatura ambiente y en un medio de 0.5M de H_2SO_4
Fuente: Elaboración Propia

Se determinaron las resistencias a altas frecuencias y a la transferencia de carga mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. En la figura 7 se observa que el material IrO_2 presenta un semicírculo atribuido a la reacción de evolución de oxígeno teniendo una resistencia a altas frecuencias de $8 \Omega\text{cm}^2$ y una resistencia a la transferencia de carga de $22 \Omega\text{cm}^2$. Es posible observar que a potenciales de $0.6\text{V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ya existe un dominio de la parte de transferencia de masa, llevada a cabo por la absorción en la superficie del electrodo de burbujas de O_2 las cuales se van acumulando sobre la superficie rugosa del material hasta evolucionar a la superficie.

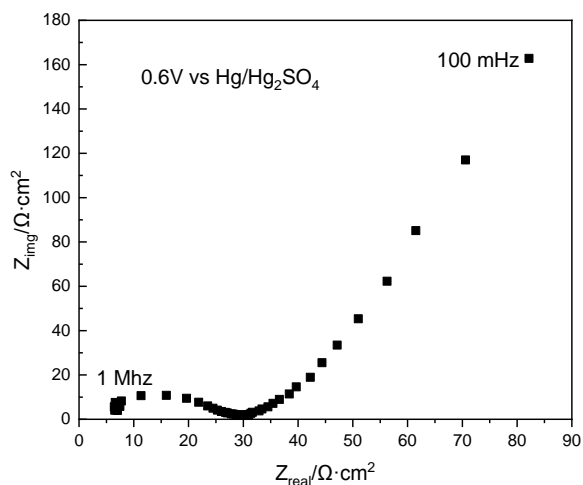


Figura 7 Espectro de impedancia electroquímica del material IrO_2 a temperatura ambiente a 0.6V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en un rango de 1MHz a 100mHz en H_2SO_4 . Fuente: *Elaboración Propia*

En la figura 8 es posible observar la presencia de dos semicírculos atribuidos a una reacción acoplada a 0.6V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ es posiblemente por la reacción superficial que presenta el WO_3 en la presencia de evolución de oxígeno, generando sobre la superficie del electrodo algún óxido superficial se llega a dar con gran velocidad durante la cinética de la reacción. De igual manera se observa la disminución de la resistencia a altas frecuencias a $6\ \Omega\text{cm}^2$ y una resistencia a la transferencia de carga de $14\ \Omega\text{cm}^2$ atribuida a la reacción de evolución de Oxígeno y una segunda reacción acoplada de $54\ \Omega\text{cm}^2$ atribuida a la reacción superficial del WO_3 la cual se puede observar durante la reacción en la voltamperometría cíclica.

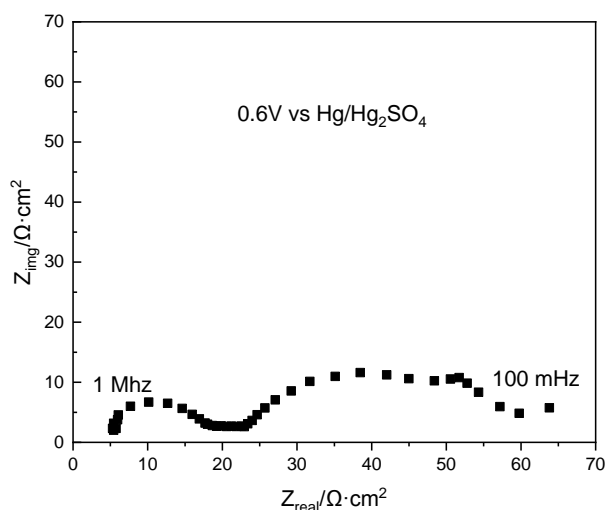


Figura 8 Espectro de impedancia electroquímica del material $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (70:30) a temperatura ambiente a 0.6V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en un rango de 1MHz a 100mHz en H_2SO_4 . Fuente: *Elaboración Propia*

En la figura 9 se observa una disminución de $5.4\ \Omega\text{cm}^2$ de la resistencia en serie atribuido a la disminución de la energía de sobrepotencial para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno y una resistencia a la transferencia de carga de $20.9\ \Omega\text{cm}^2$ teniendo una contribución a la generación de un segundo semicírculo, pero una desorción más rápida que en la figura 7, esto atribuido a la generación de O^2 y control de transferencia de masa a menor frecuencia de barrido.

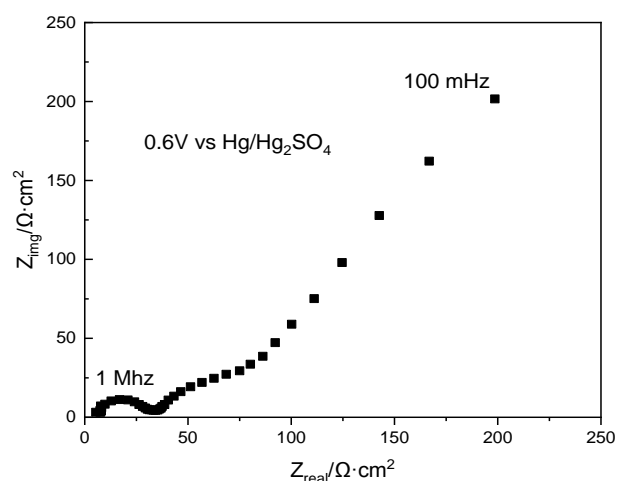


Figura 9 Espectro de impedancia electroquímica del material $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (50:50) a temperatura ambiente a 0.6V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en un rango de 1MHz a 100mHz en H_2SO_4 . Fuente: *Elaboración Propia*

En la figura 10 podemos observar un control absoluto de la transferencia de masa a 0.6V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ las resistencias son incrementadas debido a la presencia superior del WO_3 deduciendo que actúa como un soporte y no como un electrocatalizador sin embargo en exceso bloquea sitios activos del IrO_2 para llevar a cabo la reacción de evolución de Oxígeno.

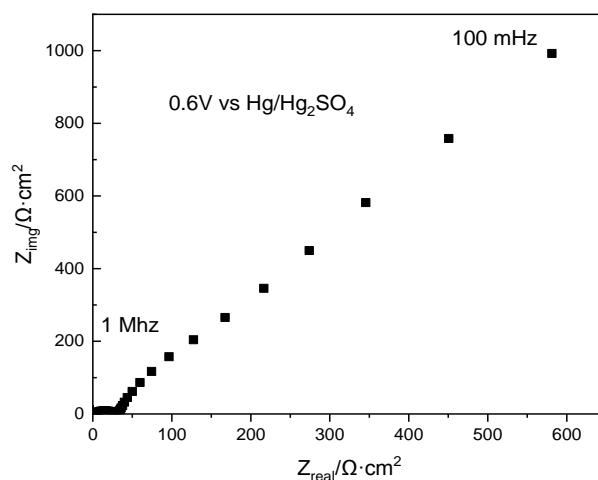


Figura 10 Espectro de impedancia electroquímica del material $\text{IrO}_2\text{-WO}_3$ (30:70) a temperatura ambiente a 0.6V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en un rango de 1MHz a 100mHz en H_2SO_4 . Fuente: *Elaboración Propia*

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT-SEP por el financiamiento mediante el proyecto Ciencia Básica 235848: " Estudio y Desarrollo de la Capa Difusora de Gas/Líquido de una Celda de Combustible Regenerativa Unificada tipo PEM".

Conclusiones

Se obtuvieron materiales basados en IrO₂ y WO₃ en diferentes mezclas 100, 70:30, 50:50, 30:70, respectivamente, mediante una mezcla mecánica a partir de dos síntesis de reducción química. Se caracterizó el material mediante técnicas electroquímicas de VC, VL y EIE. El material IrO₂-WO₃ (50:50) presenta una menor energía de sobrepotencial de activación a temperatura ambiente, y una densidad de corriente máxima cercana a 20 mA/cm² a 1.8 V vs Hg/Hg₂SO₄. De acuerdo a las resistencias de impedancia electroquímica se obtuvo una resistencia a altas frecuencias de 5.4 Ω y una resistencia a la transferencia de carga de 20.9 Ωcm². Se redujo el costo al utilizar el 50% del material IrO₂ y la utilización de un material conductor y soporte como lo es el WO₃. Siendo un material propicio para la reacción de evolución de Oxígeno en un electrolizador.

Referencias

[1] Bhanja, P. y col. (en prensa). IrO₂ and Pt Doped Mesoporous SnO₂ Nanospheres as Efficient Electrocatalysts for the Facile OER and HER. En: *Revista CHEMCATCHEM*.

[2] Browne, M. ; Zdeněk, S. y Pumera, M. (2019). Layered and two dimensional metal oxides for electrochemical energy conversion. En: *Energy Environ. Sci.*, 12, pp. 41-58.

[3] Cruz, J. y col. (2012). Nanosized Pt/IrO₂ electrocatalyst prepared by modified polyol method for application as dual function oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells. En: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 5508-5517.

[4] Faustini, M. y col. (2018). Hierarchically Structured Ultraporous Iridium-Based Materials: A Novel Catalyst Architecture for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. Manuscrito enviado para publicación.

[5] Gao, M. y col. (2017). Pyrite-Type Nanomaterials for Advanced Electrocatalysis. En: *Acc. Chem. Res.*, 50, pp. 2194-2204.

[6] García, J. y col. (2017). Generación de energía sustentable, por medio de una celda de combustible microbiana. Caso de estudio: Marismas de Altamira, Tamaulipas y Pueblo Viejo, Veracruz. En: *Revista de Energías Renovables*, 2 (1), pp. 1-11.

[7] Juárez, A. y col. (2018). Caracterización de celda para producción de hidrogeno con fin de generar combustible alternativo para motores de combustión interna. En: *Revista de Energías Renovables*, 6 (2), pp. 26-32.

[8] Jorge, A. y col. (2018). Carbon Nitride Materials as Efficient Catalyst Supports for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. En: *Nanomaterials*, 8, pp. 432.

[9] Kadakia, K. y col. (2014). Nanostructured F doped IrO₂ electro-catalyst powders for PEM based wáter electrolysis. En: *Journal of Power Sources*, 269, pp. 855-865.

[10] Li, G. y col. (2012). A Hard-Template Method for the Preparation of IrO₂, and Its Performance in a Solid-Polymer-Electrolyte Water Electrolyzer. En: *ChemSusChem*, 5, pp. 858-861.

[11] Li, G. y col. (2014). Tribolck Polymer mediated synthesis of Ir-Sn oxide electrocatalyst for oxygen evolution reaction. En: *Journal of Power Sources*, 249, pp. 175-184.

[12] Li, G. y col. (2016). Iridium-Tin oxide solid-solution nanocatalyst with enhanced activity and stability for oxigen evolution. En: *Journal of Power Sources*, 325, pp. 15-24.

[13] Maldonado, V. y col. (2018). Diseño e implementación de un sistema de adquisición de voltaje para celdas de combustible basadas en nopal. En: *Revista de Energías Renovables*, 7 (2), pp. 19-25.

[14] Ma, Z. y col. (en prensa). Reaction mechanism for oxygen evolution on RuO₂, IrO₂, and RuO₂@IrO₂ core-shell nanocatalysts. En: *Revista Journal of Electroanalytical Chemistry*.

[15] Moore, M. ; Lewis, G. y Cepela, D. (2010). Markets for renewable energy and pollution emissions: Environmental claims, emission-reduction accounting, and product decoupling. En: *Energy Policy*, 38, pp. 5056-5969.

[16] Oliveira, L. y col. (2012). A multiscale physical model for the transient analysis of PEM water electrolyzer anodes. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, pp. 10215-10224.

[17] Senthil, S. y col. (2016). Hydrothermal assisted morphology designed MoS₂ material as alternative cathode catalyst for PEM electrolyser application. En: *International Journal of Hydrogen Energy*, XXX, pp. I-10.

[18] Wang, J. y col. (en prensa). Graphene-supported iron-based nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon as a synergistic catalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. En: *Revista Royal Society of Chemistry*.

[19] Xue, Q. y col. (2018). Carbon nanobowls supported ultrafine iridium nanocrystals: An active and stable electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic media. En: *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, pp. 325-331.

[20] Yang, J. y col. (2018). A Universal Strategy to Metal Wavy Nanowires for Efficient Electrochemical Water Splitting at pH-Universal Conditions. Manuscrito enviado para publicación.