

# **CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS Pt/C SINTETIZADOS POR FOTODEPOSITO PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ACIDO**

J. Pérez-Galindo<sup>1</sup>, B. Ruiz-Camacho<sup>2</sup>, M. Valenzuela-Zapata<sup>2</sup>, R. González-Huerta<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>IPN-ESIQIE. Laboratorio de Electroquímica Y corrosión. UPALM. C.P. 07738

<sup>2</sup>IPN-ESIQIE. Laboratorio de Catálisis. UPALM. C.P. 07738

Tel 57296000 ext. 55392, rosgonzalez\_h@yahoo.com.mx

## **RESUMEN ORAL**

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico de catalizadores de tamaño nanométrico de platino soportado en carbón (Pt/C) sintetizados por el método de Foto-depósito Químico para determinar su efecto catalítico y estabilidad en la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. Como precursor de platino se utilizaron  $C_{10}H_{14}O_4Pt$  (acetil acetato de Pt,  $Pt(acac)_2$ ) y se obtuvo una concentración de platino del 10%. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se observó que al utilizar el método de foto-depósito químico y utilizando  $Pt(acac)_2$  como precursor se obtiene un tamaño de partícula entre 2nm a 10nm, presentando una buena dispersión del platino sobre el soporte. El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio, utilizando Pt E-tek como catalizador de referencia. Se observó que los catalizadores sintetizados por el método de foto-depósito químico utilizando  $Pt(acac)_2$  como precursor, presentan un comportamiento similar al Pt Etek. El estudio cinético mostró un potencial a circuito abierto de 0.97 V, con una pendiente de Tafel de  $70 \text{ mV dec}^{-1}$  y a una corriente de  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  se tiene un potencial de 0.93 V.

*Palabras clave: Platino, electrocatálisis, reducción de oxígeno*

## **1.- Introducción**

Una de las fuentes alternas de energía más prometedoras es el hidrógeno, cuya principal aplicación son las pilas de combustible que son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química en energía eléctrica. Para este propósito se requieren catalizadores que permitan llevar a cabo las reacciones en los electrodos de las pilas. Uno de los componentes principales de la pila de combustible son los electrodos integrados por un metal noble, como el Pt, disperso en un soporte. La interacción entre estos dos componentes ha recibido mucha atención en los últimos años. Esta interacción es considerada como la responsable en los efectos de crecimiento de la estructura y la disminución de la dispersión de las partículas del metal sobre el soporte, provocando un bajo desempeño global y un menor tiempo de vida útil de la pila. Las propiedades de soporte se ven acentuadas en los catalizadores catódicos, donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno por las condiciones de operación que se tienen, actualmente se están investigando síntesis que mejoren la interacción metal-soporte y así aumentar el tiempo de vida de la pila de combustible.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización física y evaluación de la actividad electrocatalítica de compuestos de Pt/C sintetizados por fotodepósito utilizando acetil acetato de platino, ( $\text{Pt}_{(\text{acac})_2}$ ), como precursor, esta síntesis se realizó como complemento de estudios preliminares [1-4] con el fin de controlar durante la síntesis el porcentaje de platino a un 10%. El catalizador sintetizado se probó para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido.

## **2.- Condiciones experimentales**

El catalizador se preparo por la técnica de fotodepósito químico, utilizando una solución alcohólica  $0.5 \times 10^{-3}$  M de acetil acetato de platino como precursor de platino. Se utilizó carbón Vulcan XC-72R® (área superficial  $183 \text{ m}^2/\text{g}$ ) como soporte y etanol absoluto (J. T. Baker) como disolvente. Se utilizo un reactor de vidrio, en el cual se disolvió la sal de Pt en etanol absoluto, irradiando con una lámpara de luz negra de 20W con una  $\lambda=365 \text{ nm}$ , en una atmósfera de  $\text{N}_2$  y controlando la temperatura a  $25^\circ\text{C}$ . El catalizador obtenido se

caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

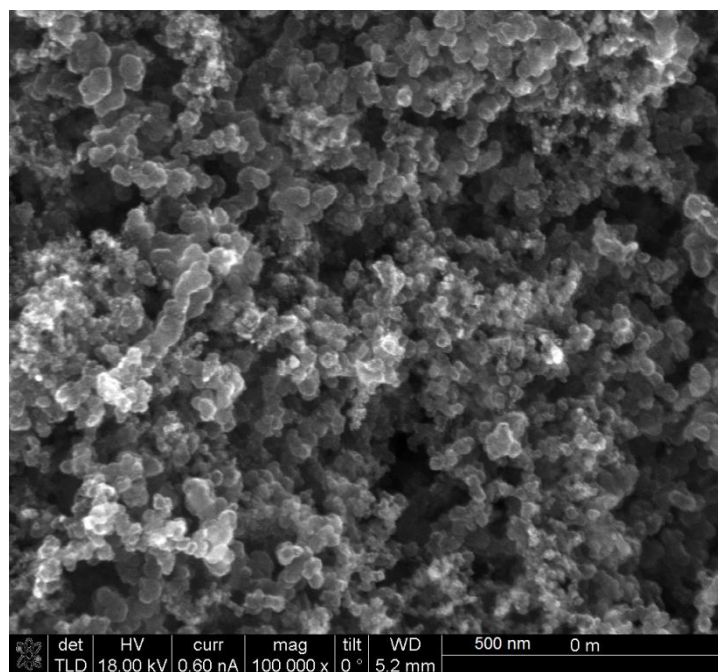
Para el análisis de SEM de la muestras en estudio, se colocó sobre una película de carbón amorfo, soportada en una rejilla de cobre fija en cintas de carbón adheridas sobre el portamuestras del microscopio. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo sirion XL30 de cañón de campo, operado a 5kV. Se utilizó la señal de electrones secundarios para formar las imágenes. Los aumentos fueron de 100 000 x. La técnica de microscopía electrónica de barrido se puede combinar con técnicas de análisis químico elemental mediante la técnica de dispersión de energía de rayos X, para determinar la composición química elemental de una zona de 5-50 nm, realizando un análisis puntual. Las pruebas de TEM se llevaron a cabo en un equipo de transmisión JEOL-JEM-2200-FS en el modo STEM (Scanning TEM), con una magnificación de 50 kX. Las muestras se prepararon tomando una cantidad de material y disolviendo en metanol, luego dispersando en un ultra-sonido y depositando en rejilla de 300Mesh de Cu recubiertas de carbón Lacey.

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio de tres electrodos, un electrodo de referencia de  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$  ( $V=0.680$  ENH), una malla de platino como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo con área de  $0.19\text{cm}^2$ . El electrodo de trabajo se preparó depositando una película delgada de 8  $\mu\text{L}$  de una suspensión compuesta de 1 mg de catalizador Pt/C al 10%, 60  $\mu\text{L}$  de alcohol etílico y 6  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> líquido (5% w en alcohol etílico). Para obtener una suspensión homogénea se mantuvo la tinta preparada en ultrasonido por 20 min. La caracterización electroquímica se llevó a cabo con un electrodo de disco rotatorio (EDR) con un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un Potenciostato/Galvanostato 263A (EG&G PAR), cuya respuesta se analizó en una PC con un software EG&G Princeton Applied Research, modelo 270/250 Research Electrochemistry Software 4.3. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, p.a.), preparada con agua destilada. Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica fue desoxigenada con argón para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente, saturada con oxígeno durante 20 min para las

pruebas en EDR. Los experimentos de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, a una velocidad de barrido de potencial de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Se obtuvieron las curvas de densidad de corriente *vs* potencial, a las cuales se le realizaron las correcciones por transporte de masa para poder obtener las curvas de densidad de corriente cinética *vs* potencial y finalmente encontrar los parámetros cinéticos. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, se permitió al sistema llegar a un potencial de circuito abierto ( $E_{ca}$ ) constante y estable, mediante un burbujeo de oxígeno, y durante cada experimento se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución para asegurar la saturación de oxígeno en la solución. Todos los potenciales están referidos al potencial normal de hidrógeno, ENH.

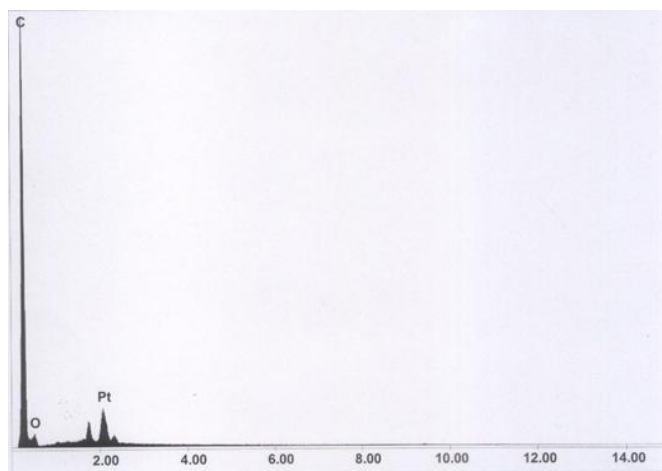
### 3.- Resultados y discusión

La figura 1 corresponde a la microscopía electrónica de barrido del catalizador Pt/C. La morfología del catalizador por esta técnica, consiste en conglomerados principalmente esféricos, de distintos tamaños que van de 20 nm hasta 70 nm.



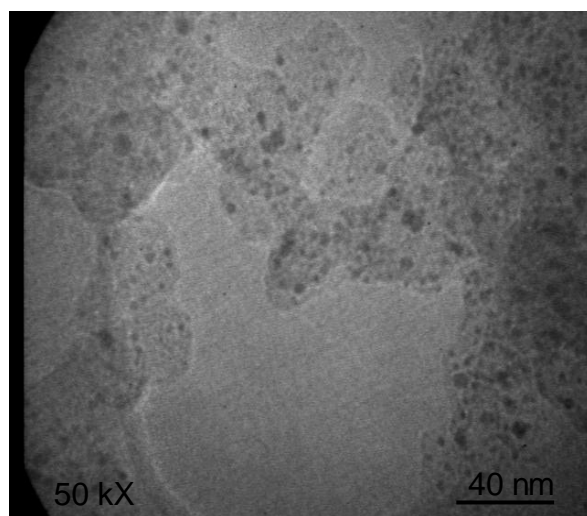
*Figura 1. Imagen de SEM del catalizador Pt/C sintetizado por fotodepósito.*

En la figura 2 se muestra el resultado de EDS para el catalizador M5 encontrando que el catalizador tiene una cantidad promedio de platino de 10.65%, el análisis se realizó en varios puntos de la muestra.



*Figura 2. Resultados de EDS del catalizador Pt/C sintetizado por fotodepósito.*

La micrografía TEM del catalizador Pt/C se muestra en figura 3. Se observa que la morfología de las partículas de platino es irregular con formas esferoides y su tamaño varía entre 2 nm y 10 nm, presentando una buena dispersión del platino sobre el soporte.



*Figura 3. Imagen TEM del catalizador Pt/C.*

En la tabla 1, se muestra un resumen de los parámetros obtenidos al finalizar la caracterización física destacando el diámetro de la partícula de platino y el porcentaje de dispersión del mismo sobre el soporte.

**Tabla 1.** Caracterización física de catalizadores sintetizados

Catalizador	Método de síntesis	Fuente de platino	Diámetro (nm)	Área metálica (m <sup>2</sup> /g metal)	%Dispersión Metálica
Pt/C	Fotodepósito	Pt <sub>(acac)</sub> 2	7.0	67.1	26.7

En la figura 4 muestra las voltamperometrias cíclicas de los compuestos Pt/C y Pt-Etek comercial como referencia. Las dos muestras dan una respuesta similar en la zona de hidrógeno, la cual se puede observar en un rango de potencial de 0 V a 0.3 V (ENH). Hacia el barrido anódico, la zona de formación de óxido de platino empieza para los dos catalizadores en un potencial de 0.85 V (ENH), y tienen prácticamente el mismo comportamiento hasta un potencial de 1.7 V (ENH).

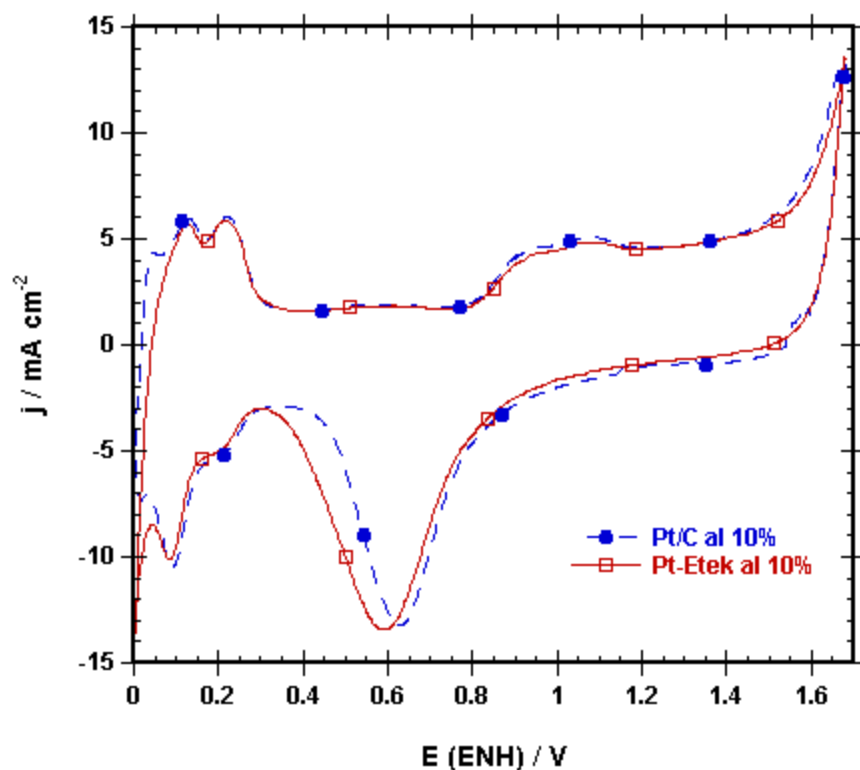


Figura 4. Voltametría cíclica de catalizador Pt/C.

En el barrido catódico se puede observar que la respuesta del Pt/C sintetizado es similar a la del Pt-Etek, hasta un potencial de 0.8 V, después de este potencial para la muestra de Pt/C se observa que el pico de reducción de los óxidos de platino esta a potenciales más positivos, lo que nos indica una mejor actividad catalítica en el proceso de reducción.

En la figura 5(a), se observan las curvas de polarización del Catalizador Pt/C, el potencial a circuito abierto alcanza un valor de 0.97 V (ENH), igual al observado en el Pt-Etek. A bajos sobrepotenciales, entre 0.97 y 0.85 V (ENH), existe un proceso controlado por la transferencia de electrones. A altos sobrepotenciales, entre 0.7 V y 0.2 V (ENH), hay una variación de la densidad de corriente de límite con la velocidad de rotación, logrando mesetas bien definidas, lo que indica que el proceso está controlado por el transporte de masa y existe una buena distribución de los sitios activos. La zona con control mixto se observa entre 0.70 y 0.85 V/ENH.

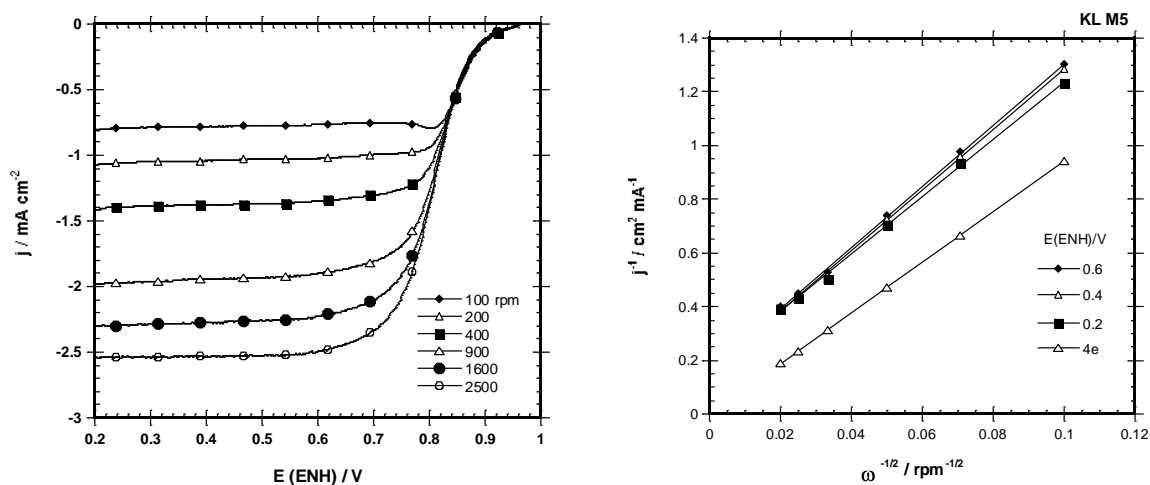


Figura 5. Respuesta en EDR del catalizador Pt/C, a) Curvas de polarización  $i$  vs  $E$ , b) Curva de Koutecky-Levich.

En los estudios de cinética química, se puede simplificar el análisis de las reacciones multielectrónicas si se reconoce que una de las etapas del mecanismo es más lenta que todas las otras etapas, a la cual se le llama etapa determinante de la velocidad de reacción (EDVR) ya que ésta controla la velocidad global de la reacción. Se considera que en la cinética de la RRO, involucrada en la conversión de energía, existe una EDVR global, por

lo que se puede considerar una reacción de orden uno [5]. Para encontrar esta EDVR se debe realizar un estudio cinético de los resultados obtenidos con EDR. Partiendo de la ecuación de Koutecky – Levich, ecuación 1, para la RRO:

$$B = 0.2nFD_{O_2}^{2/3}v^{1/6}C_{O_2}, \quad (1)$$

donde los valores de las constantes son:  $C_{O_2} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $D_{O_2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , y  $v = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Escogiendo diferentes potenciales se calcularon las corrientes límites correspondientes a las diferentes velocidades de rotación del electrodo a partir de la ecuación 2.

$$j_L = B\omega^{1/2} \quad (2)$$

En la Figura 5(b) se muestra una gráfica de Koutecky-Levich, la cual se obtuvo de datos de la Figura 5(a). La gráfica de esta figura 5(b) muestran una relación lineal entre  $\omega^{-1/2}$  y  $i^{-1}$ , lo que es un primer indicador que el electrodo con el catalizador Pt/C muestra una cinética de primer orden con respecto a la reducción de oxígeno en el rango de potencial graficado, además se ajusta en un 95% a la pendiente de la recta teórica dada para  $n = 4e^-$ , lo que significa que la reacción de reducción de oxígeno sobre el Pt/C procede preferentemente por un proceso de cuatro electrones,  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$ . Para confirmar esta información se requieren estudios complementarios de disco-anillo rotatorio, lo cual no está en el alcance de este trabajo. Los parámetros cinéticos se obtuvieron realizando la corrección por transporte de masa, con la ecuación 3:

$$j_K = \frac{j^* j_L}{j_L - j} \quad (3)$$

La figura 6 muestra las pendientes de tafel de los catalizadores Pt/C y Pt-Etek. De las muestras, el Pt/C muestra una actividad muy cercana al Pt-Etek ya que a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ , el voltaje del catalizador Pt/C es de 0.930 muy cercano al



potencial del platino comercial el cual mostro un potencial de 0.937 a esa misma densidad de corriente. La pendiente de tafel es la misma que para el Pt-Etek.

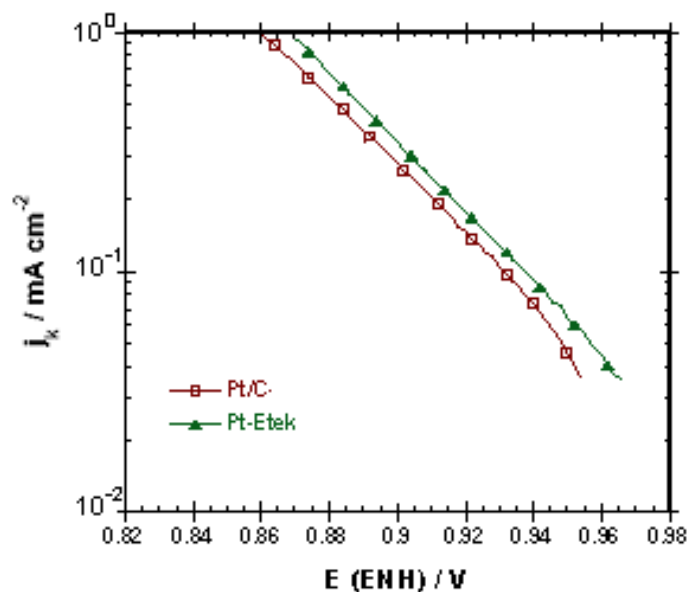


Figura 6. Pendiente de Tafel en 0.5 M ( $H_2SO_4$ ) a 25 °C.

Los resultados cinéticos nos indica que la muestra de Pt/C tiene una actividad catalítica comparable con los catalizadores comerciales, su método de síntesis es sencillo, ya que es a condiciones atmosféricas y se pudo regular el porcentaje de platino en la muestra, para hacer la síntesis reproducible, lo que se confirma con el análisis de EDR que se realizó a la muestra de Pt/C.

**Tabla 2.** Parámetros cinéticos del catalizador Pt/C en 0.5M  $H_2SO_4$ , a temperatura ambiente

Catalizador	E <sub>ca</sub> mV	-b mV dec <sup>-1</sup>	α	j <sub>0</sub> mA cm <sup>-2</sup>	E / V J=0.1 mA cm <sup>-2</sup>
Pt/C	0.97	70	0.82	9.35x10 <sup>-6</sup>	0.937
Pt-Etek	0.96	70	0.82	1.16x10 <sup>-5</sup>	0.930

#### **4.- Conclusiones**

El catalizador de Pt/C sintetizado presento actividad catalítica característica de los compuestos de platino, se obtuvo el porcentaje de platino alrededor del 10%. La técnica de síntesis por fotodepósito utiliza condiciones suaves como es temperatura ambiente, y produce nanomateriales estables en medio ácido, que pueden utilizarse en una pila de combustible.

#### **5.- Agradecimientos**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Ref. 46094, por la beca doctoral de B. Ruiz Camacho. Se agradece al ICYTDF (Proyecto PICS08-37) y al IPN (SIP-20100530) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto.

#### **6.- Referencias**

- [1] B. Ruiz Camacho, R. G. González Huerta, M. A. Valenzuela, Top Cat, en revisión (2010).
- [2] B. Ruiz-Camacho, M. A. Valenzuela, J. A. Pérez-Galindo, F. Pola, M. Miki-Yoshida, N. Alonso-Vante, R. G. González-Huerta, Oxygen reduction reaction on Pt/C catalysts prepared by impregnation and liquid phase photo-deposition, J. New Mat. Electrochemical System, aceptado publicación Julio (2010).
- [3] B. Ruiz-Camacho, J. A. Pérez-Galindo, M. A. Valenzuela, R. G. González-Huerta, IX Congreso Internacional de la SMH, Memorias ISBN 978-607-95325-0-5, Saltillo Coahuila, del 21 al 25 de Septiembre (2009).
- [4] J. A. Pérez-Galindo, B. Ruiz-Camacho, M. A. Valenzuela-Zapata, R. G. González-Huerta, IX Congreso Internacional de la SMH, Memorias ISBN 978-607-95325-0-5, Saltillo Coahuila, 21 al 25 de Septiembre (2009).
- [5] Uribe A., Zawodzinski T. A., Electrochim. Acta, 47, 3799, (2002).