

### SÍNTESIS SONOQUÍMICA DE UN ELECTROCATALIZADOR DE PdAg/C PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.

A. Godínez-García<sup>1</sup>, J.F. Pérez-Robles<sup>1\*</sup>, O. Solorza-Feria<sup>2</sup>

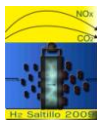
<sup>1</sup>Depto. Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Libramiento norponiente 2000. Fracc. Real de Juriquilla, C.P. 76230 Santiago de Querétaro, Qro., México

<sup>2</sup>Depto. Química, CINVESTAV-IPN, Av. IPN 2508. A. P. 14-740, 07360 D.F. México.

\*conmutador: +52 (442) 2119900, Fax: +52 (442) 2119939, [jperez@gro.cinvestav.mx](mailto:jperez@gro.cinvestav.mx)

#### RESUMEN

La síntesis y caracterización de nanocatalizadores para celdas de combustible ha sido una de las principales líneas de investigación, con el objetivo de obtener electrocatalizadores más baratos y con una mejor actividad. Existen una gran variedad de métodos para sintetizar nanopartículas útiles como electrocatalizadores, cada método genera partículas con una morfología superficial diferente por lo que la actividad catalítica suele variar dependiendo de cual se utilice en la síntesis. En este trabajo se sintetizan electrocatalizadores de PdAg/C con irradiación ultrasónica de alta intensidad y se comparan con las obtenidas con un método convencional como es la reducción por NaBH<sub>4</sub>. Esta técnica resulta interesante porque produce nanopartículas muy dispersas y ya soportadas en carbón, con superficies muy limpias lo que la hace interesantes para su estudio. Cada electrocatalizador se evaluó para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido, por volta-amperometría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (EDR). El electrocatalizador fue caracterizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La caracterización física nos revela que el electrocatalizador está compuesto de agregados bimetalicos nanométricos. Una característica importante de la aleación PdAg/C obtenida por ultrasonido es que presenta una mayor actividad respecto a aquella obtenida por reducción con NaBH<sub>4</sub>.



### 1.- Introducción

La necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía, independientes del petróleo, ha llevado a la búsqueda de dispositivos que utilicen combustibles alternos para su funcionamiento. Las celdas de combustible tipo PEM parecen ser una muy buena opción para la sustitución de las máquinas de combustión interna. La descomposición del combustible se lleva a cabo en el ánodo de la celda mientras que en el cátodo se efectúa la reacción de reducción de oxígeno. Para el hidrógeno, que es el combustible ideal por su nula contaminación, la reacción de reducción de oxígeno es la que limita el proceso global de la celda. El electrocatalizador más utilizado tanto en el ánodo como en el cátodo es el platino por poseer la mayor actividad y estabilidad catalítica, pero tiene la desventaja de ser muy caro y además fácil de envenenar por grupos orgánicos como el CO.<sup>1</sup>

En la búsqueda de materiales más baratos y más estables se decidió estudiar las aleaciones Paladio-Plata, por ser el paladio y la plata los elementos con mayor actividad catalítica para la reacción de reducción de Oxígeno, según resultados teóricos encontrados por Norskov y col.<sup>2</sup> y además porque la aleación de ambos desadsorben al CO con mayor facilidad que el Pd puro como lo reporta V. K. Yatsimirskii<sup>3</sup> disminuyendo así su envenenamiento.

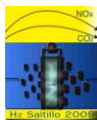
La síntesis sonoquímica del nanocatalizador de Paladio-plata, se basa en el fenómeno de la cavitación acústica: Que consiste en la formación, crecimiento y colapso de microburbujas de alta energía en el seno de la solución precursora.<sup>4,5,6,7</sup> Por lo que la energía irradiada por el ultrasonido es absorbida por las microburbujas y concentrada en puntos donde se generan condiciones muy drásticas de presión y temperatura, con presiones arriba de 1000 atmósferas y temperaturas superiores a los 5000C, en el momento del colapso, se con velocidades de calentamiento y enfriamiento superiores a  $10^9$  K/s. Posee la ventaja de generar nanopartículas de metales con superficies muy limpias y reactivas, además de poseer el potencial para depositarlas dentro de un soporte mesoporoso como lo es el carbón vulcan XC-72.<sup>7</sup>

### 2.- Sección experimental

#### 2.1.- Preparación del electrocatalizador

Se preparan dos diferentes electrocatalizadores, con PdAg como centro activo, uno utilizando ultrasonido de alta intensidad<sup>7,8</sup> y otro por reducción con  $\text{NaBH}_4$ .<sup>9</sup> Los precursores de los que se partió para la síntesis de las partículas de PdAg fueron  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{AgNO}_3$ .

El electrocatalizador se preparó utilizando una solución precursora 0.0148M nitrato de paladio hidratado, 0.01M nitrato de plata, y 420 mg de carbon vulcan XC-72 en 60 ml etilenglicol-agua (al 50% de etilenglicol), e irradiando durante 3 horas la solución con una sonda ultrasónica de alta intensidad a 90% de su potencia (Sonics and materials, VC750, 20kHz, 13mm standard probe, Ti horn) en atmósfera de  $\text{N}_2$ , en este caso el etilenglicol ayuda en la reducción de las sales. Después de unos minutos la solución presenta un color negro indicando la formación de las partículas de PdAg. La solución se centrifuga y el precipitado se lava con agua desionizada, se vuelve a repetir el procedimiento 3 veces, posteriormente se lava con etanol y se deja secar. Para la obtención de las partículas de PdAg con  $\text{NaBH}_4$  se parte de los



misimos precursores en las mismas concentraciones pero en solución acuosa. La misma cantidad de solución ahora se reduce con 40 ml de una solución 0.05 M de  $\text{NaBH}_4$ , agregada con una bureta lentamente y con una fuerte agitación.

### 2.2.- Caracterización electroquímica

La reacción de reducción de oxígeno sobre la superficie de las partículas de PdAg fue estudiada en una solución de ácido sulfúrico 0.5M, saturada con Oxígeno a temperatura ambiente (25 °C). La solución estaba contenida en una celda de doble compartimento, en el primer compartimento se encontraba el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar de platino, y en el segundo compartimento el electrodo de referencia,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  (EMS = 0.68 V/ENH), el cual se encontraba conectado con el primero por un capilar Lugging de porcelana porosa. Todos los potenciales medidos tienen como referencia al electrodo normal de hidrógeno. Para las mediciones se utilizó un sistema Voltalab (Voltalab 80) con un potenciostato PGZ 402. Las mediciones de voltametría cíclica y de electrodo de disco rotatorio fueron realizadas para una película delgada de catalizador depositada sobre un electrodo rotatorio de carbón Vítreo de  $0.196\text{ cm}^2$  de área. El electrodo de trabajo de carbón vítreo fue preparado de acuerdo al método reportado por González-Huerta y Montero-Ocampo.<sup>10,11</sup> La película delgada fue depositada de una solución que contenía 0.5 mg de PdAg al 10% en carbón vulcan XC-72 (cabot) suspendido en una mezcla de  $9\mu\text{l}$  de alcohol y  $9\mu\text{l}$  de nafion 117 (5%, Du pont, 1000 EW), y agitada durante 5 minutos con un baño ultrasónico. La cantidad total de catalizador fue de  $0.85\text{ mgcm}^{-2}$  de la aleación sintetizada por sonoquímica mientras que de la sintetizada por reducción con  $\text{NaBH}_4$  fue de  $1.1\text{ mg/cm}^2$ .

La caracterización con electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizó entre 100 y 1600 rpm a una velocidad de barrido de  $5\text{ mVs}^{-1}$ . Durante la reacción de reducción de oxígeno el flujo de oxígeno fue mantenido arriba de la superficie del electrolito.

### 2.3.- Caracterización física.

La superficie de las partículas de electrocatalizador fue explorada con un microscopio electrónico de transmisión (MET) con un Jeol JEM 1200 EX microscopio, operado a 100 keV. Mientras que la estructura de las partículas fue analizada por el método de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X RIGAKU, modelo Dmax2100, con tubo de Cobalto (Co) irradiando a una longitud de onda ( $\lambda$ )= 1.78899 Å, operado a 30kV y 16 mA. El barrido se realizó dentro del intervalo de  $30^\circ$  a  $100^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ .

## 3.- Resultados y discusión.

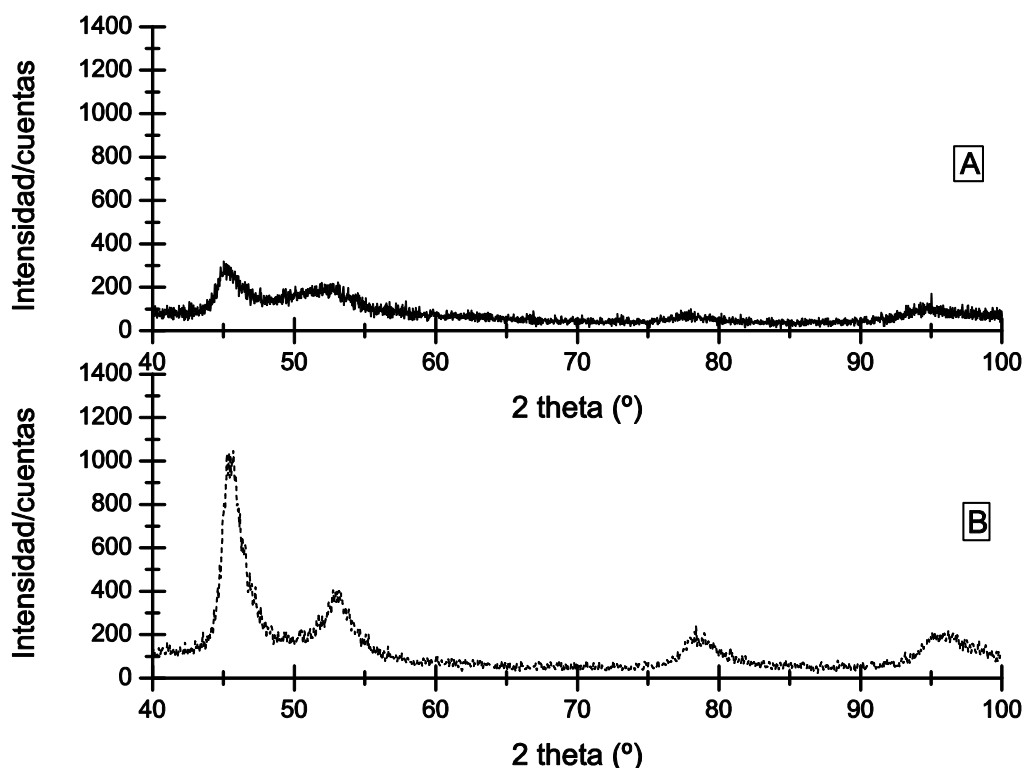
### 3.1.- Caracterización física

Los análisis de difracción de rayos X del electrocatalizador PdAg nos revelan una estructura fcc con 4 planos cristalinos en el intervalo de  $30^\circ$  a  $100^\circ$ , a  $45^\circ$ ,  $52.93^\circ$ ,  $78.4^\circ$  y  $95.53^\circ$  como se muestra en la figura 1. Los cuales representan a los planos (1,1,1), (2,0,0), (2,2,0) y (3,1,1) respectivamente. Estos planos

concuerdan bien con una aleación PdAg al 50% de Ag.<sup>12</sup> Para determinar el tamaño de las cristalitas de PdAg. El tamaño aproximado de las cristalitas de PdAg de acuerdo a la ecuación de debye-scherrer<sup>13</sup> es de 4.1 nm para aquellas sintetizadas con ultrasonido y de 3.1 nm para las sintetizadas con NaBH<sub>4</sub>. Estos valores se dedujeron a partir del ancho medio del pico que representa el plano (2,0,0) obtenido con el programa fityk.<sup>14</sup> En la figura 1 se aprecia claramente que los picos del difractograma de la aleación obtenida con NaBH<sub>4</sub> son más anchos.

**Tabla I.** *Tamaño aproximado de las nanopartículas sintetizadas por ultrasonido y por NaBH<sub>4</sub>.*

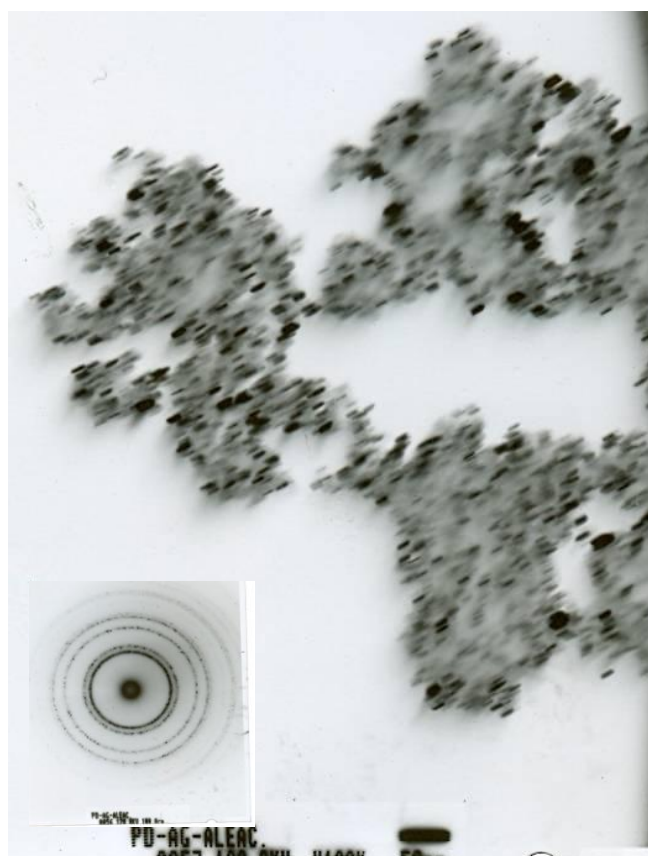
| Electrocatalizador PdAg 10%<br>en vulcan XC-72 sintetizado<br>por: | Tamaño de<br>cristalita (nm) |
|--|------------------------------|
| NaBH <sub>4</sub>  | 3.1                          |
| Ultrasonido  | 4.1                          |



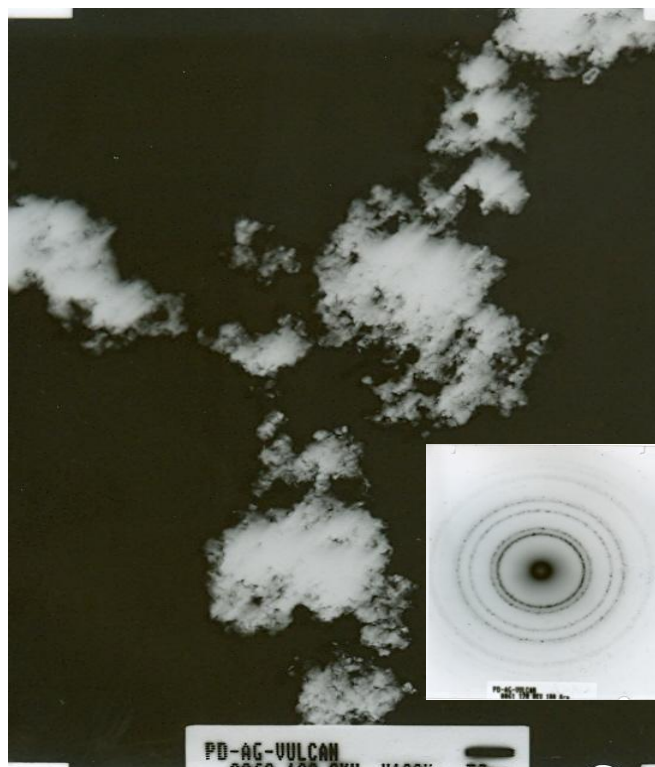
**Figura 1.-** Difractograma de rayos X para: A) Nanopartículas de PdAg/C sintetizadas por NaBH<sub>4</sub>,  
B) Nanopartículas de PdAg/C sintetizadas por ultrasonido

La imagen TEM (fig. 2) muestra la morfología de las nanopartículas de PdAg sin soportar en carbón, la imagen nos revela que las nanopartículas presentan aglomerados policristalinos esféricos que oscilan en

el intervalo de 10 a 25 nm además también muestra que las partículas están inmersas en una matriz de carbón. Este carbón es posiblemente generado debido a la descomposición de las moléculas de etilenglicol a las condiciones extremas de presión y temperatura generada por el ultrasonido en el momento de la cavitación acústica, como lo reporta Suslick.<sup>5</sup> Estas partículas podrían ser utilizadas como electrocatalizador directamente sin tener que agregar carbón vulcan XC-72 pero la cantidad de carbón no es lo suficientemente grande como para mantenerlas bien dispersas. Así es que se agrega carbón vulcan XC-72 a la solución precursora para obtener una mayor dispersión como lo revela la imagen de la figura 3. En esta figura ya no se aprecian las partículas esféricas que se observaron en la primer imagen posiblemente sea como consecuencia de que el carbón impidió que se formaran los aglomerados esféricos que se presentan en la primer micrografía.



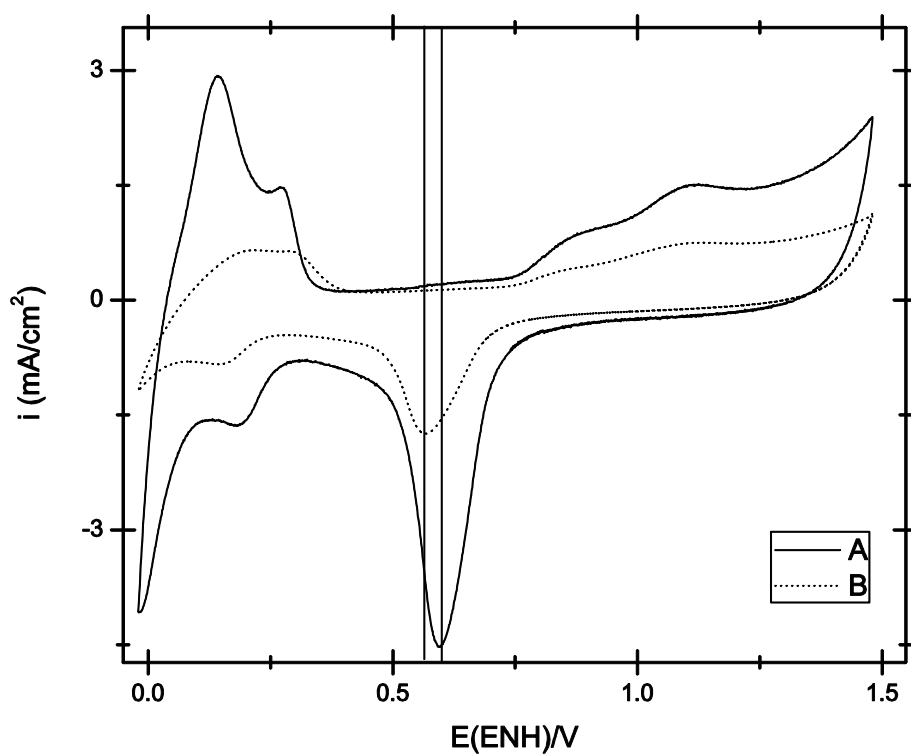
**Figura 2.-** Imagen TEM de partículas de PdAg sin soportar en carbón vulcan XC-72



*Figura 3.- Imagen TEM de partículas de PdAg/C soportadas en carbón vulcan XC-72.*

### 3.2.- Resultados de la caracterización electroquímica

La caracterización por volta-amperometría cíclica (VC) del electrodo de PdAg se realizó dentro de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . En este experimento los electrodos de PdAg sintetizado por  $\text{NaBH}_4$  y por ultrasonido fueron sometidos a 30 ciclos para su activación y eliminar posibles impurezas en su superficie. Se puede observar claramente en los volta-amperogramas de la figura 4 los picos característicos de la adsorción y desadsorción de hidrogeno dentro del intervalo de 0 a  $0.3 \text{ V}$ . Estos volta-amperogramas muestran una marcada diferencia en la corriente generada por el electrocatalizador PdAg sintetizado por ultrasonido respecto aquel sintetizado por reducción con  $\text{NaBH}_4$ . A pesar de ser el tamaño de partícula menor para el PdAg sintetizado con  $\text{NaBH}_4$  se observa una menor corriente. Esto posiblemente se debe a que las nanopartículas producidas con  $\text{NaBH}_4$  se aglomeran rápidamente y no se distribuyen con uniformidad sobre la superficie del carbón vulcan a pesar de la agitación. Mientras que en la síntesis con ultrasonido conforme se van produciendo, el mismo ultrasonido las va dispersando sobre los poros del carbón.<sup>6</sup> La dispersión probablemente fue originada por las ondas de choque producidas al momento de la cavitación acústica<sup>5</sup> que proyecta a las nanopartículas en todas direcciones a velocidades próximas a las del sonido. Otra posible explicación de la diferencia en la corriente sea que las nanopartículas sintetizadas por este método están libres de impurezas como lo es el boro que puede disminuir la actividad de la partícula. El análisis del barrido en la región catódica muestra un aumento en el pico de la reducción del oxido además de una disminución del sobrepotencial necesario para llevar a cabo este proceso, de aproximadamente  $30 \text{ mV}$ .



**Figura 4.-** Caracterización por volta-amperometría cíclica de las partículas de A) PdAg/C sintetizadas por ultrasonido y B) PdAg/C sintetizadas por ultrasonido. En un electrolito 0.5M de  $H_2SO_4$ , a una velocidad de barrido de  $100mVs^{-1}$ .

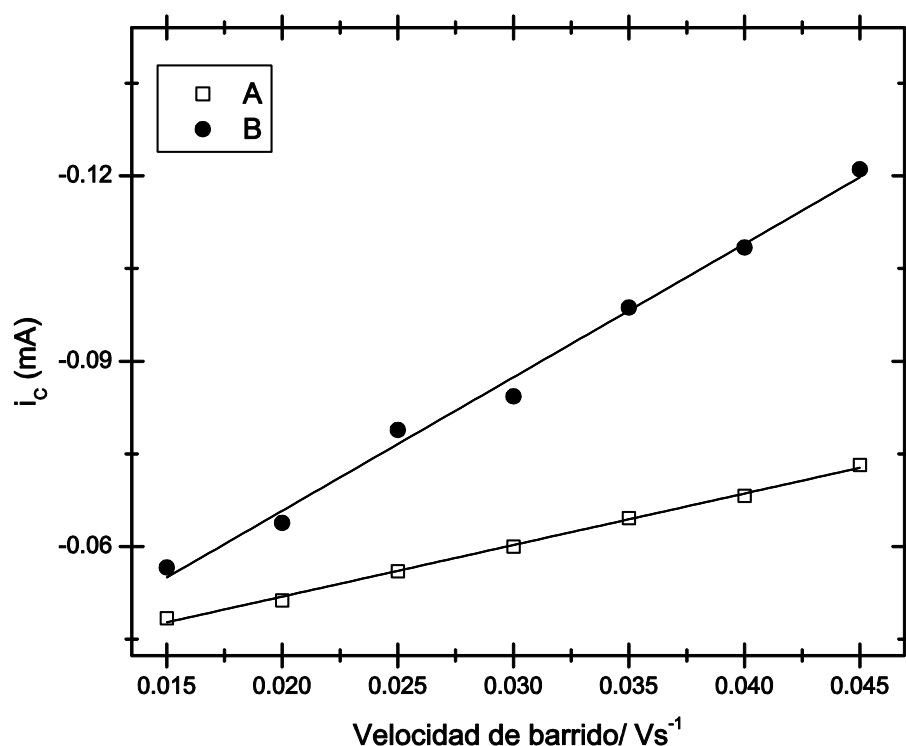
En la región de la doble capa, que se encuentra entre 0.30 y 0.50V, del voltaamperograma se aprecia también un aumento considerable en la corriente catódica para el electrocatalizador sintetizado por ultrasonido.<sup>15,16</sup> Lo que demuestra que hay una mayor actividad debido a una mejor interacción entre las nanopartículas de PdAg y el oxígeno.

En la figura 5 se grafica la corriente catódica (mA) generada a una determinada velocidad de barrido ( $Vs^{-1}$ ) con el objetivo de determinar la capacitancia de la doble capa (ec. 1), y así tener una idea cualitativa de la cantidad de centros activos de los que se dispone para la reacción. Los valores obtenidos de la capacitancia son  $2160 \mu F$  y  $834 \mu F$  para el electrocatalizador sintetizado por ultrasonido y  $NaBH_4$  respectivamente.

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} = Cv \quad (1)$$

Donde: C = Capacitancia de la doble capa ( $\mu F$ ),  $I_c$  = Corriente catódica (mA), v = Velocidad de barrido ( $Vs^{-1}$ ).





**Figura 5.-** Corriente catódica a diferentes velocidades de barrido, realizado en la región de la doble capa entre 0.25 y 0.5 V (ENH). A) PdAg/C sintetizado por ultrasonido, B) PdAg/C sintetizado por NaBH<sub>4</sub>.

Los resultados anteriores muestran que hay una mejora significativa en la actividad catalítica de las nanopartículas obtenidas por ultrasonido respecto a las obtenidas con NaBH<sub>4</sub> sin embargo esto es solamente un análisis cualitativo. Para tener resultados cuantitativos fue imprescindible la obtención de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Tafel. Para el cálculo de los parámetros de Tafel se requirieron las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del electrodo (EDR), dentro de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M saturada con oxígeno a 25 °C. Los barridos se realizaron a sobrepotenciales negativos dentro del intervalo de 0.4 a 0.9 volt tomando como referencia el electrodo normal de hidrogeno (ENH). Se gráfica el inverso de la densidad de corriente ( $i^{-1}$ ) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo ( $\omega^{1/2}$ ) la cual genera la muy conocida gráfica de Koutecky-Levich (K-L). La linealidad y paralelismo de estas graficas indicó cinéticas de primer orden respecto al oxígeno molecular.<sup>17,18</sup>

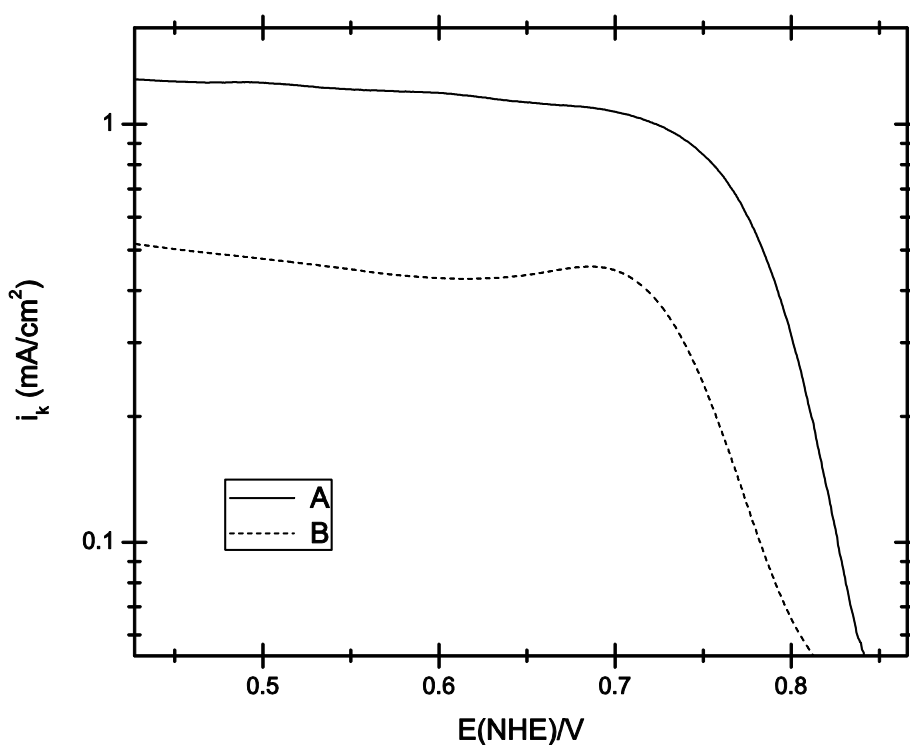
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$

En la superficie de la película del electrodo la densidad de corriente global,  $i$ , esta relacionada con la densidad de corriente cinética,  $i_k$ , la densidad de corriente limitada por difusión,  $i_d$ , y a la corriente

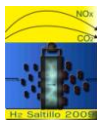


limitada por difusión en la película,  $i_f$ , como se muestra en la ecuación 1. El efecto de la difusión en la película solamente es significativo en el caso que la película de nafion fuera muy gruesa.<sup>19</sup> En el catalizador preparado la película de nafion es muy delgada ya que se utilizan solo algunos microlitros de una solución preparada con una solución diluida al 5% nafion monómero. De esta manera se espera que la difusión en la película sea despreciable.<sup>18,20</sup> Por lo que la corriente global puede ponerse solamente en función de la corriente cinética y de la corriente difusional.

Es importante notar que la corriente cinética es proporcional a la actividad intrínseca del catalizador. La constante B es  $0.2nFCD^{2/3}v^{-1/6}$ , donde 0.2 es una constante usada cuando  $\omega$  es expresada en revoluciones por minuto, donde C es la concentración de oxígeno en el seno del electrolito ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ), D es el coeficiente de difusión del oxígeno en la solución de ácido sulfúrico ( $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y  $v$  es la viscosidad cinemática ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>21</sup> La pendiente de la gráfica K-L nos permite determinar el número de electrones involucrados en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). El valor experimental obtenido es de  $11.5 \times 10^{-2} \text{ mArpm}^{1/2}$  mientras que el teórico es de  $10.8 \times 10^{-2} \text{ mArpm}^{1/2}$ , calculado para un proceso de 4 electrones lo que indica que las nanopartículas de catalizador de PdAg siguen un proceso de 4 electrones al igual que las partículas individuales de Pd y Ag, en las que la formación de agua es mas favorecida que la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 6.-** Corriente cinética promedio contra potencial, A) PdAg/C sintetizado por ultrasonido, B) PdAg/C sintetizado por  $\text{NaBH}_4$ .



Los parámetros de Tafel se obtienen a partir de los datos de la grafica de la figura 6. La pendiente de Tafel a baja densidad de corriente tiene un valor de 114 mV/dec y 106 mV/dec ( $-2RT/F$ ), para el catalizador sintetizado por ultrasonido y por  $\text{NaBH}_4$  respectivamente lo que indica que la transferencia del primer electrón es la etapa limitante de la velocidad de reacción. La densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ , fue de  $2,28 \times 10^{-5} \text{ mAcm}^{-2}$  y  $6,24 \times 10^{-6} \text{ mAcm}^{-2}$  para el PdAg sintetizado con ultrasonido y  $\text{NaBH}_4$  respectivamente. Este último resultado indica que las superficies de las partículas sintetizadas por ultrasonido son más activas que aquellas sintetizadas con  $\text{NaBH}_4$  por el método descrito en la sección experimental

#### 4.- Conclusiones

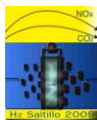
Se realizó un estudio sobre el comportamiento de las nanopartículas de PdAg obtenidas con ultrasonido de alta intensidad y se comparó con aquellas obtenidas con un método convencional como lo es la reducción con  $\text{NaBH}_4$ . Este estudio mostró que el electrocatalizador sintetizado por ultrasonido presentó mejores características como fue una mayor capacitancia y una mejor actividad para la reacción de reducción de oxígeno. Esto posiblemente sea consecuencia de una mejor dispersión de las nanopartículas, sobre el soporte de carbón, originada por la radiación ultrasónica y las ondas de choque producidas por el fenómeno de la cavitación acústica, pero también puede ser debido a la ausencia de impurezas de boro.

#### 5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al IIM de la UNAM por la disposición presentada para la obtención de las micrografías TEM, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo mediante el proyecto numero 83247.

#### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> X. Weilin, L. Tianhong, L. Changpeng, X. Wei, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 14325-14330.
- <sup>2</sup> J. K. Norskov, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17886-17892.
- <sup>3</sup> K. Yatsimirskii, *Plenum Publishing corporation*, (1992), 500-503.
- <sup>4</sup> G. Dmitry Shchukin, Hemuth Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3496-3506.
- <sup>5</sup> S. Kenneth Suslick, J. David Flannigan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59 (2008) 659-83.
- <sup>6</sup> S. Kenneth Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13890-13891
- <sup>7</sup> KS Suslick, C. Seok-Burm, A.A. Cichowlas, M.W. Gristaff, *nature*, 353 (1992) 414-416.
- <sup>8</sup> D.G. Shchukin, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3496-3506.
- <sup>9</sup> G.B. Sergeev in *Nanochemistry, Elsevier, Ch.2. New York* (2006).
- <sup>10</sup> R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. PowerSources*, 153 (2006) 11-17.
- <sup>11</sup> Montero-Ocampo, J. Chavez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 8 (2005) 15-23.
- <sup>12</sup> K. Rao Krishna, C. Rao. Nagabushana Rao, *Can. J. Phys.*, 42 (1964) 1336.
- <sup>13</sup> A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, 56 (1939) 978-982
- <sup>14</sup> <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>
- <sup>15</sup> O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 105-109.



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

- <sup>16</sup> J.L. Fernandez, J.M. White, Y. Sun, W. Tang, G. Henkelman, A.J. Bard, *Langmuir*, 22 (2006) 10426–10431.
- <sup>17</sup> A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (2001), 340–344.
- <sup>18</sup> K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, R. Dante, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 157 (2006) 114–120.
- <sup>19</sup> Schmidt, T. J.; Paulus, U. A.; Gasteiger, H. A.; Alonso-Vante, N. Behm, R. J., *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2620
- <sup>20</sup> V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 11011–11023.
- <sup>21</sup> C. Couteanceau, P. Crouigneau, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 389–397.