

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOCOMPÓSITOS Pt/TiO₂/C PARA LA RRO

Rosa Guadalupe González Huerta¹, Beatriz Ruiz Camacho^{1,*}, Miguel Ángel Valenzuela Zapata¹, Virginia Collins Martínez²

¹IPN-ESIQIE, Lab. Catálisis y Materiales, CP. 07738, México D.F.

²CIMAV, Lab. Nacional de Nanotecnología, Depto. de Química de Materiales CP. 31109, Chihuahua, Chih., México,

*Tel 57296000 ext 55293, beatrizruizcamacho@gmail.com

RESUMEN ORAL

Dentro de los principales retos que se tienen en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), es el obtener catalizadores a base de platino (Pt), más baratos y más estables, utilizando diferentes y nuevas rutas de síntesis. En la búsqueda de catalizadores más estables, en este trabajo se propuso la adición de un óxido semiconductor (TiO₂) al catalizador convencional Pt/C, para formar nanocompósitos estables de Pt/TiO₂/C (10 % wt. Pt) utilizando dos métodos de síntesis de nanopartículas de Pt, foto-depósito en fase líquida (LPPD) y depósito químico en fase vapor (CVD). Se utilizó acetilacetato de platino como precursor del Pt. La preparación del sustrato TiO₂/C (15.85 % wt) se realizó mediante hidrólisis del isopropóxido de titanio sobre el carbón. Se analizaron las propiedades estructurales y electroquímicas de dos diferentes nanocompósitos Pt/TiO₂/C de acuerdo al ruta de preparación. La caracterización de los nanocompósitos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Se determinó el área superficial electroquímicamente activa de Pt (cm²) mediante las pruebas de adsorción-desorción de hidrógeno (H_{upd}) y monóxido de carbono (CO stripping). Mediante DRX se identificaron los planos cristalográficos del platino y del óxido de titanio en su fase anatasa y rutilo. En los resultados TEM se encontró un tamaño de partícula de Pt <10nm. El Pt/TiO₂/C sintetizado por el método LPPD presentó la mejor respuesta electroquímica para la RRO.

1.- Introducción

En las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), el electrocatalizador de platino soportado en carbón (Pt/C) es uno de los componentes fundamentales. El carbón Vulcan es el soporte más empleado debido a su elevada área superficial y su buena conductividad eléctrica. Sin embargo, se ha encontrado que a potenciales elevados ($E > 0.9$ V), el carbón se degrada produciendo CO_2 , provocando la aglomeración de partículas de Pt y por lo tanto la desactivación de las celdas de combustible [1-2]. En la búsqueda de nuevos sustratos que presenten mayor estabilidad química, estudios recientes, indican que el uso de óxidos semiconductores como el TiO_2 , para formar nanocompuestos de Pt/óxido semiconductor/C, muestran mayor estabilidad en el medio de trabajo, que los materiales de Pt/C puros [3-9].

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de electrocatalizadores de Pt/ TiO_2 /C, sintetizados por dos técnicas: i) Foto-Depósito en Fase Líquida (LPPD) y ii) Depósito Químico en Fase Vapor (CVD). Los electrocatalizadores Pt/ TiO_2 /C fueron caracterizados y evaluados en la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en medio ácido, los resultados obtenidos indican que a partir del método de LPPD, se obtienen electrocatalizadores con mayor actividad electrocatalítica para la RRO, comparado con el método de CVD.

2.- Condiciones experimentales

2.1. Preparación de los electrocatalizadores

Para la síntesis de los electrocatalizadores Pt/ TiO_2 /C (10% wt. Pt) se utilizó acetilacetionato de platino ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) (Aldrich), isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), nanopartículas de TiO_2 en su fase rutilo (Aldrich) y carbón Vulcan XC-72® como precursores de Pt, TiO_2 y Carbón.

La preparación de los catalizadores Pt/ TiO_2 /C se llevó a cabo utilizando dos métodos de síntesis i) el método de foto-depósito en fase líquida (LPPD) y ii) el método de depósito químico en fase vapor (CVD). En la tabla 1, se especifican los catalizadores sintetizados.

Tabla I. Clasificación de los electrocatalizadores Pt/TiO₂/C sintetizados

Electrocatalizador	Método de síntesis de nanopartículas de Pt	Formación del sustrato TiO₂/C (15:85)
Pt/TiO ₂ /C-F	Foto-depósito (F)	Hidrólisis de iso-propóxido de titanio
Pt/TiO ₂ /C-CVD	Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)	CVD

El electrocatalizador Pt/TiO₂/C-F se sintetizó a partir del método de LPPD [10-11]. Se obtuvieron nanopartículas de Pt, al irradiar una solución de acetyl-acetonato de Pt en etanol (1×10^{-4} M) con una lámpara de luz negra ($\lambda=365\text{nm}$). Los coloides de nanopartículas formados, se depositaron en un sustrato de TiO₂/C (15:85 % wt.), el cual fue preparado mediante la hidrólisis de isopropóxido de titanio (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) en etanol a 25 °C [6]. Se adicionó carbón Vulcan de acuerdo al porcentaje requerido y se mantuvo en agitación por 2h. Se secó en la estufa a 120 °C y finalmente se trató térmicamente en un ambiente oxidativo a 450 °C por 2 h.

Por otro lado, el Pt/TiO₂/C-CVD se preparó utilizando el método de CVD [12]. Utilizando un reactor horizontal de cuarzo de pared caliente, los precursores utilizados fueron acetyl-acetonato de Pt, nanopartículas de TiO₂ (Aldrich) y Carbón Vulcan, en una atmósfera de Nitrógeno (N₂). Se utilizó una presión de 5 torr, 200 °C de temperatura de evaporación de los precursores (C₁₀H₁₄O₄Pt y del TiO₂) y 250 °C de temperatura para su impregnación en el carbón. El flujo de N₂ utilizado fue de 100 ml/min

2.2 Caracterización estructural

Los electrocatalizadores Pt/TiO₂/C-F y Pt/TiO₂/C-CVD obtenidos se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Bruker D8 AXS, equipado con una radiación de Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) a 40kV y 30 mA, en un rango de 20 a 100 grados 2 θ con una velocidad de 0.25°/min. Asimismo, se caracterizó mediante espectroscopia dispersa de electrones (EDS), utilizando un microscopio electrónico de

barrido marca JEOL y microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un microscopio CM-200 marca Philips.

2.3. Caracterización electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Los materiales de Pt/TiO₂/C se caracterizaron electroquímicamente en medio ácido (H₂SO₄ 0.5 M) a 25°C, utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio, para determinar su actividad y estabilidad en la RRO.

El sistema electroquímico consistió de un potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 263^a y una celda convencional de tres electrodos: un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄, 0.5M H₂SO₄ (E=0.680 V/ENH) y un contraelectrodo de una malla de platino. El electrodo de trabajo de 0.196 cm² de área geométrica, se preparó depositando una película delgada de catalizador sobre carbón vítreo, agregando 8μl de tinta catalítica, preparada con 1 mg de catalizador mezclado con 6μl de Nafion líquido (5 wt. %, Du Pont, 1000 EW) y 60μl de alcohol etílico.

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⁻¹, en una ventana de potencial de 0 V a 1.2 V/NHE. La técnica de electrodo de disco rotatorio, se llevó a cabo para determinar la actividad electrocatalítica de los compuestos sintetizados Pt/TiO₂/C en la RRO. Esta técnica, consiste en saturar el electrolito con oxígeno, burbujeándolo 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⁻¹.

2.3.2. Adsorción-Desorción de CO

El área superficial electroquímicamente activa (EAS, Electrochemical Active Surface Area) se determinó mediante la técnica de CO stripping [13]. Una vez activado el

electrocatalizador mediante voltametría cíclica, se polarizó el sistema en 0 V (ENH) y se burbujeó CO por 3 minutos directamente sobre el electrodo, para que el gas de CO se adsorba sobre la superficie. Enseguida se burbujeó Argón (Ar) por 5 minutos en el electrolito, para eliminar trazas de CO disuelto. Posteriormente se llevaron a cabo dos ciclos de barrido de potencial de 0 a 1.2 V (ENH) a una velocidad de 20 mV s^{-1} . En el primer ciclo se observó la oxidación del CO adsorbido y en el segundo ciclo la desorción del mismo.

3.- Resultados y discusión

3.1 Resultados de DRX

En la Figura 1, se presentan los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados Pt/TiO₂/C-F y Pt/TiO₂/C-CVD, sintetizados por las técnicas de LPPD y CVD. Se observa que en ambos catalizadores de Pt/TiO₂/C están presentes los planos cristalográficos del Pt (111) y (200) alrededor de 39.8 y 46.2 grados 2theta, respectivamente. Sin embargo, la intensidad de los picos del Pt, es mayor con la técnica de CVD, lo cual, indirectamente nos indica un mayor tamaño de cristal.

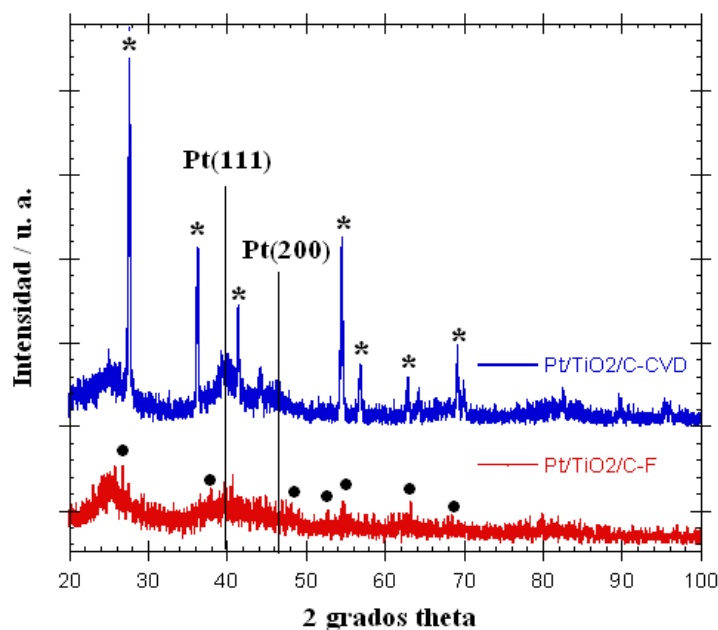


Figura 1. DRX de los electrocatalizadores Pt/TiO₂/C sintetizados por LPPD y CVD TiO₂ en su fase (*) rutilo y (●)anatasa.

Lo mismo, se observa en los planos del TiO_2 , es mayor la intensidad de los picos del TiO_2 al utilizar el proceso de CVD. Esto, puede estar asociado a dos factores: i) el método de síntesis y ii) la fuente precursora de TiO_2 . Por CVD, se utilizó TiO_2 comerciales en su fase rutilo, mientras que en el método LPPD se partió del isopropóxido de titanio, que al ser hidrolizado y tratado térmicamente produce óxido de titanio en su fase anatasa.

3.2. Resultados de TEM

En la figura 2, se observan dos imágenes de campo claro y oscuro de TEM de $\text{Pt/TiO}_2/\text{C-F}$, donde se puede apreciar que las nanopartículas de Pt presentan un tamaño promedio menor a 10 nm y se encuentran distribuidas homogéneamente sobre el carbón. Asimismo, se observa que la morfología de las partículas consisten básicamente de esferas irregulares.

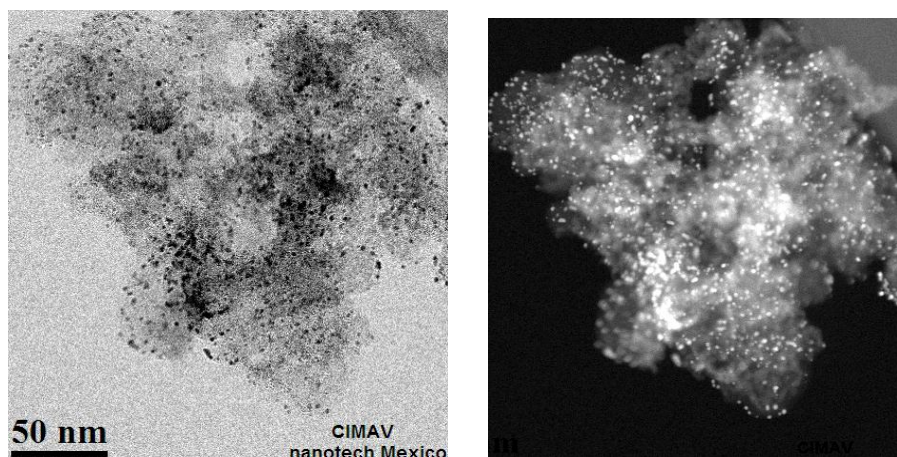


Figura 2. Imágenes de TEM en campo claro y campo oscuro del $\text{Pt/TiO}_2/\text{C-F}$.

Para determinar la distribución de los elementos de la muestra $\text{Pt/TiO}_2/\text{C-F}$ se realizó un mapeo por análisis elemental mediante Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS). En la Figura 3, se muestra una imagen de SEM de la zona que se utilizó para realizar el mapeo, en donde las distribuciones del C, O, Ti y Pt corresponden a los elementos que componen la muestra, el silicio detectado se asocia a la lámina utilizada para soportar a la muestra. Se encontró un contenido 9.69, 3.92, 65 y 17.89 % en peso de Pt, O, C y Ti, respectivamente. Claramente se puede apreciar que estos elementos se encuentran bien dispersos en todo el material.

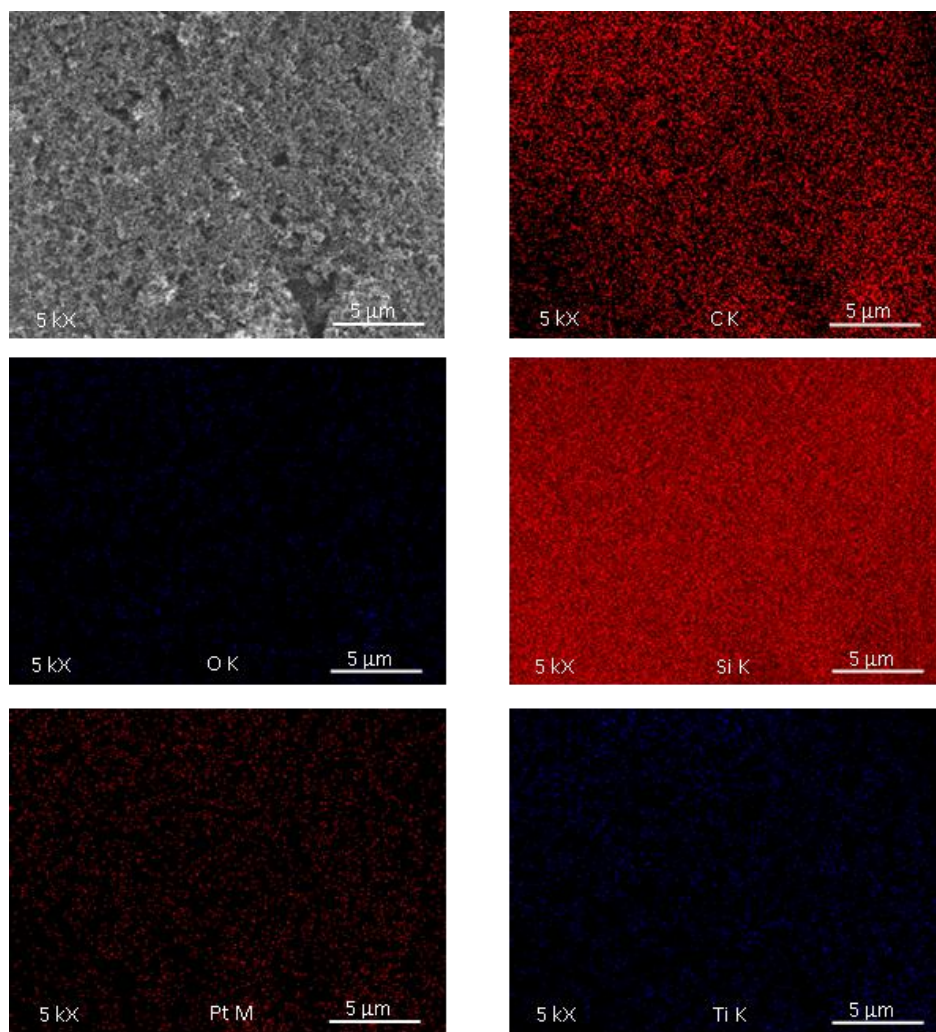


Figura 3. Imagen de SEM y análisis elemental mediante espectroscopía dispersa de energía del electrocatalizador Pt/TiO₂/C-F.

3.3 Resultados de caracterización electroquímica

La Figura 4 presenta el ciclo final de la voltametría cíclica de activación, a 100 mV s^{-1} para los compuestos de Pt/TiO₂/C sintetizados por LPPD y CVD. Los voltamperogramas indican el comportamiento característico del platino, mostrando que la mejor respuesta electroquímica se presenta con el compuesto Pt/TiO₂/C-F sintetizado por el método de LPPD. La voltametría correspondiente al compuesto Pt/TiO₂/C-CVD muestra una baja densidad de corriente y el pico de reducción de oxígeno muy poco definido, lo que nos indica en una primera instancia una baja distribución del platino sobre el soporte.

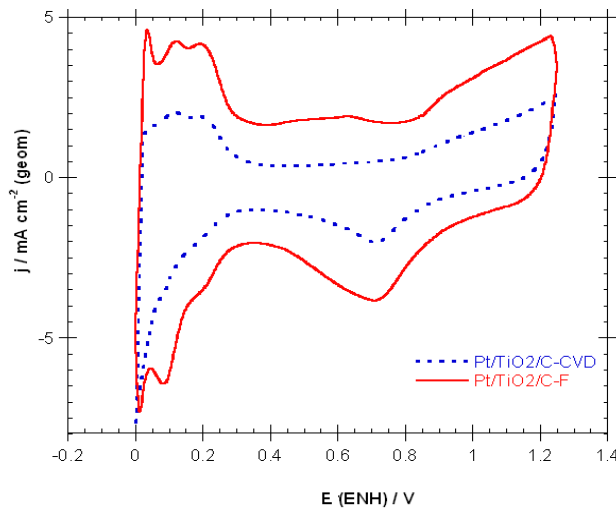


Figura 4. Voltamperogramas de los electrocatalizadores Pt/TiO₂/C-F y Pt/TiO₂/C-CVD, sintetizados por los métodos de LPPD y CVD, respectivamente. Electrolito H₂SO₄ 0.5 M, 25°C a 100 mV s⁻¹

En la Figura 5, se muestran a la izquierda los gráficos obtenidos de la técnica EDR de los electrocatalizadores a) Pt/TiO₂/C-CVD y b) Pt/TiO₂/C-F evaluados en la reacción de reducción de oxígeno. En ambos gráficos de voltametría lineal, para ambos compuestos se puede apreciar la zona de control cinético, a bajos sobre-potenciales, entre 0.96 y 0.80 V/ENH, 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. Asimismo, se observa la zona de control difusional, a altos sobrepotenciales, a partir de 0.6 y 0.2 V/ENH, 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. Finalmente se tiene una zona con control mixto 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 compuesto a) Pt/TiO₂/C-CVD mostró una densidad de corriente de una magnitud mayor, comparada con el catalizador b) Pt/TiO₂/C-F

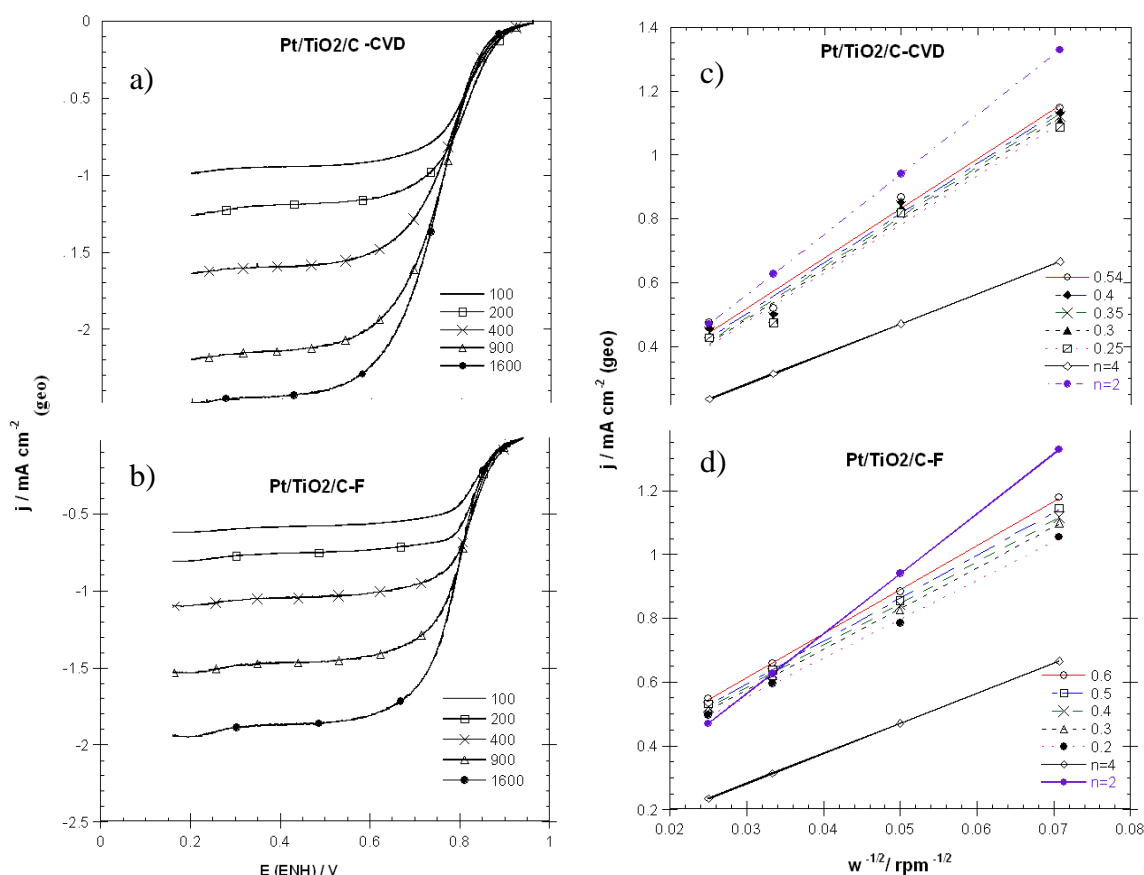


Figura 5. Izquierda: Voltametría lineal y Derecha: Gráficos de Koutecky-Levich de los electrocatalizadores Pt/TiO₂/C sintetizados por los métodos de LPPD y CVD. Electrolito utilizado H₂SO₄ 0.5 M y 25°C

A la derecha de la Figura 5, se presentan los gráficos de Koutecky-Levich de los electrodos de c) Pt/TiO₂/C-CVD y d) Pt/TiO₂/C-F. Se observa el comportamiento electroquímico en la reacción de reducción de oxígeno a diferentes potenciales entre 0.2 y 0.6 V. Asimismo, se presentan las rectas teóricas de la RRO con una transferencia global de dos ($n=2$) y cuatro electrones($n=4$). Los datos experimentales para el compuesto Pt/TiO₂/C-F, presentan una pendiente similar a la recta teórica con una transferencia electrónica de cuatro electrones, lo que significa que en la reacción de reducción de oxígeno sobre este material sintetizado se favorece la formación de agua (H₂O), respecto al peróxido (H₂O₂). Mientras que el compuesto Pt/TiO₂/C-CVD muestra una pendiente más cercana a la ruta indirecta de dos electrones con un porcentaje mayor de formación de peróxido, estos datos se deben

confirmar con un estudio de disco-anillo rotatorio, lo cual no esta en el alcance de este trabajo.

En la Figura 6, se observa una relación semi-logarítmica de la pendiente de Tafel de los catalizadores sintetizados Pt/TiO₂/C-F y Pt/TiO₂/C-CVD. 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 [13].

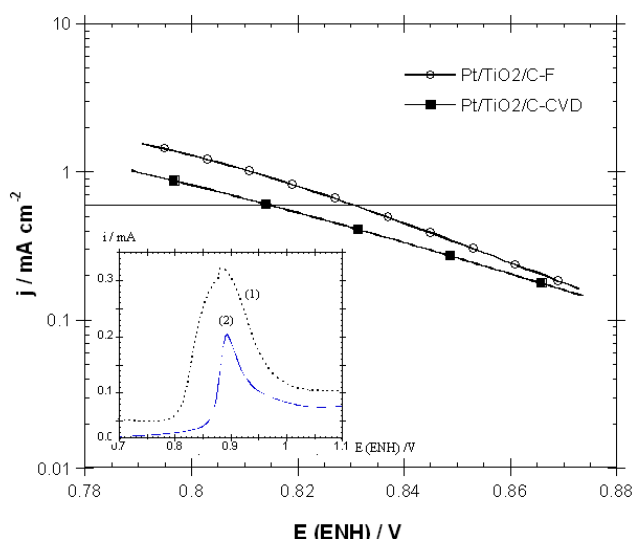


Figura 6. Pendientes de Tafel de los electrocatalizadores Pt/TiO₂/C sintetizados. Inserto: Ciclo 1 de adsorción-desorción de CO (CO stripping) sobre 1) Pt/TiO₂/C-F y 2) Pt/TiO₂/C-CVD a 20 mV/s, 25°C y H₂SO₄ 0.5M

Tabla II. Parámetros cinéticos obtenidos de los electrocatalizadores de Pt/TiO₂/C.

Catalizador	E_{ca} , V (ENH)	$-b$, mV dec ⁻¹	EAS (H _{upd}) cm ²	EAS (CO-stripping) cm ²	E/V a $J_o = 0.5$ mAcm ⁻²
Pt/TiO ₂ /C-CVD	0.96	99	2.23	1.73	0.81
Pt/TiO ₂ /C-F	0.94	78	4.21	3.33	0.83

En la Tabla II se indica un resumen de los parámetros cinéticos calculados para los catalizadores sintetizados. Se encontró que el compuesto Pt/TiO₂/C-F muestra una

pendiente de Tafel es menor, así mismo a una densidad de corriente de 0.5 mA cm^{-2} es mayor lo que indica un menor sobrevoltaje respecto al potencial reversible de 1.23 V de la RRO.

En el inserto de la Figura 6 se observan los resultados del ciclo de adsorción del CO sobre los electrodos de 1) Pt/TiO₂/C-F y 2) Pt/TiO₂/C-CVD. Esta es una reacción modelo, utilizada para determinar indirectamente el área superficial electroquímicamente activa (EAS) de un electrocatalizador [13-14]. El pico observado en el potencial de 0.89 V (ENH) para el compuesto Pt/TiO₂/C-F es de mayor magnitud con respecto al Pt/TiO₂/C-CVD bajo las mismas condiciones de experimentación. Esta diferencia esta relacionada con la distribución del Pt sobre la superficie del electrodo. Por otro lado, se calculó el EAS correspondiente a la adsorción-desorción de protones (H_{upd}) [15], en el intervalo de 0.05 a 0.2 V (ENH), tomando en cuenta un valor de $210 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$. Este segundo método de cuantificación del EAS se realizó con fines de comparación. 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.

4.- Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de tamaño nanométrico de Pt/TiO₂/C-F y Pt/TiO₂/C-CVD mediante las técnicas de depósito en fase líquida y depósito químico en fase vapor. De acuerdo con los resultados de DRX la cristalinidad de los electrocatalizadores depende de la ruta de síntesis y del precursor utilizado. En los resultados de TEM-EDS del compuesto Pt/TiO₂/C-F, sintetizado por la técnica de depósito en fase líquida, se observó un tamaño de partícula del platino menor a 10 nm, con una morfología esférica y una dispersión homogénea sobre el sustrato. Ambos electrocatalizadores sintetizados tienen actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, el Pt/TiO₂/C-F presentó mejor respuesta electrocatalítica para dicha reacción. Lo cual, esta relacionado con el área superficial electroquímicamente activa de los materiales, siendo de mayor magnitud para el Pt/TiO₂/C-F con respecto al Pt/TiO₂/C-CVD bajo las mismas condiciones de experimentación.

5.- Agradecimientos

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

6.- Referencias

- [1] S. Zhang, X. Yuan, J. Hin, H. Wang, K. 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. 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. Feng, W. Vogel, N. Alonso, *Electrochimica Acta*, in press (2009).
- [9] W. Vogel, L. Timperman, N. Alonso-Vante, *Appl. Catal. A: General*, 377, 167 (2010).
- [10] Peled A., *Photo-excited processes, diagnostic and applications*, p. 251, 1ra. Ed., Kluwer Academic / Plenum Publishers, Dordrecht Israel (2004).
- [11] B. Ruiz Camacho, M. A. Valenzuela, F. Pola, M. Miki-Yoshida, N. Alonso-Vante, R. G. González-Huerta, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, in press (2010).
- [12] 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).
- [13] Bard A. J., *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, cap. 9, 2nd. Ed., John Wiley & Sons Inc (2000).
- [14] H. Schulenburg, J. Durst, E. Muller, A. Wokaun, G. C. Sherer, *J. Electroanal. Chem.* 642, 52 (2010).
- [15] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *J. Chem. Ed.*, 77, 1195 (2000).