

## **ELECTROCATALIZADORES DE Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C PREPARADOS POR CVD PARA LA REACCION DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

R. G. González-Huerta<sup>1</sup>, B. Ruiz-Camacho<sup>1,\*</sup>, M. A. Valenzuela<sup>1</sup> V., O. Rios-Berny<sup>1</sup>, R. Vargas-García<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Lab. de Catálisis y Materiales, CP. 07738, México D.F.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Depto. Ing. Metalúrgica, CP. 07738, México D.F

Tel 57296000 ext 55293, beatrizruizcamacho@gmail.com

### **RESUMEN POSTER**

Dentro de la búsqueda de nuevos electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), con mayor estabilidad a los potenciales y temperatura de operación de las pilas de combustible tipo PEM ( $E > 0.9$  V,  $T > 65^{\circ}\text{C}$ ), en este trabajo se realizó un estudio de la síntesis y caracterización electroquímica de materiales de tamaño nanométrico de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C (10 %wt.) preparados por depósito químico en fase vapor (CVD), empleando acetil-acetonato de platino, óxido de titanio nanométrico y carbón Vulcan XC-72. La caracterización estructural de los nanomateriales Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C, se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y quimisorción de hidrógeno. El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y electrodo de disco rotario (EDR). Se determinó el área superficial real activa de Pt mediante adsorción-desorción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO). En DRX se identificaron los planos cristalográficos del platino y del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en su fase rutilo. Del estudio cinético se dedujo que el Pt/C sintetizado por el método CVD presentó la mejor respuesta electroquímica para la RRO, mostrando un potencial de circuito abierto de 0.98 V, comparado con el Pt/TiO<sub>2</sub>/C ( $E=0.96$  V).

## **1.- Introducción**

Recientemente se han incrementado las investigaciones en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores para ser utilizados en el cátodo de una celda de combustible, específicamente se pretende obtener catalizadores con mayor estabilidad a las condiciones de operación de las celdas ( $E > 0.9$  V,  $T > 65$  °C) [1-9]. Los resultados de dichas investigaciones indican que el uso del  $\text{TiO}_2$  en nanocompuestos a base de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ , presentan mayor desempeño electroquímico y estabilidad, comparados con el  $\text{Pt/C}$  convencional.

Una ruta alternativa para producir materiales de tamaño nanométrico es el método CVD (Chemical Vapor Deposition), Depósito químico en fase vapor, el cual tiene ventajas tales como, que no está restringido a una forma de depósito determinada, se obtienen catalizadores de tamaño nanométrico, la velocidad de depósito es alta, no requiere muy alto vacío y el equipo puede adaptarse a muchas variantes de proceso [10].

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de electrocatalizadores de  $\text{Pt/C}$  y  $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ , preparados por Depósito Químico en Fase Vapor. Los electrocatalizadores preparados se caracterizaron y evaluaron en la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), los resultados obtenidos indican que el  $\text{Pt/C}$ , presenta mayor actividad electrocatalítica para la RRO, comparado con el  $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ , debido principalmente al tamaño de partícula y la distribución obtenida.

## **2.- Condiciones experimentales**

### *2.1. Preparación de los electrocatalizadores*

La preparación de los catalizadores  $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$  se llevo a cabo utilizando el método de depósito químico en fase vapor (CVD) [10]. Para la síntesis de los electrocatalizadores  $\text{Pt/C}$  y  $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$  (10% wt. Pt) se utilizó acetilacetonato de platino ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ ) (Aldrich), nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo (Aldrich) y carbón Vulcan XC-72® como precursores de Pt,  $\text{TiO}_2$  y Carbón.

Se utilizó un reactor horizontal de cuarzo de pared caliente con atmósfera de  $N_2$ . Las condiciones de operación utilizadas fueron una presión de 5 torr, 200 °C de temperatura de evaporación de los precursores ( $C_{10}H_{14}O_4Pt$  y del  $TiO_2$ ) y 250 °C de temperatura para su impregnación en el carbón. El flujo de  $N_2$  utilizado fue de 100 ml/min

## *2.2. Caracterización estructural*

Los electrocatalizadores Pt/C y Pt/ $TiO_2$ /C se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX), Quimisorción de  $H_2$  y área BET. Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 AXS, equipado con una radiación de  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) a 40kV y 30 mA, en un rango de 20 a 100 grados  $2\theta$  con una velocidad de  $0.25^\circ/\text{min}$ . Los análisis de Quimisorción de  $H_2$  y área BET se realizaron empleando un analizador Micromeritics Autochem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD).

## *2.3. Caracterización electroquímica*

### *2.3.1. Sistema Electroquímico*

Los materiales Pt/C y Pt/ $TiO_2$ /C se caracterizaron electroquímicamente en la RRO en medio ácido ( $H_2SO_4$  0.5 M) a 25 °C, mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. El sistema electroquímico consistió de un potencióstato-galvanostato EG&G PAR modelo 263A, una celda convencional de tres electrodos: un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de  $Hg/Hg_2SO_4$ , 0.5M  $H_2SO_4$  ( $E=0.680\text{ V}/ENH$ ) y un contraelectrodo de malla de platino. El electrodo de trabajo de  $0.196\text{ cm}^2$  de área geométrica, se preparó depositando una película delgada de catalizador sobre carbón vítreo, agregando  $8\mu\text{l}$  de tinta catalítica, preparada con 1 mg de catalizador mezclado con  $6\mu\text{l}$  de Nafion líquido (5 wt. %, Du Pont, 1000 EW) y  $60\mu\text{l}$  de alcohol etílico.

### *2.3.2. Voltametría Cíclica*

La técnica de voltamperometría cíclica consiste de un proceso de reducción-oxidación sobre la superficie electrocatalítica, para eliminar impurezas y capas de óxidos adsorbidos.

Se realizaron 30 barridos cíclicos en atmósfera de argón (Ar) a una velocidad de 100 mV seg<sup>-1</sup>, en una ventana de potencial de 0 V a 1.2 V/NHE.

### *2.3.3. Voltametría Lineal*

La técnica de electrodo de disco rotatorio, se llevó a cabo para determinar la actividad electrocatalítica de los compuestos sintetizados Pt/TiO<sub>2</sub>/C para la RRO. Esta técnica, consiste en saturar el electrolito con oxígeno, burbujeando durante 30 minutos. Los experimentos de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900 y 1600 rpm. La velocidad de barrido fue de 5 mV seg<sup>-1</sup>.

### *2.3.4. Adsorción-Desorción de CO*

El área superficial electroquímicamente activa (EAS, Electrochemical Active Surface Area) se determinó mediante la técnica de CO stripping [11]. Una vez activado el electrocatalizador mediante voltametría cíclica, se polariza el sistema en 0 V (ENH) y se burbujea CO por 3 minutos directamente sobre el electrodo, para que el gas de CO se adsorba en los sitios activos de la superficie del electrocatalizador. Enseguida se burbujea Argón (Ar) por 5 minutos en el electrolito, para eliminar trazas de CO disuelto. Posteriormente se llevan a cabo dos ciclos de barrido de potencial de 0 a 1.2 V (ENH) a una velocidad de 20 mV s<sup>-1</sup>. En el primer ciclo se observa la oxidación del CO adsorbido y en el segundo ciclo la desorción del mismo.

## **3.- Resultados y discusión**

### *3.1. Resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> y área BET.*

En la Tabla 1, se indican los resultados de diámetro promedio de partícula, área metálica, y dispersión metálica obtenidos de la prueba de quimisorción de H<sub>2</sub>. Los catalizadores sintetizados mostraron un diámetro de partícula <30 nm. El menor tamaño de partícula (3.3nm) y la mayor dispersión (33.94%) se obtuvo con el Pt/C.

Los resultados del área BET nos indican que el electrocatalizador Pt/C presenta un área superficial de 196.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mientras que el Pt/TiO<sub>2</sub>/C tiene un área superficial a 103 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, esta disminución en el área esta asociado a la presencia del TiO<sub>2</sub> en la superficie del Carbón.

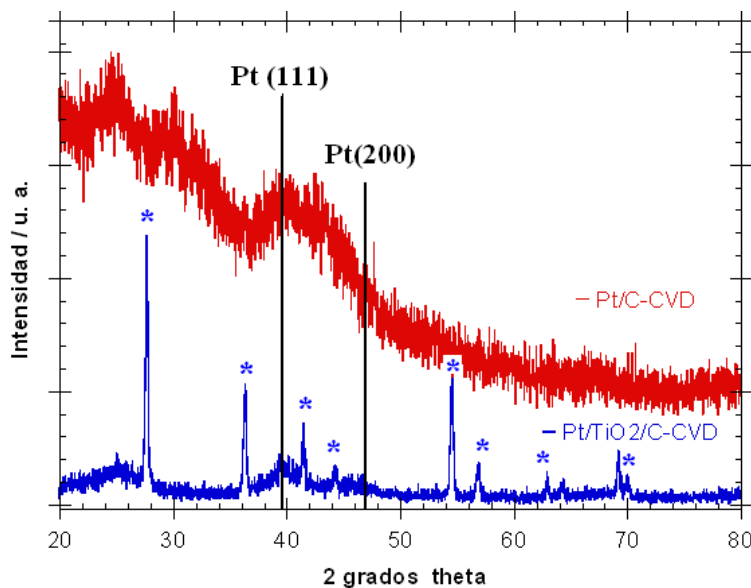
(El área del TiO<sub>2</sub> (18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y del carbón Vulcan (230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) se midieron a las mismas condiciones).

*Tabla I. Propiedades estructurales de los electrocatalizadores de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C.*

Catalizador	Diámetro de partícula (nm)	Dispersión de metal (%)	Área metálica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> metal)	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Pt/TiO <sub>2</sub> /C	29.4	3.84	9.49	90.36
Pt/C	3.3	33.96	83.88	196.3

### 3.2. Resultados de DRX

En la Figura 1, se presentan los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C, sintetizados por la técnica de CVD. Se observa que en ambos catalizadores se definen los planos cristalográficos del Pt (111) y (200) alrededor de 39.8 y 46.2 grados 2 theta (2θ), respectivamente. En el compuesto Pt/TiO<sub>2</sub>/C, además de los picos correspondientes al Pt, también se encontraron los planos cristalográficos del TiO<sub>2</sub> en su fase rutilo (110), (101), (111), (210), (211), (220), (301) alrededor de 27.45, 35.09, 41.23, 44.05, 54.32, 56.64, 69.01 grados 2θ.



*Figura 1. DRX de los electrocatalizadores Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C sintetizados por CVD*

### 3.3. Resultados de caracterización electroquímica

La Figura 2, presenta el ciclo final de la voltametría cíclica de activación, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para los compuestos de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C. Los voltamogramas indican el comportamiento característico del platino, mostrando que la mejor respuesta se obtuvo con el compuesto Pt/C. El voltamograma del compuesto Pt/TiO<sub>2</sub>/C muestra una baja densidad de corriente y el pico de reducción de oxígeno muy poco definido, lo que indica, en una primera instancia una baja distribución del platino sobre el soporte, lo cual coincide con los datos de porcentaje de dispersión metálica de la técnica de quimisorción de H<sub>2</sub> (Tabla I).

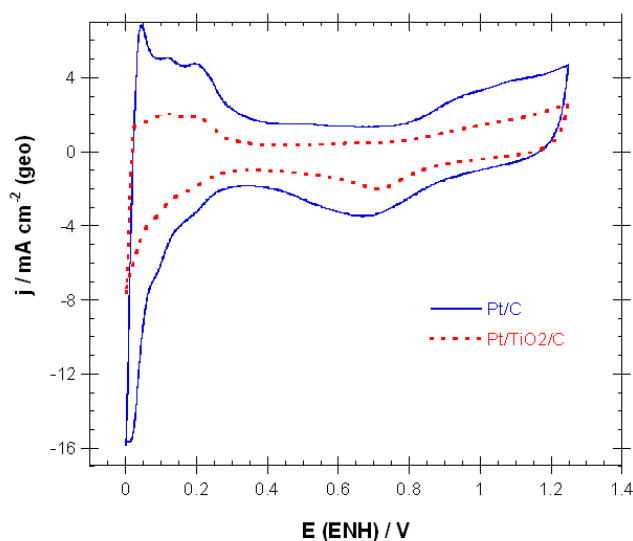


Figura 2. Voltamogramas de los electrocatalizadores Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C, sintetizados por la técnica de CVD. Electrolito utilizado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M a 100 mV/s y 25°C.

En la Figura 3-a y 3-b, se muestran los gráficos obtenidos de la técnica EDR de los electrocatalizadores Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C, respectivamente. En ambos gráficos, se aprecia una zona de control cinético, a bajos sobre-potenciales, entre 0.98 y 0.80 V/NHE, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción. Es decir, la densidad de corriente es independiente de la velocidad de rotación del electrodo. También, se observa una zona de control difusional, a altos sobrepotenciales, a partir de 0.6 y hasta 0.1 V/NHE, donde la densidad de corriente límite depende de la velocidad de rotación, ya que el proceso está controlado por el transporte de masa. En este rango de potencial existen mesetas horizontales bien definidas, indicado que existe una buena dispersión del

catalizador sobre el soporte y la difusión del oxígeno sobre los sitios activos del catalizador es eficiente, esto representa que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo con la suficiente velocidad que permite al sistema tener un control total de la velocidad de reacción por medio de la difusión. La zona con control mixto se encuentra en un rango de potencial entre 0.80 y 0.6 V/NHE, donde la transferencia electrónica y el transporte de masa, contribuyen a la velocidad de reacción. Sin embargo, el nanocompuesto muestra una mayor magnitud en la densidad de corriente.

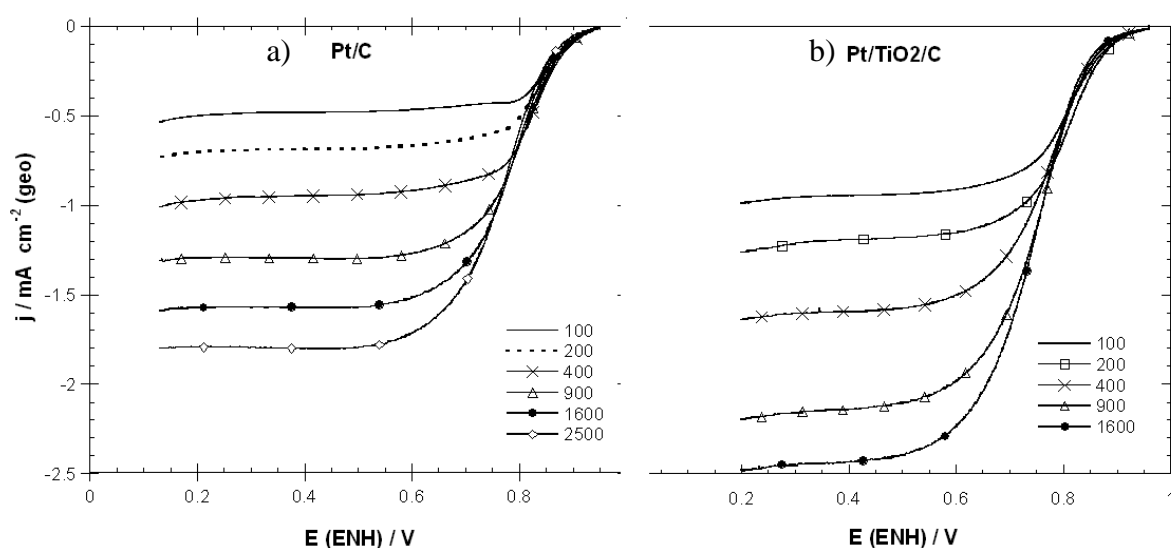


Figura 3. a-b) Voltametría lineal de los electrocatalizadores Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C sintetizados por el método CVD.

En la Figura 4, se presentan los resultados del ciclo de adsorción-desorción del CO sobre los electrodos de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C. Esta es una reacción modelo, utilizada para determinar indirectamente el área superficial electroquímica activa (EAS) de un electrocatalizador. Se cuantifica la cantidad de CO adsorbido mediante dos ciclos de voltametría cíclica, realizando la integración característica i-E en el intervalo de 0 a 1.2 V (ENH), se utiliza un valor de 0.420  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , el cual corresponde a una monocapa de CO adsorbido [11].

El pico observado en el intervalo de potencial de 0.8 a 1.0 V (ENH) corresponde al primer ciclo de voltametría cíclica, y esta asociado a la oxidación del CO adsorbido. La desorción del CO se puede visualizar cuando se realiza el segundo ciclo de voltametría cíclica (inserto

de la Figura 4). El compuesto Pt/C presenta un pico de oxidación de CO de una magnitud mucho mayor con respecto al Pt/TiO<sub>2</sub>/C, bajo las mismas condiciones de experimentación. Esta diferencia, está relacionada con la distribución del Pt sobre la superficie del electrodo. Los resultados de EAS se presentan en la Tabla II.

Utilizando el método de adsorción-desorción de protones ( $H_{upd}$ ) [12], se cuantifico el EAS correspondiente al intervalo de 0.05 a 0.2 V (ENH), tomando en cuenta un valor de 210  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  y el gráfico inserto en la Figura 4, el cual se obtiene en el ciclo 2 de desorción de CO [11]. En la Tabla II, se resume el área electroquímicamente activa obtenida por ambos métodos (CO-stripping y  $H_{upd}$ ), los cuales son de la misma magnitud.

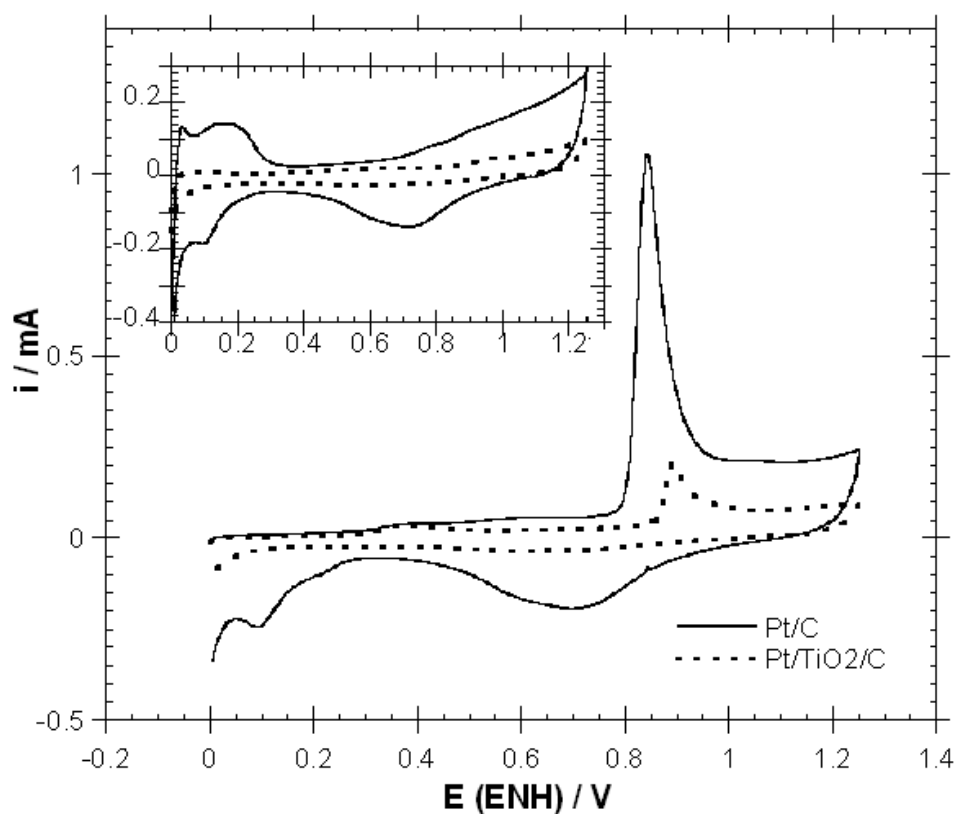


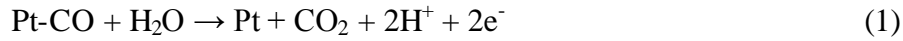
Figura 4. Voltametría de adsorción-desorción de CO ( $C_{stripping}$ ) sobre los electrodos de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C (ciclo 1). El inserto corresponde al ciclo 2 de desorción del CO. El electrolito utilizado  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, 25 °C y 20  $\text{mV s}^{-1}$ .



Tabla II. Parámetros cinéticos obtenidos de los electrocatalizadores de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C.

Catalizador	$E_{ca}$ , V (ENH)	$-b$ , mV dec <sup>-1</sup>	EAS ( $H_{upd}$ ) cm <sup>2</sup>	EAS (CO- stripping) cm <sup>2</sup>	E/V a $J_o=0.1$ mAcm <sup>-2</sup>
Pt/TiO <sub>2</sub> /C	0.96	96	2.23	1.73	0.88
Pt/C	0.98	81	6.59	8.47	0.89

Asimismo, se puede observó que el pico de adsorción del CO sobre el nanocompósito Pt/TiO<sub>2</sub>/C, presenta un corrimiento a la derecha en la posición de su máximo, hasta un valor de 0.89 V. Lo que significa que se requiere aplicar un mayor potencial, para llevar a cabo la oxidación del CO, ecuación 1 [11-13].



En la Figura 5, se observa una relación semi-logarítmica de la pendiente de Tafel de los catalizadores sintetizados Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C. Estas pendientes de Tafel se obtuvieron realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético. En la Tabla II, se indica un resumen de los parámetros cinéticos calculados para los catalizadores sintetizados.

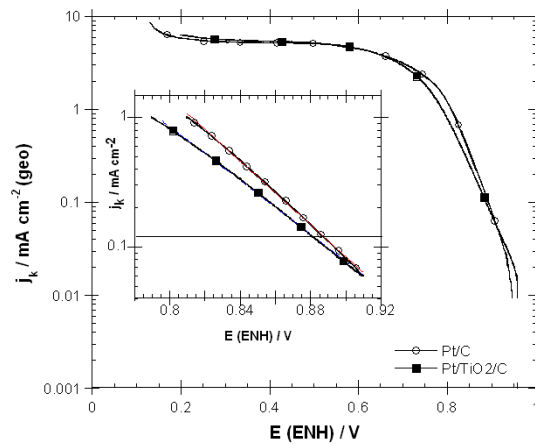


Figura 5. Pendientes de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C.

#### 4.- Conclusiones

El método de depósito químico en fase vapor permite obtener electrocatalizadores de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>/C de tamaño nanométrico, con actividad electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, el material que presenta mayor respuesta electroactiva es el Pt/C, lo cual está relacionado con los valores de diámetro promedio de partícula y el porcentaje de dispersión metálica obtenidos de la técnica de quimisorción de H<sub>2</sub>. Asimismo, este comportamiento electroquímico está relacionado con los resultados de área electroquímicamente activa obtenida a partir de la técnica de adsorción-desorción de CO, la cual es de mayor magnitud para el Pt/C respecto al Pt/TiO<sub>2</sub>/C, analizado a las mismas condiciones de operación. De acuerdo con los resultados de DRX, se logró identificar los planos cristalográficos del Pt en ambos materiales, para el caso del nanocompuesto también se observaron los planos cristalográficos del TiO<sub>2</sub> en su fase rutilo.

#### 5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al programa de becas PIFI y CONACyT, Ref 46094. Al CYTDF (Proyecto PICS08-37) y al IPN (SIP-20100530) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto.

#### 6.- Referencias

- [1] S. Zhang, X. Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, M. Schulze, *J. of Power Sources*, 194, 588 (2009).
- [2] E. Antolini, *Appl. Catal. B: Environmental*, 88, 1 (2009).
- [3] K.-W. Park, K.-S. Seol, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4352 (2003).
- [4] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S.-i. Yamazaki, K. Yasuda, *Electrochem. Communications*, 7, 183 (2005).
- [5] M. Gustavsson, P. Ekström Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson, B. Kasemo, J. *Power Sources*, 163, 671 (2007).
- [6] L. Xiong, A. Manthiram, *Electrochim. Acta*, 49, 4163 (2004).
- [7] J. Shim, C. Lee, H. Lee, J. Lee, E. J. Cairns, *J. Power Sources*, 102, 172 (2001).
- [8] L. Timperman, Y. J. Feng, W. Vogel, N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta*, in press (2009).

- [9] W. Vogel, L. Timperman, N. Alonso-Vante, *Appl. Catal. A: General*, 377, 167 (2010).
- [10] M. A. García Contreras, *Electrocatalizadores a base de platino, cobalto y níquel, preparados por aleado mecánico y CVD para la reacción de reducción de oxígeno*, Tesis de doctorado, IPN (2007).
- [11] H. Schulenburg, J. Durst, E. Muller, A. Wokaun, G. C. Sherer, *J. Electroanal. Chem.* 642, 52 (2010).
- [12] J. M. Doña Rodríguez, J. A Herrera Melián, J. Pérez Peña, *J. Chem. Ed.*, 77, 1195 (2000).
- [13] T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochimica Acta* 52, 5606 (2007).