

# Electrocatalisis para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno y su implicación en el almacenamiento de energía renovable

M. V. Martínez-Huerta

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, calle Marie Curie 2, 28049 Madrid*

[mmartinez@icp.csic.es](mailto:mmartinez@icp.csic.es)

## Resumen

Las reacciones electroquímicas de reducción y evolución de oxígeno son fundamentales para el desarrollo de dispositivos electroquímicos para la conversión y el almacenamiento de energía renovable como son los electrolizadores, las pilas de combustible y las pilas regenerativas. En estos sistemas el electrolizador produce hidrógeno a partir del agua cuando hay excedente de energía eléctrica, y la pila de combustible genera electricidad cuando la demanda de la misma aumenta y se dispone de hidrógeno almacenado. Cuando estos dos dispositivos se integran en un solo módulo se obtiene lo que se conoce como pila regenerativa en una unidad, donde solamente uno de los modos (electrolizador o pila de combustible) sería operativo en el tiempo. Los esfuerzos en investigación y desarrollo se centran actualmente en obtener electrocatalizadores capaces de reducir el oxígeno y oxidar el agua, tanto en términos de eficiencia (elevados sobrepotenciales) como de durabilidad (condiciones agresivas de degradación).

## Abstract

The electrochemical reactions of oxygen reduction and evolution are fundamental for the development of electrochemical devices for the conversion and storage of renewable energy such as electrolyzers, fuel cells and regenerative fuel cells. The hydrogen would be generated from the electrolysis of water when there is excess of energy, and the fuel cell generates electricity when the demand increases and stored hydrogen is available. If both stacks are combined into a single unit, the cell is called unitized regenerative fuel cell, where only one of the two modes (electrolyser or fuel cell) can be operated at one time. Research and development efforts are currently focused on obtaining electrocatalysts capable of reducing oxygen and oxidising water, both in terms of efficiency (high overpotentials) and durability (aggressive degradation conditions).

## 1. Introducción

A finales del año 2019, más de 11.000 científicos de todo el mundo pidieron la declaración de emergencia climática mundial, advirtiendo de un “sufrimiento humano sin igual” a menos que haya cambios radicales en la actividad humana para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros factores que contribuyen al cambio climático [1]. Uno de las acciones que se indican para solucionar el problema y revertir la

tendencia es la reforma del sector energético. No sólo hay que sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables (EERR), sino que también hay que poner en marcha sistemas de captura de CO<sub>2</sub> y desarrollar procesos más eficientes desde el punto de vista energético. Para hacer frente a este desafío la electroquímica, como ciencia que estudia las transformaciones entre energía química y energía eléctrica, está llamada a desempeñar un papel fundamental. Es sorprendente que esto mismo lo expusiera en un artículo el Premio Nobel de Química, F.W. Ostwald, hace 125 años: “La manera en que se pueden resolver los problemas tecnológicos más importantes, el suministro de energía barata, se tiene que encontrar por medio de la electroquímica...”. “¡Imagínese cómo la incomparable distribución confortable y flexible que permite la energía eléctrica cambiaría el aspecto de nuestras ciudades industriales! No más humo, ni hollín, ni calderas, ni máquinas de vapor”<sup>[2]</sup>.

Reemplazar por completo a los combustibles fósiles no es posible sin una adecuada reducción de costes y un almacenamiento de la energía eficaz. La naturaleza intermitente de las EERR es uno de los factores limitantes para su mayor expansión e implementación en las redes de suministro eléctrico. Es necesario el desarrollo de sistemas capaces de almacenar energía cuando la producción excede la demanda y de liberarla en el caso contrario. En este sentido, las transformaciones electroquímicas a través de la molécula del hidrógeno, pueden ser fundamentales para este desarrollo, dando lugar a lo que se conoce como “la economía del hidrógeno” [3][4]. El H<sub>2</sub> es un gas con un elevado contenido energético que puede obtenerse mediante la electrolisis del agua a partir de EERR, y que puede ser usado en pilas de combustible para generar energía eléctrica, actuando como “vector energético” [5]. En este contexto, los electrolizadores de agua, las pilas de combustible y las pilas regenerativas destacan por su elevada eficiencia en la conversión y almacenamiento energético.

## 2. Electrocatalisis en las pilas regenerativas

Un sistema basado en una pila regenerativa consiste en integrar un electrolizador con una pila de combustible, de tal forma que en el electrolizador se obtiene el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> mediante la electrolisis del agua, y en la pila de combustible se genera electricidad y agua a partir de estos gases. Cuando estos dos dispositivos se integran en un solo módulo se obtiene lo que se conoce como pila regenerativa en

una unidad (URFC), donde solamente uno de los modos (electrolizador o pila de combustible) sería operativo en el tiempo. En un diseño típico de una URFC cada electrodo está siempre en contacto con el mismo gas, hidrógeno u oxígeno, y la polaridad de la celda cambiará cuando el sistema cambie de modo de operación [6] (Figura 1). La gran ventaja es que un mismo sistema realiza ambas funciones, de productor de hidrógeno cuando hay excedente de energía eléctrica y de productor de electricidad cuando la demanda de la misma aumenta y se dispone de hidrógeno almacenado. De ese modo es posible compensar la diferencia entre oferta y demanda debida a las variaciones de producción de energía eléctrica a lo largo del tiempo que caracteriza a las energías renovables, así como las variaciones de demanda a lo largo del tiempo que caracteriza al comportamiento de la sociedad. Es, por tanto, un extraordinario sistema de almacenamiento de energía a gran escala gracias al H<sub>2</sub>, el elemento químico más abundante de la naturaleza. De esta forma, en presencia de agua y una fuente de energía renovable tendríamos de una tecnología con un ciclo de vida "virtualmente ilimitado", permitiendo un suministro de energía de forma descentralizada con emisión cero de contaminantes, y una elevada energía específica.

Estos sistemas utilizan electrolito de membrana polimérica, igual que la que se utiliza en la de las pilas de combustible de membrana polimérica de baja temperatura (~100°C), que puede ser de intercambio protónico (PEM) o de intercambio aniónico (AEM). El núcleo principal de estos dispositivos electroquímicos está formado por dos capas catalíticas ensambladas

a la membrana polimérica (MEA, membrane electrode assembly), donde las reacciones electroquímicas que tienen lugar son las siguientes: la evolución de hidrógeno (HER) y la evolución de oxígeno (OER), en electrolizadores y pilas regenerativas; y la reducción de oxígeno (ORR) y oxidación de hidrógeno (HOR) en ambas pilas de combustible (Figura 1). Son reacciones que ocurren en la interfaz electrolito/electrodo en donde el electrocatalizador juega un papel crítico, y con alta complejidad debido a que se combinan tres estados físicos diferentes: sólido (electrocatalizador, membrana), líquido (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y gaseoso (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Parámetros como las propiedades químicas superficiales o la morfología de los materiales, y el pH de operación van a ser fundamentales en la actividad catalítica.

La electrocatalisis se complica en una configuración URFC, debido a que es necesario trabajar con electrocatalizadores bifuncionales. En el electrodo de hidrógeno, donde tienen lugar las reacciones de evolución y oxidación de hidrógeno, y donde sólo se intercambian dos electrones y dos protones con un solo intermedio de reacción, es termodinámicamente posible encontrar un electrocatalizador bueno tanto para la reacción directa como para la inversa (Pt) sin que tenga implícito un sobrepotencial de reacción [7]. Sin embargo, el principal problema de estos sistemas se plantea en el electrodo de oxígeno, y concretamente en la obtención de electrocatalizadores bifuncionales, capaces de reducir el oxígeno y oxidar el agua, tanto en términos de eficiencia (elevados sobrepotenciales) como de durabilidad (condiciones agresivas de degradación).

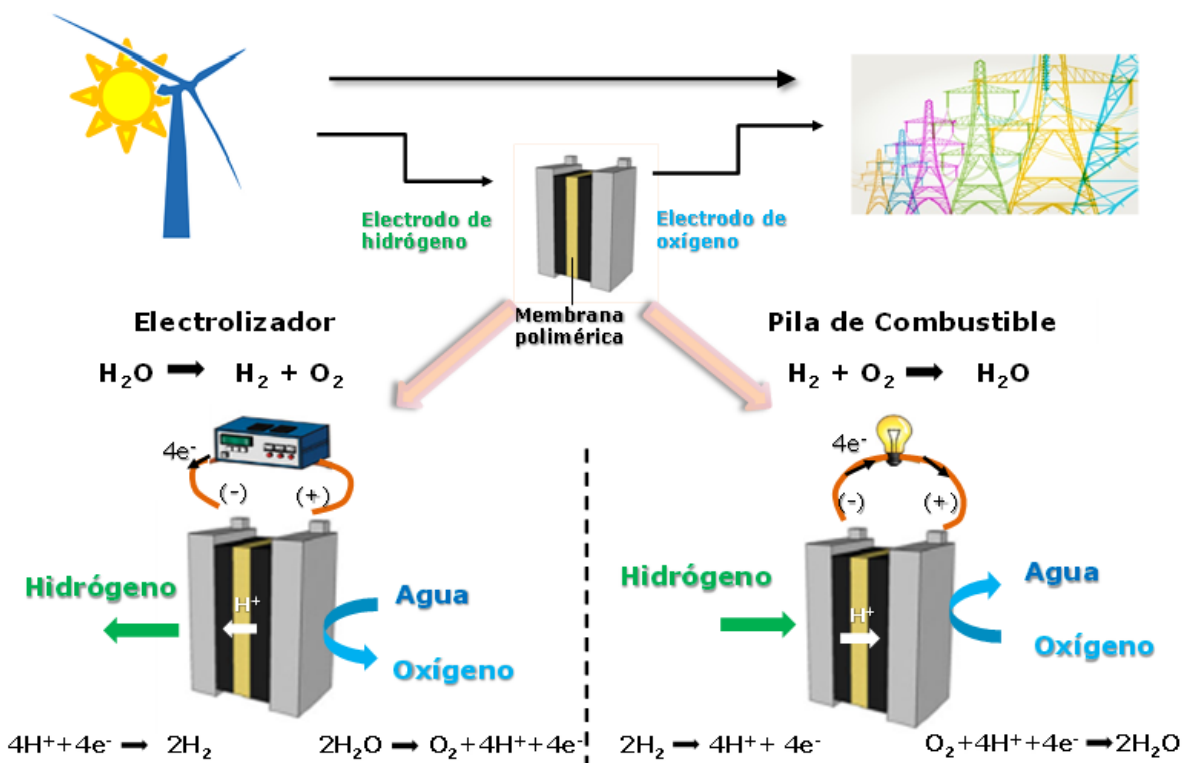
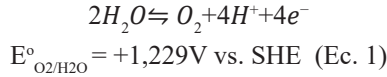


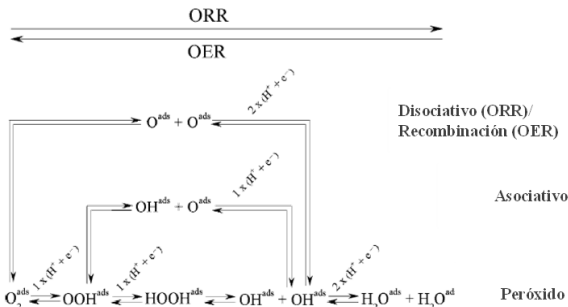
Figura 1. Representación esquemática de una pila de combustible regenerativa. Adaptado de [6].

**Reacciones electroquímicas de reducción y evolución de oxígeno**

En el caso concreto de un sistema de pilas regenerativas utilizando como electrolito el Nafion® (membrana intercambiadora de protones), la reacción global que tiene lugar en el electrodo de oxígeno sería la siguiente (Figura 1):



que se corresponde con la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el sentido directo, y con la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el sentido inverso [8]. Ambas son reacciones complejas que incluyen el intercambio de cuatro electrones y cuatro protones, y la rotura (ORR) o formación (OER) de un enlace O-O. Hoy en día el mecanismo de la reacción es un tema controvertido con diferentes caminos paralelos y donde se involucran numerosos intermedios de reacción [9][10]. Tanto para la OER como para la ORR, en una primera etapa se produce la adsorción de oxígeno y agua, respectivamente. La molécula de agua adsorbida puede convertirse en grupos hidroxilo adsorbidos mediante el intercambio de dos electrones y dos protones. A continuación, la interconversión de grupos  $O_{2, ads}$  y  $OH_{ads}$  se puede realizar mediante tres mecanismos paralelos de reacción (Esquema 1):



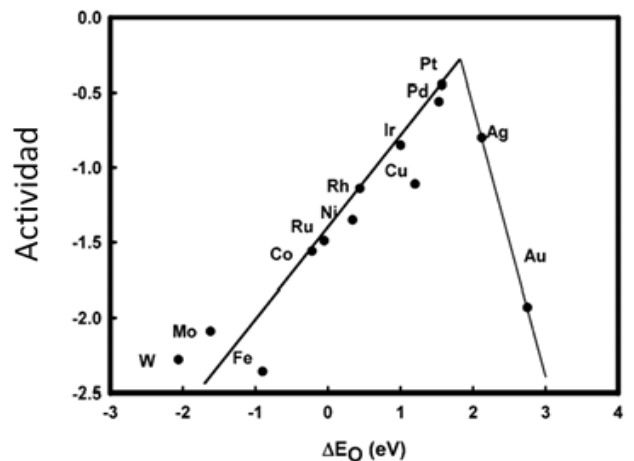
**Esquema 1.** Propuesta de mecanismo para la ORR y la OER en medio ácido. Adaptado de [9].

1) *Mecanismo disociativo (ORR)*. En la ORR, si la rotura del enlace O-O es anterior a las transferencias electrónicas se habla del mecanismo disociativo. En este camino de reacción, la molécula de oxígeno se rompe dando lugar a dos oxígenos adsorbidos, que se reducen sucesivamente a  $OH_{ads}$  y  $H_2O_{ads}$ . El sentido inverso en la OER el mecanismo se conoce como recombinación. 2) *Mecanismo asociativo*. En la ORR, el oxígeno adsorbido intercambia primero un electrón dando lugar a un grupo  $OOH_{ads}$ . Si este grupo  $OOH_{ads}$  se disocia luego dando lugar a un hidroxilo adsorbido y un  $O_{ads}$  que posteriormente se reduce también a  $OH_{ads}$ , hablamos de mecanismo asociativo. 3) *Mecanismo peróxido*. Si el grupo  $OOH_{ads}$  intercambia otro electrón dando lugar a peróxido adsorbido hablamos del mecanismo peróxido. En este último, el peróxido adsorbido formado se puede disociar en dos grupos  $OH_{ads}$  y continuar su reducción hasta dar agua o se puede

desorber del electrodo dando lugar a un cómputo global de la reacción de solo dos electrones. Hay que tener en cuenta que el peróxido es un subproducto no deseado porque favorece la degradación de las membranas poliméricas de pilas de combustible y pilas regenerativas en una unidad. El proceso competitivo entre la desorción del peróxido y su disociación será fundamental para la selectividad de productos obtenida.

**3. Electrocatalizadores para el electrodo de oxígeno**

Para un diseño racional de electrocatalizadores activos y estables en las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, es necesario conocer la estructura electrónica en su superficie que permita anticipar la fuerza con la que esa superficie se unirá a los adsorbentes [11]. Teniendo en cuenta el principio de Sabatier, que indica que hay una fuerza de adsorción óptima de los intermedios de reacción en la superficie catalítica, de manera que no sea demasiado fuerte como para no permitir la desorción de los productos ni demasiado débil como para no adsorberlos adecuadamente, se pueden obtener gráficos tipo volcán que representen la actividad catalítica frente a una propiedad de un intermedio adsorbido (descriptor), como puede ser su energía de Gibbs [12][11]. La Figura 2 muestra la representación de tipo volcán para la ORR. En ella se representa la actividad catalítica de diferentes metales frente a la fuerza de adsorción de oxígeno [13]. Se puede observar como el platino es el metal más activo para la ORR, con una fuerza de adsorción más cercana a la óptima.



**Figura 2.** Representación tipo volcán de la actividad hacia la ORR de diferentes metales en función de la fuerza de adsorción de oxígeno. Adaptado de [13].

En el sentido inverso, el platino es prácticamente inactivo en la OER [14]. En este caso, los catalizadores más óptimos no coinciden con los de la ORR, y serían óxidos metálicos de transición, siendo los óxidos de rutenio e iridio los más activos [15]. El hecho de que los catalizadores adecuados para la ORR no lo son para la OER y viceversa, es debido a que las energías de adsorción de los intermedios  $O_{ads}$ ,  $OH_{ads}$  y  $OOH_{ads}$  están relacionadas entre sí, lo

que implica que las superficies capaces de estabilizar uno de los intermedios de reacción no estabilizarán correctamente los demás intermedios [7][11]. Esto además conlleva que tanto la ORR como la OER requerirán de un sobrepotencial respecto al potencial estándar de la reacción (1.23 V).

Como los requerimientos energéticos de ambas reacciones son diferentes, los electrocatalizadores bifuncionales del electrodo de oxígeno en una URFC estarán formados por una mezcla de un catalizador activo para la ORR con otro activo para la OER, generalmente por una mezcla de metales nobles como el Pt, Ir y Ru. Los esfuerzos en investigación y desarrollo se centran actualmente en la reducción de la cantidad de metal noble o incluso su completa sustitución con catalizadores no nobles y, por tanto, mucho más económicos, así como en la mejora de la durabilidad del dispositivo. Existen diferentes estrategias, como la aleación con otros metales o mezcla con óxidos metálicos y/o el uso de diferentes soportes [8][16][17][18] "ISSN": "00134686", "abstract": "Oxygen evolution reaction (OER. Estudios recientes han mostrado que la combinación de estructuras avanzadas de carbono dopados con heteroátomos como el nitrógeno, junto con mezclas híbridas con óxidos metálicos presentan un gran potencial teórico para catalizar las reacciones del oxígeno (reducción/evolución). Una estrategia muy prometedora es la combinación de estas estructuras en catalizadores híbridos nanoestructurados capaces de lograr un efecto sinérgico entre una alta actividad y una adecuada durabilidad de los componentes.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y FEDER a través del proyecto HIBRIPEM ENE2017-83976-C2-1-R, y la Red de Excelencia REPICOMES ENE2017-90932-REDT.

### Referencias

- [1] W.J. Ripple, C. Wolf, T.M. Newsome, P. Barnard, W.R. Moomaw, *World Scientists' Warning of a Climate Emergency*, *Bioscience*. 70 (2019) 8–12.
- [2] W. Ostwald, No Title, *J. Electrochem.* 1 (1894) 122.
- [3] J. Rifkin, *The hydrogen economy: The creation of the worldwide energy web and the redistribution of power on earth*. Ed: New Ed, 2003.
- [4] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu, *Wind energy and the hydrogen economy - review of the technology*, *Sol. Energy*. 78 (2005) 647–660.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, *The Hydrogen Issue*, *ChemSusChem*. 4 (2011) 21–36.
- [6] J.W. Desmond Ng, Y. Gorlin, T. Hatsukade, T.F. Jaramillo, *A Precious-Metal-Free Regenerative Fuel Cell for Storing Renewable Electricity*, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1545–1550.
- [7] M.T.M. Koper, *Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis*, *J. Electroanal. Chem.* 660 (2011) 254–260.

- [8] M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, *Electrocatalysts for low temperature fuel cells*, *Catal. Today*. 285 (2017).
- [9] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer, *Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 102–121.
- [10] M. Roca-Ayats, *Carburos y nitruros de titanio como soportes electrocatalíticos para pilas de combustible de baja temperatura*. Universidad Autónoma de Madrid, Tesis doctoral 2016.
- [11] F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, *First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges*, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 3–11.
- [12] A.B. Laursen, I.C. Man, O.L. Trinhammer, J. Rossmeisl, S. Dahl, *The Sabatier principle illustrated by catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition on metal surfaces*, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 1711–1715.
- [13] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode*, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17886–17892.
- [14] I.C. Man, H.Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, *Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces*, *ChemCatChem*. 3 (2011) 1159–1165.
- [15] M.A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, *Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis*, *Electrochem. Energy Rev.* 1 (2018) 483–530.
- [16] M. Martínez Huerta, *Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana polimérica*, *Boletín Del Grup. Español Del Carbón*. (2016) 12–14.
- [17] M. Roca-Ayats, E. Herreros, G. García, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, *Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride*, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016).
- [18] J.M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, J.I. Pardo, M.J. Lázaro, *CoTiO<sub>3</sub>/NiO nanocomposites for oxygen evolution and oxygen reduction reactions: Synthesis and electrocatalytic performance*, *Electrochim. Acta.* 331 (2020).