

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**Catalizador mejorado de Pd para la Reacción de Reducción de Oxígeno en Celda de Combustible de Metanol
Directo mediante Óxido de Grafeno Reducido.**

R. Carrera-Cerritos¹, V- Baglio², A. S. Aricò², J. Ledesma-García³, M. F. Sgroi⁴, D. Paullini⁴, A. J. Pruna^{5,6}, D. Busquets Mataix⁶, R. Fuentes-Ramírez¹, L. G. Arriaga Hurtado⁷.

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.

² Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano, CNR, Via Salita S. Lucia Sopra Contesse 5, Messina, Italy.

³ División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México

⁴ Centro Ricerche Fiat, Orbassano (TO), Italy

⁵ University Politehnica of Bucharest, 132 Calea Griviței, 010737, Bucharest, Romania

⁶ Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n 46022 Valencia, Spain

⁷ Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica, 76703 Querétaro, México.

* Tel: 4423599628, mail: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

Los nano-catalizadores de metal noble soportados en carbón son extensivamente usados como electrodos en celdas de combustible de metanol directo (DMFC). El paladio será una alternativa promisorio al metal más caro de Pt si sus propiedades catalíticas son mejoradas. Para este fin, el Óxido de Grafeno Reducido (rGO) fue empleado para mejorar las propiedades catalíticas del Pd como una alternativa al soporte convencional de carbón vulcan (C). Nano-barras de Pd y nanopartículas de Pt fueron sintetizadas mediante el método de poliol y depositados para su comparación sobre carbón comercial y rGO. Las Reacciones de Reducción de Oxígeno (ORR) en los electrodos fabricados fue evaluada con el Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) en medio ácido. Para correlacionar la actividad con otras propiedades fisicoquímicas, los nano-catalizadores fueron caracterizados con Análisis Termo Gravimétricos (TGA), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La actividad electo-catalítica del electrodo es fuertemente afectada por el soporte elegido. Específicamente, el nano-catalizador de Pd mostró mejor desempeño cuando se soporta sobre rGO; mientras que la contraparte de Pt fue más activa cuando se soporta en C. Este resultado podría ser explicado con una fuerte dependencia de la ORR con la interacción entre el nano-catalizador metálico y el soporte basado en carbón.

1. Introducción

Gracias a las emisiones de CO_2 bajas y la alta densidad de energía, las celdas de combustible de membrana protónica (PEM) alimentadas con hidrógeno o pequeñas moléculas orgánicas son conocidas por ser fuentes de poder promisorias para remplazar a los motores de combustión interna de vehículos en la actualidad [1]. Por el contrario, el alto costo y poca confiabilidad de tales sistemas limita su comercialización. La disponibilidad de electrocatalizadores nuevos y apropiados para emplazar al Pt podría concretar la ruta para la penetración de las PEMFC en el mercado [2]. A este respecto, extensiva investigación sobre catalizadores no basados en Pt para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se ha desarrollado, a tal grado que se han reportado una amplia gama de materiales alternativos [3-5]. A pesar de esto, las actividades para la ORR de dichos materiales son significativamente inferiores a la del Pt. El Pd es un candidato promisorio, aunque debe ser mejorada su habilidad catalítica para reducir oxígeno a agua con bajo sobre-potencial y baja producción de peróxido de hidrógeno (o radicales peróxido). El Pd tiene configuración electrónica de su capa de valencia y parámetro de red similar al Pt [3]. Considerando ambos aspectos, el Pd podría ser una alternativa viable para celdas de combustible de baja temperatura, dado que el precio por onza de Pd es prácticamente cinco veces menor que el del Pt, además de ser doscientas veces más abundante en la corteza terrestre [6]. Estas situaciones hacen el potencial uso de Pd factible para aplicaciones de celda de combustible a gran escala.

Es conocido que la actividad para la ORR depende significativamente de la orientación cristalográfica del material catalítico. Se ha reportado que la actividad para esta reacción del Pd(100) es mucho mayor que la del Pd(110) y Pd(111). Específicamente, la actividad de Pd(100) es catorce y tres veces mayor que la del Pd(111) y Pt(111), respectivamente [7]. A la fecha, es posible la manipular la forma y el tamaño de los nano-catalizadores adoptando técnicas de síntesis novedosas, para inducir la exposición específica de caras cristalográficas en la superficie de las nanopartículas. Por ejemplo, recientemente fue logrado y reportado un incremento en la actividad para la ORR tanto en medio alcalino y ácido, con cubos de Pd que presentan preferencialmente ordenamiento (100) en la superficie [8-10]. Otro factor que limita el uso de electrocatalizador de Pd en celdas de combustible es su escasa estabilidad a altos potenciales, como los que se aprecian en celdas de combustible tipo PEM bajo condiciones de voltaje a circuito abierto (OCP) y escasez de combustible [11].

La estrategia común que se adopta para incrementar la actividad y estabilidad catalítica para la ORR es dispersando las nanopartículas sobre soportes que tiene alta conductividad, alta área superficial específica [12] y estabilidad mecánica suficiente [13]. Respecto a esta situación, la elevada área superficial teórica ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta conductividad eléctrica y potencial bajo costo de producción, hacen que el rGO un candidato óptimo para resolver esta problemática. Sistemas que consideran Pt y grafeno han exhibido mejor desempeño en la electroactividad para la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas [14]. Sin embargo, esta evidencia es controversial para la ORR; de hecho, reportes de catalizadores soportados en grafeno tienen similar o menor actividad que los catalizadores soportados en carbón [15]. Por esta razón, en el presente estudio se ha producido rGO para ser acoplado a nano-

catalizadores de Pt y Pd para extender el conocimiento sobre este tema y desarrollar electrodos de bajo costo basados en grafeno y mejorar eficiencia [16]. Más específicamente, para este estudio, nanobarras de Pd fueron sintetizadas por el método de poliol y depositados sobre C y rGO previamente sintetizado por vía húmeda. Para propósitos comparativos, los mismos experimentos se llevaron a cabo con nanopartículas de Pt sintetizadas por el mismo método y soportadas sobre los sustratos idénticos. Estos catalizadores fueron caracterizados para la ORR con la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) en medio ácido y en una celda DMFC empleando un catalizador comercial de PtRu como electro-catalizador anódico, para evaluar el comportamiento del cátodo en condiciones reales de celda de combustible. Los catalizadores fueron fisicoquímicamente caracterizados mediante Análisis Termo-Gravimétricos (TGA), Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

2. Sección Experimental

2.1. Preparación del óxido de grafeno reducido (rGO).

El óxido de grafeno (GO) fue preparado a partir de grafito (Alfa Aesar, 99.9995%) mediante el método de oxidación de Hummers modificado y previamente descrito [15]. Básicamente 1 g de grafito en polvo fue oxidado con H₂SO₄ 98 % (25 ml) y KmnO₄ (3g, Aldrich) a 308 K por 3 h. Enseguida, la mezcla fue diluida con agua desionizada mientras la temperatura se mantuvo por debajo de 363 K, seguida de la adición de H₂O₂ al 30% al sistema. La mezcla fue filtrada, purificada con HCl, lavada con agua desionizada hasta lograr pH neutro y secada a 323 K por 24 h. un procedimiento típico para la conversión química de GO en rGO requiere la dispersión de óxido de grafito (0.1 g mL⁻¹) en agua usando baño ultrasónico por 1 h. La forma estándar de convertir el óxido de grafeno a grafeno consiste en una reducción química en agua empleando hidrato de hidracina [16]. La reducción química verde fue seleccionada utilizando ácido ascórbico (w/w de 20:1) como agente reductor por 24 h a temperatura ambiente, bajo agitación magnética. El rGO fue separado por filtración, enjuagado con agua y secado a vacío a 323 por 24 h.

2.2. Síntesis de catalizadores.

Los catalizadores basados en nano-barras de Pd fueron sintetizados utilizando una modificación de método reportado para la obtención de nanopartículas de Pd [17,18]. En el caso de los catalizadores Pd/C y Pd/rGO, 10 ml de etilenglicol (EG, J.T. Baker, 99%) fueron colocados en un matraz de tres bocas equipado con condensador a reflujo y barra magnética cubierta con Teflón. El frasco fue calentado en aire estático a 373 K bajo agitación magnética. Por otro lado, Na₂PdCl₄ (Sigma-Aldrich, 98%) y KBr (J.T. Baker, 99%) fueron disueltos en agua desionizada (6 mL). A la par, polivinilpirrolidona (PVP 55,000) fue disuelta en EG a temperatura ambiente. Estas dos soluciones fueron inyectadas simultáneamente en el matraz usando dos bombas de jeringa (Cole Parmer Instruments Company, U.S.A) a 90mL h⁻¹). La mezcla reactiva fue calentada a 373 K mientras C (o rGO) previamente tratado a 550 K por 3 h se adicionaron a la mezcla reactiva. Después de 1 h, la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y agitada por 24 h. El producto fue separado por filtración y enjuagado con agua bi-distilada para remover la mayoría de EG y PVP

remanentes. Finalmente, el catalizador fue secado a 340 K por 15 h. Un proceso similar fue empleado para producir los catalizadores Pt/C y Pt/rGO, excepto que el KBr no se agregó a la solución precursora; la cual consistió de H_2PtCl_6 38.5 mM.

2.3. Caracterización fisicoquímica.

La cristalinidad de los catalizadores fue investigada usando un difractómetro de rayos X marca X'Pert, operado usando radiación Cu-K α a 30 kV y 30 mA en un rango de 20 a 90 grados, tiempo de paso de $0.5^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, resolución angular de $0.005^\circ 2\theta$. Los patrones de difracción fueron identificados de acuerdo a las cartas JCPDS y el tamaño de cristal fue calculado usando análisis de línea de ancho de pico (LBA). Para los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un equipo Philips CM12, los especímenes fueron preparados sonicando la muestra en alcohol isopropílico y depositando una gota de la suspensión en una rejilla cubierta de carbón. Los análisis termogravimétricos (TG) de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo TA Instruments, Q500, a velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} , empleando flujo de aire a $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

2.4. Caracterización electroquímica.

Todas las mediciones en EDR se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302, en una celda convencional de 3 electrodos. Se empleó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ saturado con K₂SO₄ y alambre de Pt como electrodo de referencia y contra-electrodo respectivamente. El electrodo de trabajo consistió de un disco de carbón vítreo (GCD, Radiometer Analytical, S.A.S, modelo BM-EDI101) de 3 mm de diámetro, el cual fue previamente pulido con polvo de alúmina ($0.05 \mu\text{m}$), sonicado por 10 min, y lavado con agua desionizada. La película catalítica fue colocada sobre la superficie del electrodo al depositarle 3 μL de tinta catalítica y secándolo con aire. La tinta catalítica fue obtenida dispersando el electro-catalizador (3 mg) en isopropanol (220 μL , Baker 99%) y posterior adición de solución de Nafion® (42 μL , 5%). Los experimentos de RDE fueron hechos en 0.5 M de H₂SO₄ previamente saturado con O₂ por 20 min a velocidad de barrido de 20 mV/s.

2.5. Evaluación en sistema de DMFC.

La estación de evaluación en celda de combustible usada en el presente estudio fue de la compañía Fuel Cell Technologies, Inc. La estación de prueba controló el flujo, temperatura, presión y humedad relativa del oxígeno que fluye en el cátodo; así como la temperatura de la celda. Se alimentó metanol en el ánodo usando una bomba peristáltica (FMI Lab Pump, modelo QVG50). Se utilizó el software LabVIEW 5.1.1 para la medición y control de los parámetros de la celda. Para la elaboración de las curvas de polarización, el sistema DMFC se acopló al potenciostato.

2.6. Configuración de la celda de combustible y elaboración del ensamble membrana-electrodo.

Una celda de 5 cm² fue usada en todos los experimentos. Esta consiste de dos placas de acero inoxidable y dos placas de grafito maquinadas para crear canales de flujo. Dos empaques de Teflón® fueron colocados para asegurar compresión uniforme entre la MEA/GDL y prevenir daño a la MEA. Un ánodo con la misma cantidad de Pt:Ru (1:1 at) fue usado en todos los experimentos. Se seleccionó al Nafion® 117 como membrana de protones. Únicamente el catalizador en el cátodo fue variado, se empleó HT-ELAT (E-TEK) como GDL en el ánodo; mientras que LT-ELAT (E-TEK) se usó en el cátodo. La GDL fue pintada con una tinta catalítica compuesta de catalizador (67%) y el resto de Nafion®. La membrana y los electrodos fueron unidos usando el método hot-pressing. Antes de comenzar a realizar las curvas de polarización, se llevó a cabo la hidratación de la membrana y activación de los catalizadores. La hidratación de la membrana se llevó a cabo alimentando al ánodo 5 ml/ min de agua bi-distilada por 15 min a temperatura ambiente. La activación catalítica se realizó aplicando una cronoamperometría a 0.2 V por 2 h, mientras se alimentó una solución de metanol 1 M al ánodo.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis de DRX.

Los patrones de difracción de Pd/C, Pd/rGO, Pt/C, Pt/rGO se muestran en la Figura 1. En general, los patrones de los catalizadores de Pd muestran estructura cristalina con picos centrados a 40.119°, 46.659°, 68.121° y 82.1°, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) del Pd (JCPDS 46-1043), mientras que los picos observados a 39.5°, 46.8° and 67.6° corresponden a los planos (111), (200) and (220) de la estructura fcc del Pt (JCPDS 87-0646). Los picos de difracción cerca de 2θ=25, 43 and 78° en los catalizadores Pd/rGO y Pt/rGO fueron asignados a las reflexiones del soporte de grafeno.

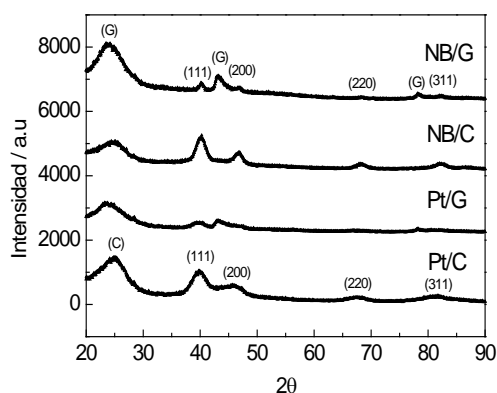


Figura 1. Patrones de XRD de los catalizadores Pd/C, Pt/C, Pd/rGO, Pt/rGO.

El tamaño de cristal promedio calculado considerando la anchura del pico (111) de acuerdo con la ecuación de Scherrer fue de 4.9, 9.9, 2.7 y 3.3 nm para los catalizadores Pd/C, Pd/rGO, Pt/C y Pt/rGO, respectivamente. Además, la relación Pd(111)/Pd(100) fue de un valor de 2.21 y 2.36 para Pd/C y Pd/rGO, respectivamente. Esta relación de intensidad es inferior al valor teórico reportado para el Pd policristalino con estructura típica *fcc* [19]. Este resultado evidencia la exposición preferencial Pd(100) en los catalizadores de Pd.

3.2. Análisis termo gravimétricos.

Los análisis de TGA se llevaron a cabo para determinar la carga metálica efectiva sobre el soporte (Figura 2). Para los catalizadores soportados en carbón, las curvas pueden ser divididas en tres secciones distintivas: la primera pérdida de peso pequeña a temperaturas inferiores a 600 K posiblemente acusada por la evaporación de agua adsorbida y residuos de la síntesis del catalizador. La segunda sección consiste de una significativa pérdida de peso entre 650 y 870 K, que puede ser asociada principalmente a la descomposición del material de carbón que reacciona con el O₂ para formar CO₂. La tercera sección corresponde a la sección de peso constante a temperaturas mayores a 870 K. El residuo corresponde a la carga de Pd real sobre el carbón. En el caso de los catalizadores soportados en rGO, la segunda sección comienza y termina a mayor temperatura (850-950K) en relación a los catalizadores soportados en C. Este resultado es esperado y muestra la mayor estabilidad térmica de las nanoplácas de grafeno en comparación al carbón Vulcan.

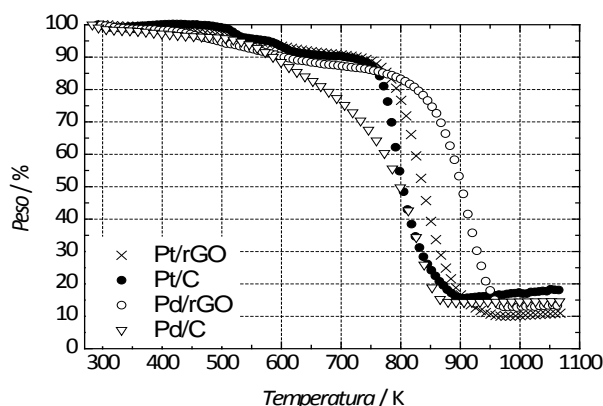


Figura 2. Pérdida de peso obtenida con análisis TGA para los catalizadores sintetizados.

La carga metálica real fue de 12, 16.7, 14.5 y 13.3 % para Pt/rGO, Pt/C, Pd/C and Pd/rGO, respectivamente. Significantes diferencias fueron observadas en los perfiles térmicos de los catalizadores de Pd; mientras que se apreció muy pequeña diferencia en los catalizadores de Pt, debido a que la descomposición de sustratos a base de carbón son fuertemente catalizados por la presencia de metales nobles a través de la interacción metal-soporte [20]. La mayor temperatura de descomposición del catalizador Pd/rGO podría evidenciar baja afinidad de la nano-

estructura de Pd por la superficie de grafeno no funcionalizada. Creemos, que esta pobre afinidad entre las nanobarras de Pd y el grafeno es esencialmente relacionada con la baja propiedad de adsorción del precursor de Pd y la escasa presencia de grupos funcionales sobre la superficie de grafeno. Sin embargo, la interacción metal-soporte baja podría incrementar el número de sitios activos disponibles para el proceso, considerando la alta tendencia de los grupos funcionales especies a ser adsorbidos por la superficie Pd(100) [17]. Este aspecto parece relevante para la ORR.

3.3. Resultados TEM.

Los experimentos TEM se realizaron para observar la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas sintetizadas de Pd y Pt sobre el soporte (Figura 3). El tamaño de partícula promedio de Pt en los catalizadores de Pt/C y Pt/rGO fue de 2.9 y 3.1 nm, respectivamente. Estos valores concuerdan con los tamaños de cristal calculados a partir de los estudios de DRX mediante la ecuación de Scherrer. También se pudo lograr excelente dispersión de las nanopartículas de Pt sobre C y rGO, como se puede apreciar en las figuras 3a y c, respectivamente.

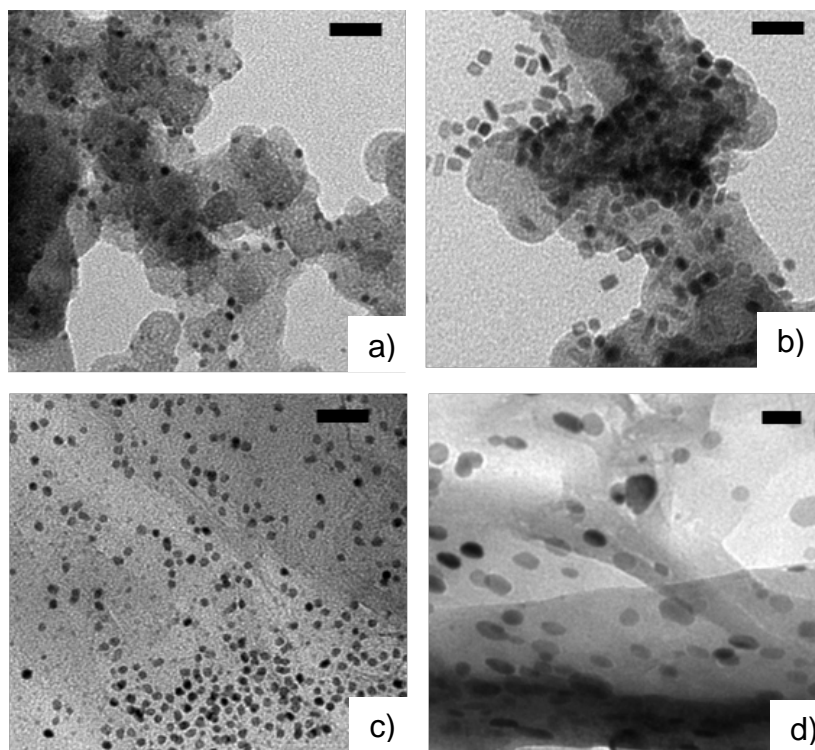


Figura 3. Imágenes TEM de a) Pt/C, b) Pd/C, c) Pt/rGO y d) Pd/rGO. Línea: 20 nm.

Las imágenes TEM indican que los catalizadores de Pt están compuestos de nanopartículas de Pt de forma irregular o esférica principalmente, mientras que los catalizadores de Pd tienen nanopartículas de forma cuadrada similar a nanobarras y nanorods. Como se puede apreciar en la Figura 3b, la mayoría de las nanopartículas sobre el soporte de

C consistieron de nanobarras de aproximadamente 4×4 a $4 \times 10 \text{ nm}^2$ (ancho x largo). Esto implica que comparadas con previas síntesis de nanobarras no soportadas, donde el tamaño de partícula fue de 8×8 a $8 \times 10 \text{ nm}^2$, en el presente trabajo se logró obtener y soportar sobre C nanopartículas similares y más delgadas [17]. Por otro lado, las nanopartículas de Pd en el catalizador Pd/rGO tienen una mezcla de formas irregulares y rectangulares. El tamaño de nanopartículas fue aproximadamente de 4×4 a $8 \times 15 \text{ nm}^2$. Aunque se empleó la misma metodología para sintetizar Pd/C y Pd/rGO, las diferencias en forma y tamaño sugieren que el rGO juega un rol diferente durante la formación de las nanobarras, tal vez modificando la nucleación y la cinética de reducción, la cual es crítica para inducir el crecimiento unidireccional. Esto es esencialmente determinado por la presencia o ausencia de grupos funcionales de carbón sobre la superficie, que puede actuar tanto, como centros de anclaje como sitios de nucleación. Por otro lado, la forma cuadrada mejor definida en Pd/C corroboró la menor relación Pd(111)/Pd(100) calculada en la sección de DRX, comparada con el catalizador de Pd/rGO.

3.4. Mediciones de EDR.

La Figura 4 muestra una comparación para la ORR de todos los catalizadores sintetizados bajo condiciones experimentales similares. De la Figura 4, la ORR sobre los catalizadores de Pt es controlada por difusión a potenciales inferiores a 0.4 V y bajo control mixto en la región de 0.4 a 8 V. A potenciales mayores a 0.8V, la ORR se encuentra bajo control cinético. Por otro lado, las curvas de polarización del catalizador de Pd mostraron control mixto sobre todo el rango de potencial estudiado, sin alcanzar una región de corriente limite bien definida. Entonces, la actividad para la ORR siguió el orden siguiente Pt/C > Pt/rGO > Pd/rGO > Pd/C. Se calcularon pendientes de Tafel de 61 y 60 mV dec^{-1} el Pt/C y Pt/rGO a altos potenciales (>0.9 -0.8 V), mientras que a potenciales medios fue de 128 y 135 mV dec^{-1} (0.8-0.7 V), respectivamente. En el caso de los catalizadores de Pd, la pendiente de Tafel fue de 65 y 71 mV dec^{-1} a altos potenciales. Las pendientes de Tafel de 60 y 120 mV (para regiones de potencial altas y medias, respectivamente) son características de la ORR sobre catalizadores de Pd y Pt [8]. El cambio en la pendiente se ha atribuido a la modificación de las condiciones de adsorción de intermediarios desde una tipo Temkin a una Langmuir, siendo la transferencia del primer electrón del O_2 el paso que determina la reacción en ambas regiones [9]. Los valores de pendiente de Tafel obtenidos en este trabajo sugieren que el mecanismo de reacción es el mismo sobre los catalizadores Pt/C y Pt/rGO. Los catalizadores de Pd son caracterizados por baja actividad intrínseca en comparación con el Pt. El desempeño del catalizador de Pd soportado en G es mejor que el soportado en C a pesar de su mayor tamaño de partícula. Esto es una clara indicación de mayor actividad específica debido a la mayor ocurrencia de planos Pd(100) sobre la superficie y menor interacción con el soporte que provee mayor disponibilidad de sitios activos catalíticos para la ORR. Tal evidencia indica que la actividad de Pd/rGO puede ser mejorada posteriormente, dado que se obtuvo menor tamaño de partícula en comparación con el valor óptimo de nanobarra de Pd reportado para esta reacción (48 nm) [7]. Por otro lado, evidencia algo diferente fue observada en los catalizadores de Pt, donde el efecto del anclaje y de los grupos funcionales sobre el carbón vulcan y las diferentes

orientaciones cristalográficas requeridas para inducir la ORR juega un rol relevante [6]. El grafeno como soporte ha recibido particular atención recientemente para aplicaciones en celda de combustible debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas, tales como área superficial extremadamente grande, alta conductividad eléctrica y estabilidad [21].

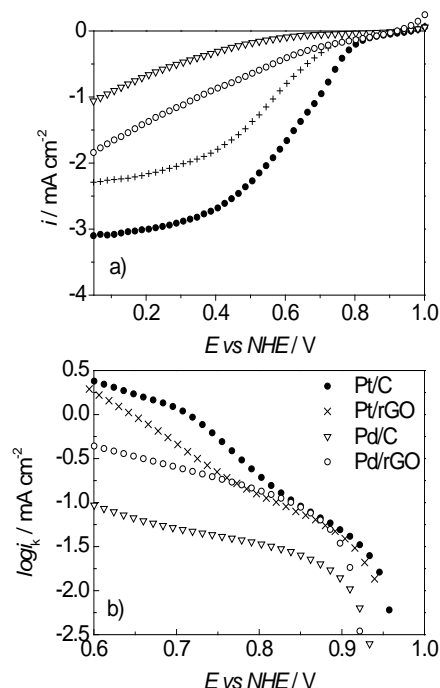


Figura 4. a) Comparación de las curvas de EDR de los catalizadores sintetizados a 1200 rpm a temperatura ambiente, y b) Gráfica de Tafel calculadas de los catalizadores sintetizados.

Considerando estas propiedades, la actividad electrocatalítica que se espera de catalizadores basados en grafeno se esperaría ser superior a los catalizadores soportados en carbón. De hecho, tal comportamiento ya ha sido observado para algunas reacciones, tales como la electro-oxidación de metanol, etanol y etilenglicol [22,23]. Sin embargo, para el caso de la ORR estudiados en media celda, los resultados son controversiales, puesto que se ha observado electro-actividad superior [24,25], similar [26] e inferior [13] del catalizador soportado en grafeno respecto a su contraparte soportada en carbón vulcan. Respecto a los resultados obtenidos en el presente trabajo en celda completa, los catalizadores de Pt soportados en rGO mostraron menor desempeño que los soportados en carbón vulcan. Se cree que las corrientes límite difusivas de la ORR fueron fuertemente afectadas por la estructura del material de soporte. La hoja de grafeno podría bloquear al oxígeno en mayor grado comparado con C [13]; es decir, la estructura plana y ordenada del grafeno podría ser menos efectiva que la estructura esférica del carbón vulcan, aleatoriamente

distribuida en la capa catalítica. Aunque con TEM y XRD fueron observados tanto excelente dispersión de metal, como tamaño de partícula similar en los catalizadores de Pt; la electro-actividad catalítica del catalizador soportado en rGO fue inferior que el catalizador soportado en C. La hipótesis previa puede explicar el menor desempeño del Pt/rGO obtenido en el presente trabajo. Por otro lado, como se discutió previamente, se puede apreciar el incremento de la electroactividad catalítica de Pd/rGO comparado con Pd/C (Figura 4). Recientemente se ha reportado que el desempeño del Pd para la ORR depende del tamaño de la nanobarra [7]. Además de lo discutido previamente, la mayor actividad del catalizador Pd/rGO podría estar asociada a las diferencias en la morfología del catalizador discutida en la sección de resultados TEM.

3.5. Desempeño en celda completa.

La Figura 5 muestra las curva de polarización típica y curvas de potencia obtenida para los catalizadores de Pt y Pd sintetizados. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de metanol y temperaturas. Estos datos se resumen en la Tabla 1. La máxima densidad de potencia (MPD) fue 2.5 veces superior para el catalizador Pt/C, comparado con el catalizador Pt/rGO a 303 K, alimentando al ánodo solución 1M de metanol. De nuevo, pudo apreciarse mejor desempeño en el catalizador de Pt soportado en C que el soportado en G, a todas las condiciones experimentales estudiadas. Por el contrario, el desempeño del catalizador de Pd soportado sobre rGO fue 2.2 veces superior que el de Pd soportado en vulcan en las mismas condiciones experimentales. La inducción catalítica del rGO en el catalizador Pd/rGO se mantuvo cuando se alimentó al ánodo con solución 2 M de metanol.

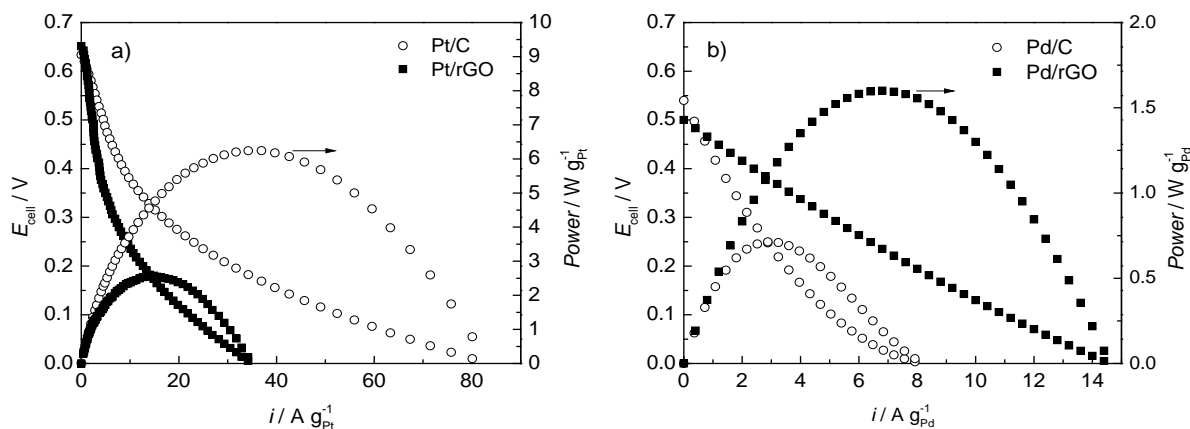


Figura 5. Curvas de Polarización obtenidas para a) Catalizadores de Pt y b) Catalizadores de Pd. Condiciones: T: 303 K, Ánodo: 3 ml de solución de metanol/min (1 M), cátodo: 100 ml O_2 /min a presión atmosférica, membrana: Nafion® 117.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Tabla 1. MPD y voltaje obtenidos a diferentes concentraciones de metanol y temperatura.

	MPD/ E_{celda} [$\text{W g}_{\text{Pd or Pt}}^{-1}/\text{V}$]					
	1 M			2 M		
	303 K	343 K	363 K	303 K	343 K	363 K
Pt/C	6.26/0.18	11.24/0.18	10.64/0.18	5.85/0.14	12.58/0.17	10.88/0.19
Pt/rGO	2.6/0.17	10.21/0.18	9.69/0.19	4.96/0.14	8.44/0.16	8.6/0.18
Pd/C	0.71/0.24	1.9/0.23	1.2/0.15	4.3/0.3	1.14/0.15	1.2/0.18
Pd/rGO	1.6/0.23	2.75/0.17	2.61/0.21	3.4/0.2	3.54/0.2	3.2/0.2

4. Conclusiones

El óxido de grafeno reducido fue sintetizado en el presente estudio para mejorar las propiedades catalíticas de Pd como una alternativa a los sustratos convencionales a base de carbón vulcan. Las nanobarras de Pd y nanopartículas de Pt fueron sintetizadas por el método de poliol y depositadas para fines comparativos sobre C y rGO. La electroactividad del electrodo es fuertemente afectada por el soporte usado. Especialmente, el catalizador de Pd mostró mejor desempeño cuando fue soportado en rGO, mientras que su contraparte de Pt fue más efectiva cuando se soportó en C. Estos resultados sugieren que la actividad para la ORR depende fuertemente de la actividad intrínseca del metal, orientación cristalográfica de la fase activa, de la interacción metal-soporte y morfología tanto de la fase catalítica como del soporte.

5. Agradecimientos

R.C agradece a CONACyT por la beca No. 213050 y a Ma. De Lourdes Palma Tirado (Instituto de Neurobiología, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro) por su apoyo con las imágenes TEM.

6. Referencias

- [1] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochim. Acta* 52, 3088 (2007).
- [2] E. Antolini, *Energy & Environmental Science* 2, 915 (2009).
- [3] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins. *Electrochim. Acta* 52, 3088, (2007)
- [4] J.S. Doa, Y. T. Chena, M.H. Lee, *J. Power Sources* 172, 623 (2007).
- [5] Z. Zhang, L. Xin, K. Sun, W. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 12686 (2011).
- [6] M. Shao, *J. Power Sources* 196, 2433 (2011).
- [7] C.L. Lee, H. P. Chiou, *Appl. Catal. B: Environmental* 117–118, 204 (2012).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [8] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu. *Electrochim. Acta* 59, 329 (2012).
- [9] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, *Electrochemistry Communications* 13, 734 (2011).
- [10] N.A. Karim, S.K. Kamarudin. *Appl. Energy* 212 (2013).
- [11] D. Sebastián, A. García-Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Aricò. *Appl. Catal. B* 115–116, 269 (2012).
- [12] G. Carotenuto, S. De Nicola, M. Palomba, D. Pullini, A. Horsewell, T. W. Hansen, L- Nicolais, *Nanotechnology* 23, 485705 (2012).
- [13] E. Antolini, *Appl. Catal. B* 123–124, 23 (2012).
- [14] A. Pruna, D. Pullini, D. Busquets, *J. Nanopart. Res.*, DOI: 10.1007/s11051-013-1605-6.
- [15] F. R. F. Fan, S. Park, Y. Zhu, R.S. Ruoff, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 937 (2009).
- [16] D.A. Stankovich, R.D. Dikin, K.A. Piner, A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 45, 1558 (2007).
- [17] Y.J. Xiong, H.G. Cai, B.J. Wiley, J.G. Wang, M.J. Kim, Y.N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3665 (2007).
- [18] R. Carrera-Cerritos, M. Guerra-Balcázar, R. Fuentes Ramírez, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Materials*, 5, 1686 (2012).
- [19] Y. Xiong, J.M. McLellan, Y. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 790 (2007).
- [20] A.S. Aricò, P.L. Antonucci, V. Antonucci, A. Wieckowski, E.R., Savinova, C.G. Vayenas, *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surface*, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
- [21] H. Huang, H. Chen, D. Sun, X. Wang, *J. Power Sources* 204, 46 (2012).
- [22] Z. Wen, S. Yang, Y. Liang, W. He, H. Tong, L. Hao, X. Zhang, Q. Song, *Electrochim. Acta* 56, 139 (2010).
- [23] R. Awasthi, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 2103 (2012).
- [24] Y.X. Li, Z.D. Wei, Q.L. Zhao, W. Ding, Q. Zhang, S.G. Chen, *Acta Physico-Chimica Sinica* 27, 858 (2011).
- [25] Y. Xin, J. Liu, Y. Zhou, W. Liu, J. Gao, Y. Xie, Y. Yin, Z. Zou, *J. Power Sources*, 196, 1012 (2011).
- [26] H. Wu, D. Wexler, H. Liu, *J. Solid State Electrochemistry* 15, 1057 (2011).