

Síntesis y caracterización de Pt-Ti y su desempeño electroquímico como material bifuncional para las reacciones de reducción y desprendimiento de oxígeno en medio ácido.

Blanca Irene Regueira-Rosas^{1,2}, Suilma M. Fernández-Valverde^{2*}

¹*Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México D. F. 11801, México.*²*Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Ex-Rancho La Virgen, Metepec, Edo. de México.*

[*suilma.fernandez@inin.gob.mx](mailto:suilma.fernandez@inin.gob.mx)

RESUMEN

La aleación Pt-Ti, se sintetizó por la técnica de Sol-Gel, empleando como precursores, ácido butírico y propóxido de titanio a una temperatura de 50°C y a agitación constante, agregando por último glicerol, obteniendo un gel de color amarillo yema de huevo. El gel fue descarboxilado a 400°C durante 2 horas. El producto se caracterizó por: Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y EDAX,. Las imágenes obtenidas mostraron aglomerados de partículas en un rango de 200 a 300nm las cuales están formados por cristalitos aun más pequeños, de acuerdo al espectro de DRX. Y el análisis químico realizado presenta el platino, titanio y remanentes de carbón y oxígeno provenientes de la descarboxilación del gel. Los sobrepotenciales, referidos al NHE, obtenidos a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ fueron de 1.5 V para la RDO y 540 mV para la RRO. Las determinaciones se realizaron en una celda de 100 mL utilizando como electrodo de referencia el de Hg/Hg₂SO₄ en H₂SO₄ 0.5M, como contraelectrodo una malla de platino. En un Potenciostato-Galvanostato, Princeton Applied Research, modelo 273A utilizando el programa Echem.

Palabras clave: Sol-Gel, Pt-Ti, Reacción de reducción de oxígeno, Reacción de desprendimiento de oxígeno, materiales bifuncionales para oxígeno

1. Introducción

En la implementación de las celdas de combustible unificadas que funcionen con hidrógeno se necesita conocer el desempeño de todos los materiales implicados, entre ellos el de los electrolizadores tanto para la Reacción de Desprendimiento de Oxígeno (RDO) al funcionar como electrolizador y la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) al funcionar en una celda de combustible. El objetivo del presente trabajo es obtener una aleación de Pt-Ti y evaluar su desempeño electroquímico como material bifuncional para las reacciones antes mencionadas.

2. Parte experimental

La aleación de Pt-Ti se preparó en un vaso de precipitado sobre una plancha de agitación previamente calentada a 50°C, allí se agregó un ácido y a éste se le incorporó con agitación constante el propóxido de titanio IV, posteriormente se le agregó el compuesto de platino y por último el glicerol. El gel se formó en 48 h y fue de color amarillo, yema de huevo. El gel obtenido se descarboxiló por calentamiento a 400°C y el material se caracterizó por técnicas físicas. La caracterización electroquímica se realizó en una celda de vidrio, de tres electrodos con capacidad de 100 ml. La aleación se probó en medio ácido 0.5M y temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato.

Caracterización física y química del material.

La caracterización por se realizó por Difracción de Rayos X (DRX) en un Difractómetro marca Siemens D 5000, el cual utiliza la $K\alpha$ del cobre, en un intervalo de 20 a 80 grados en geometría 2θ , a un voltaje de 35 Kv y una corriente de 25 mA. La morfología y el análisis químico se hicieron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en un microscopio electrónico de bajo vacío marca JEOL, modelo JSM-5900LV acoplado a un detector de rayos X de silicio-litio, que permite analizar los elementos presentes a partir de la Energía de los rayos X generados por los electrones que pasan a ocupar el lugar de un electrón en un orbital con mayor energía y que se conoce como EDX- por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-Ray) y la morfología con los electrones dispersados. En el análisis se utilizó cinta de aluminio para evitar la presencia de carbón proveniente del soporte.

Caracterización electroquímica.

La respuesta electroquímica para las reacciones de reducción y desprendimiento de oxígeno, se realizaron en una celda electroquímica de 3 electrodos: electrodo de referencia (Hg/Hg_2SO_4 en H_2SO_4 0,5M), electrodo auxiliar (alambre de platino) y el electrodo de trabajo, para el cual se utilizó una pasta de grafito con nujol y se colocó aproximadamente 4/5 de la pasta en el electrodo y la parte restante se rellenó con la mezcla del material.

Los electrodos fueron activados, previo a los estudios de la RRO y RDO, con barridos de potencial en atmósfera de nitrógeno y al final se estableció su comportamiento en dicho medio. Las reacciones de RRO y de RDO se determinaron en un Potenciostato/Galvanostato Princeton Applied Research modelo 273 A, utilizando una celda electroquímica de vidrio con una capacidad de 100 ml, el electrodo de referencia fué el de Hg/Hg_2SO_4 en H_2SO_4 0,5M y el contraelectrodo una malla de platino. El desempeño del electrodo para la RRO se realizó por voltamperometría lineal, utilizando un electrodo disco rotatorio EG&G modelo 636, a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm con velocidades de barrido de potencial de $5mVs^{-1}$. Para la RDO los estudios se realizaron por voltamperometría cíclica con un barrido de potencial de $5mVs^{-1}$.

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra el análisis elemental obtenido por EDX del material obtenido y calcinado a 400°C, donde se observa la presencia de platino y de titanio y además de carbón y oxígeno en bajas concentraciones, proveniente de la descarboxilación del gel.

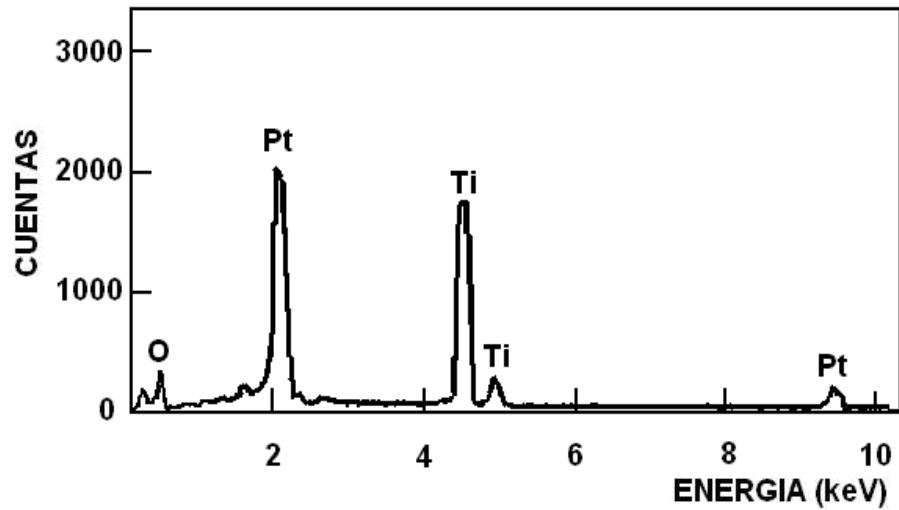


Fig.1. Espectro EDX del material obtenido por Sol-gel

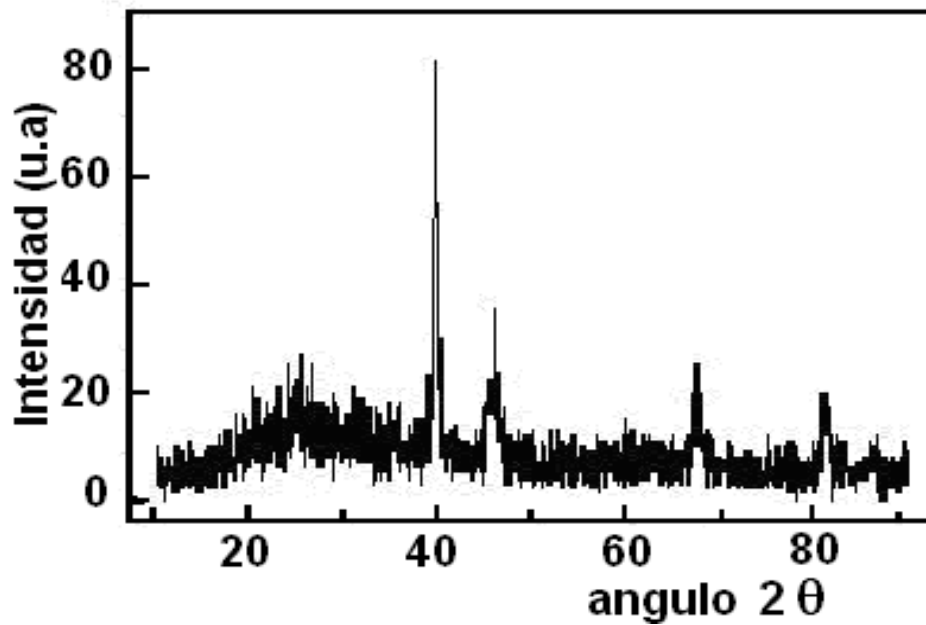


Fig. 2. Espectro de difracción de Rayos X del material obtenido

Las reflexiones del espectro de difracción de rayos X de la figura 2; son muy parecidos a los patrones de difracción de las tarjetas 03-065-3259, 03-065-2868 y 01-088-2321 correspondientes a la aleación Pt_3Ti y a los elementos Pt y Ti respectivamente, todos ellos en cristalización cúbica, por lo que es necesario un análisis por una técnica que permita determinar los enlaces del platino y del titanio para asegurar la formación de la aleación.

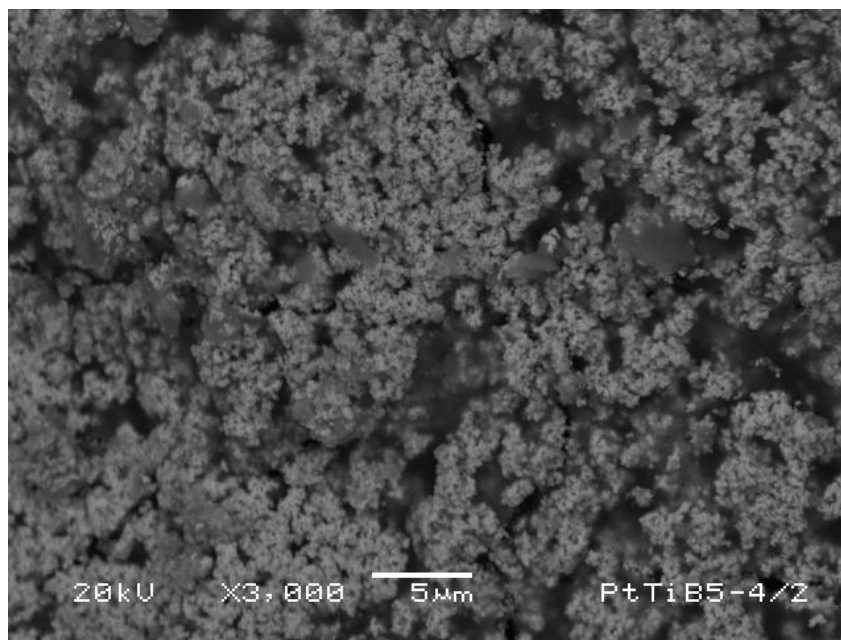


Fig.3. Imagen obtenida en el MEB del material platino-titanio sintetizado por sol-gel.

En la imagen obtenida por microscopía de barrido del material obtenido por sol-gel que se encuentra en la figura 3 se observan aglomeradas formados por partículas nanométricas que se encuentran en el intervalo de 100 a 200 nm y que presentan una distribución equimolecular del platino y del titanio.

La respuesta voltamperométrica para la reacción de desprendimiento de oxígeno en medio de ácido sulfúrico 0.5 M se muestra en la figura 4, el sobrepotencial para la RDO es de 1.5 mV y a 2.0 V en relación al ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno) se obtiene una densidad de corriente de 46 mA/cm²

Marshall (1) y colaboradores reportan en el mismo medio utilizado en este trabajo un valor de 2.8 mAcm⁻² para el óxido de IrSnO₂ a un potencial de 1.5 V, si se compara este valor con el gráfico de la figura 4, se observa al mismo voltaje una densidad de corriente de 4 mAcm⁻², la cuál muestra que el Pt-Ti tiene una densidad de corriente superior al IrSnO₂ en 1.2 mAcm⁻². Pero inferior en 2 mAcm⁻² para la aleación de Pb-Bi (2) conteniendo 7% de Bi, en un medio sulfúrico 4.79 M y a una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹.

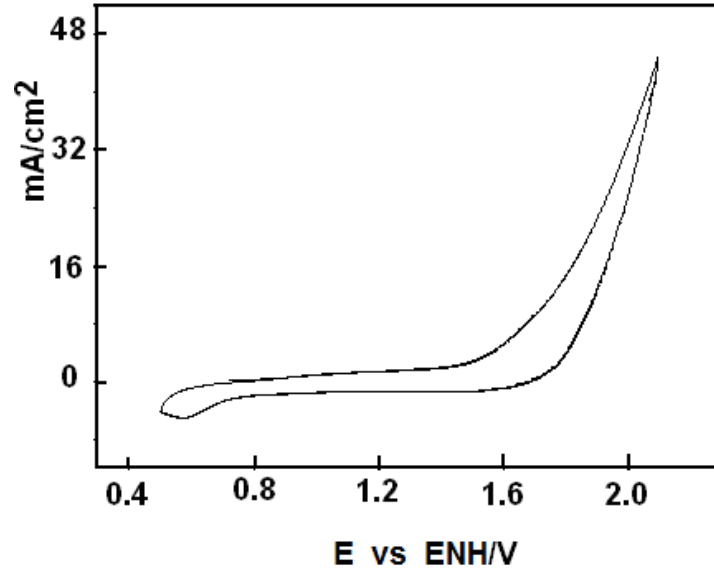


Fig.4. Voltametría Cíclica para la RDO del Pt-Ti.

Las voltametrías lineales para la reacción de reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación se muestran en la figura 5, allí se observan incrementos favorables de la densidad de corriente en función de la velocidad de rotación. El sobrepotencial para la RRO es de 540 mV lo que es comparable a lo obtenido para una mezcla de platino con rutenio en una relación de 1:1 (3) y para el MoOsSe obtenido en medio orgánico a partir de descarboxilación de carbonilos que es de 570 mV (4). En cambio la aleación de PtFe obtenido por aleado mecánico muestra un valor de sobrepotencial para la RRO de 0.85 mV (5).

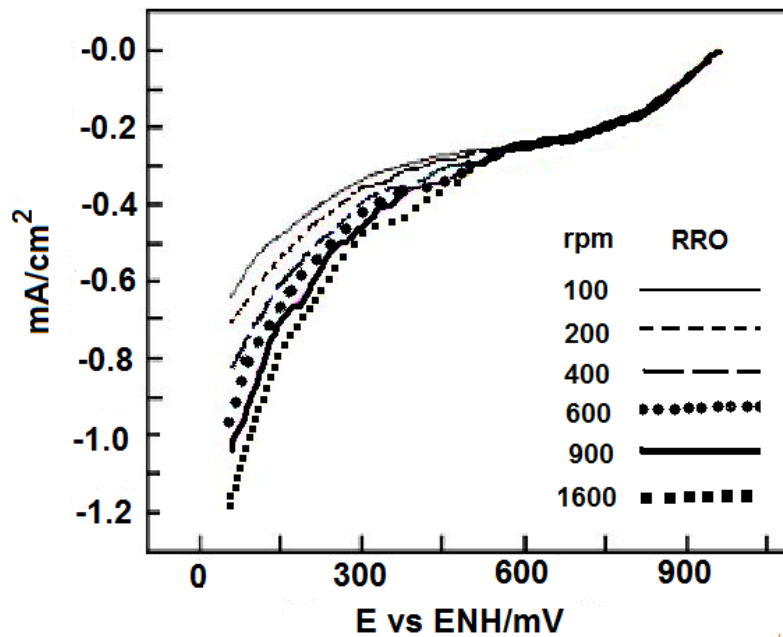


Fig.6. Voltametría lineal del Pt-Ti en ac. sulfúrico 0.5 M con velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} a diferentes velocidades de rotación .

4. Conclusiones.

La síntesis por la técnica de sol-gel propuesta en este trabajo permitió obtener un material que parece corresponder a la aleación de platino-titanio y presenta un desempeño tanto para las reacciones tanto de desprendimiento como de reducción de oxígeno. Lo anterior lo hace adecuado para ser utilizado como material bifuncional, para las reacciones antes mencionadas, en una celda regenerativa unificada.

5. Agradecimientos

Esta Investigación forma parte del proyecto CB-906 del ININ. Los autores agradecen a la Quím. Leticia Carapia y al Técnico Jorge Pérez por su colaboración y apoyo con los espectros de difracción y de las microscopías realizadas y a CONACYT por el apoyo financiero bajo el proyecto CB-2007-01-84970.

6. Referencias

- [1] Electrochemical characterisation of $\text{Ir}_x\text{-Sn}_{1-x}\text{-O}_2$ powders as oxygen evolution Electrocatalysts, A.Marshall, B.Borresen, G.Hagen, M.Tsyppkin, R.Tunold, *Electrochemica Acta* 51 (2006) 3161-3167.
- [2] Oxygen evolution reaction on lead-bismuth alloys in sulfuric acid solution, W. S. Li, H.Y.Chen, X.M.Long, F.H.Wu, Y.M.Wu, J.H.Yan, C.R.Zhang, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 902-907.
- [3] Reacción de reducción de oxígeno en mezclas de Pt comercial y rutenio sintetizado en medio orgánico, Oscar Enríquez-Montes de Oca, Fernández Valverde S. M., *Memorias del VI Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno*, Septiembre de 2006.
- [4] Oxygen Electroreduction in Acid Media by an Amorphous Mo-Os-Se carbonyl cluster compound, O. Solorza Feria, S. Citalán Cigarroa, R.Rivera Noriega, S.M. Fernández Valverde, *Electrochemistry & Communicationes* 1 (1999)585-589.
- [5] Pt, PtCo and PtNi electrocatalysts prepared by mechanical alloying for the oxygen reduction reaction in 0.5M H_2SO_4 , M.A. García Contreras, S.M. Fernández Valverde*, J.R. Vargas García, M. A. Cortés Jácome. J.A. Toledo Antonio, C. Ángeles Chávez, *Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6672-66.