



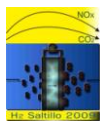
### REDUCCIÓN DE OXÍGENO MEDIANTE ELECTROCATALIZADORES DE PLATINO PREPARADOS POR FOTO-DEPOSICIÓN EN FASE LÍQUIDA

B. Ruiz-Camacho, J. A. Pérez-Galindo, M. A. Valenzuela, R. G. González-Huerta

Lab. Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, 07738, México D.F.

Tel 57296000 ext 55293, [rosgonzalez\\_h@yahoo.com.mx](mailto:rosgonzalez_h@yahoo.com.mx)

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización electroquímica de catalizadores de tamaño nanométrico de Pt/C empleando los métodos de impregnación y foto-deposición en fase líquida. Se utilizaron dos precursores del platino  $C_{10}H_{14}O_4Pt$  (acetil-acetonato de Pt,  $Pt(acac)_2$ ) y  $H_2PtCl_6$  (ácido hexacloroplatínico), para estudiar el efecto que tienen sobre el tamaño de partícula y el comportamiento electrocatalítico en la reacción de reducción de oxígeno. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante difracción de rayos-X, quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión. El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Se utilizó Pt E-tek como catalizador de referencia. Con los resultados de difracción de rayos-X se identificaron los picos del platino correspondientes a las fases cristalinas (111) y (200), cuya intensidad fue mayor cuando se utilizó el  $H_2PtCl_6$  respecto al  $Pt(acac)_2$ . De las pruebas de quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión, se encontró que el menor tamaño de partícula (1-5 nm) y la mayor dispersión metálica se obtuvo al utilizar  $Pt(acac)_2$  como precursor de platino y foto-deposición en fase líquida, así mismo se encontró que este material presentó la mejor respuesta electroquímica, mostrando un potencial a circuito abierto de 0.96 V y un sobre-potencial de 0.05 V respecto al  $H_2PtCl_6$  y de 0.22 V respecto al catalizador obtenido por el método de impregnación.



### 1. Introducción

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) son dispositivos capaces de generar energía de manera más eficiente y con menor impacto ambiental que una máquina de combustión interna. Sin embargo, hoy en día estos dispositivos se encuentran en desarrollo tecnológico y requieren para su comercialización a gran escala: disminuir los costos relacionados con el electrocatalizador de platino, así como mejorar sus propiedades catalíticas, principalmente para la reacción catódica (reacción de reducción de oxígeno, RRO) y aumentar su resistencia a contaminantes como el  $\text{CO}$ <sup>1,2</sup>.

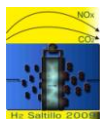
Tomando en cuenta que actualmente el platino, Pt, es el catalizador más activo que se tiene para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción que ocurren en una PEMFC y que la actividad electrocatalítica de un material está estrechamente relacionada con sus propiedades intrínsecas de tamaño de partícula, geometría y composición, las investigaciones en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores se han enfocado a sintetizar materiales bimetalicos y multi-metalicos, con bajo contenido de Pt, mediante la adición de metales no nobles<sup>3</sup>, metales de transición<sup>4</sup> u óxidos de metales de transición<sup>5,6</sup>. No obstante, a pesar de que se han reportado algunos avances prometedores en dichas investigaciones, no se ha tenido un avance significativo. Es por ello que, aunque en electroquímica el sistema Pt/C ha sido ampliamente probado en la RRO de las PEMFC, aún se siguen investigando y probando nuevos métodos de síntesis que permitan obtener catalizadores de tamaño nanométrico, con una mayor dispersión y eficiencia en las PEMFC<sup>7</sup>.

De las diferentes metodologías de síntesis de catalizadores de Pt/C reportadas en la literatura<sup>8</sup>, en este trabajo se presenta un estudio detallado de las propiedades estructurales y electroquímicas de diferentes catalizadores de Pt/C preparados por dos rutas de síntesis: a) método de foto-deposición en fase líquida y b) método convencional de impregnación. Así mismo, se muestran los resultados del efecto catalítico observado en los materiales sintetizados con dos diferentes precursores de platino ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ). La respuesta electroquímica de cada uno se comparó con un catalizador comercial Pt Etek al 10 %w carbón vulcan, evaluado a las mismas condiciones.

### 2. Parte experimental

#### 2.1 Preparación de electrocatalizadores

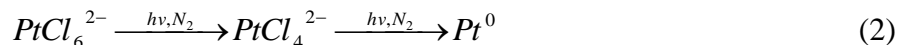
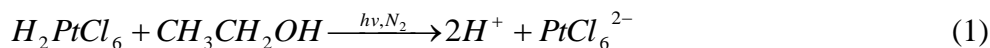
Se sintetizaron cuatro electrocatalizadores de Pt/C (10 %w carbón vulcan) utilizando los métodos de impregnación (I) y foto-deposición en fase líquida (F), los cuales se clasificaron como se indica en la tabla I. Se utilizó una solución estándar 0.005M de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (SPEX Standard) y acetil-acetonato de Pt (II) ( $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ) ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ) (Aldrich) como precursores de platino. Se utilizó carbón Vulcan XC-72R<sup>®</sup> (área superficial 183  $\text{m}^2/\text{g}$ ) como soporte y etanol absoluto (J. T. Baker) como disolvente.

**Tabla I.** Catalizadores de Pt /C sintetizados por los métodos de impregnación (I) y foto-deposición en fase líquida (F), utilizando  $H_2PtCl_6$  (AC) y  $Pt(acac)_2$  (AA) como precursores de platino

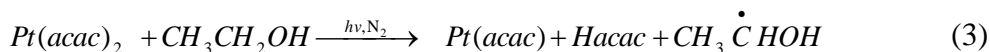
Catalizador	Método de síntesis	Fuente de platino	Diámetro (nm)	Área metálica ( $m^2/g$ metal)	% Dispersión Metálica
Pt/C-I-AC	I	$H_2PtCl_6$	36.7	7.6	3.1
Pt/C-F-AC	F	$H_2PtCl_6$	10.4	26.7	10.8
Pt/C-I-AA	I	$Pt_{(acac)}_2$	30	9.15	5.3
Pt/C-F-AA	F	$Pt_{(acac)}_2$	5.25	53.2	21.5

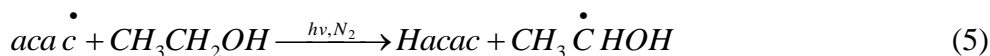
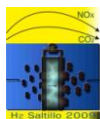
En una primera etapa, se sintetizaron dos catalizadores (Pt/C-I-AC, Pt/C-I-AA) por el método de impregnación, siguiendo la metodología experimental reportada por Tao Chen<sup>9</sup> con algunas modificaciones, para el Pt/C-I-AC se preparó una solución acuosa de  $H_2PtCl_6$  ( $0.5 \times 10^{-3}$  M) y para el Pt/C-I-AA una solución alcohol-agua (3:1) de  $Pt(acac)_2$  ( $0.5 \times 10^{-3}$  M). En una segunda etapa, se prepararon dos catalizadores adicionales (Pt/C-F-AC y Pt/F-AA) por el método de foto-deposición en fase líquida, utilizando un fotoreactor de vidrio, equipado con una lámpara de luz negra ( $\lambda = 365$  nm) de 20 W, un sistema de agitación, control de temperatura y burbujeo de  $N_2$ . Se disolvió la fuente de platino en etanol-agua (3:1) ( $0.5 \times 10^{-3}$  M). Se irradió a temperatura ambiente en atmósfera de  $N_2$  durante 8 horas con la lámpara de luz negra y con agitación constante. Se observó un cambio en la coloración de la solución de amarillo claro a café oscuro. La solución de Pt irradiada, se analizó mediante los espectros de absorción UV-Vis de la banda de absorción de platino<sup>10</sup>, alrededor de  $\lambda = 264$  nm, analizando una muestra de la solución de platino, cada media hora durante el tiempo de irradiación, en dichos espectros se observó una disminución de la banda de absorción de Pt, hasta casi desaparecer completamente para asegurar que el  $Pt^{4+}$  y  $Pt^{2+}$  se reducen hasta Pt metálico. Las reacciones que se llevaron a cabo fueron<sup>11-12</sup>:

a)  $H_2PtCl_6$



b)  $Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2$





El exceso de disolvente se eliminó por evaporación a 100°C. Los materiales de Pt/C sintetizados, se sometieron a un tratamiento térmico de calcinación a 350°C por 1 h con un flujo de O<sub>2</sub>-He 5-95%, utilizando una rampa de calentamiento de 5° min<sup>-1</sup> y se redujeron a 500°C por 1 h con un flujo de H<sub>2</sub>-Ar 10-90%.

## 2.2 Caracterización física

La caracterización física se llevó a cabo utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), quimisorción de H<sub>2</sub>, espectroscopia de energía dispersa (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 AXS, equipado con una radiación de Cu Kα (λ=1.5418Å) a 35kV y 25 mA, en un rango de 2θ=37-50°, con una velocidad de 2°/min, donde se identificaron las fases cristalinas de platino presente.

Los tratamientos térmicos y los análisis de quimisorción de H<sub>2</sub> se realizaron empleando un equipo Micromeritics Autochem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD), en el cual se determinó el % de dispersión de metal, el área metálica y el diámetro promedio de partícula.

Para obtener los espectros de EDS, se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo sirion XL30 de cañón de campo. Las pruebas de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un equipo de transmisión JEOL-JEM-2200-FS en el modo STEM (Scanning TEM), con una magnificación de 50 a 400kX. Las muestras se prepararon tomando una cantidad de material y disolviendo en metanol, luego dispersando en un ultra-sonido y posteriormente depositando en rejilla de 300Mesh de Cu recubiertas de carbón Lacey.

## 2.3 Caracterización electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex que consta de tres electrodos, un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (E=0.680 V/ENH) y como contraelectrodo una malla de platino con una superficie geométrica superior a 10 cm<sup>2</sup>. Todos los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH. El electrodo de trabajo para el disco rotatorio tiene un área geométrica de 0.196 cm<sup>2</sup>, se preparó depositando una película delgada de catalizador sobre carbón vítreo, agregando 8μl de tinta catalítica, preparada con 1 mg de catalizador



mezclado con 6  $\mu\text{l}$  de Nafion líquido (5 wt. %, Du Pont, 1000 EW) como soporte y 60  $\mu\text{l}$  de alcohol etílico como disolvente.

Los ensayos con electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizaron con un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un Potenciostato/Galvanostato (EG&G PAR mod 263A), cuya respuesta se analizó en una PC con un software EG&G PARC, Electrochemistry Software 4.3. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , preparada con agua destilada.

Previo a los estudios con EDR existe una etapa de activación electroquímica de la superficie del electrodo, la cual se llevó a cabo a través de sucesivas perturbaciones con voltamperometrías cíclicas. Este proceso de reducción-oxidación es con el fin de eliminar impurezas, oxígeno adsorbido y capas de óxidos para aumentar las propiedades electrocatalíticas de los materiales. Para el proceso de activación, el electrolito fue desoxigenado con argón durante 20 min. Se llevaron a cabo barridos cíclicos, en una ventana de potencial de 0 V a 1.7 V/NHE. Se aplicaron 40 ciclos a una velocidad de barrido de 250  $\text{mV seg}^{-1}$ .

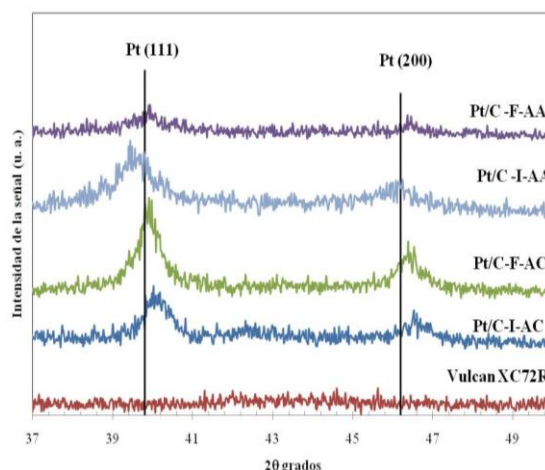
Para poder determinar la actividad electrocatalítica de los compuestos de platino, el electrolito fue saturado con oxígeno, durante 30 minutos, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto ( $E_{ca}$ ). Los experimentos de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, a una velocidad de barrido de potencial de 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Se determinaron para cada electrocatalizador curvas de densidad de corriente vs potencial, a las cuales se les realizaron las correcciones por transporte de masa, para poder obtener las curvas de densidad de corriente cinética vs potencial y finalmente encontrar los parámetros electrocatalíticos. Se permitió al sistema llegar a un  $E_{ca}$  constante y estable, mediante burbujeo de oxígeno por 5 min, entre cada uno de los experimentos a las diferentes velocidades de rotación, así mismo se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución para asegurar la saturación de oxígeno en la solución.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Resultados de la caracterización física

En la figura 1, se presentan los resultados de DRX de los catalizadores de Pt/C sintetizados y del soporte utilizado (carbón Vulcan). Se observa que el carbón Vulcan es un material amorfo, mientras que los catalizadores de Pt/C sintetizados, presentan dos señales correspondientes a las fases cristalinas del platino (111) y (200) alrededor de 39.8 y 46.2°, cuya intensidad y posición varía en función del método de síntesis y precursor de platino utilizado. Analizando los picos de los catalizadores de Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA, sintetizados por el método fotoquímico y variando la fuente de platino,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  respectivamente, se encontró que al utilizar  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , la intensidad del pico es mayor, mientras que al utilizar  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  como fuente de platino, se observa una señal muy pequeña, lo que nos indica que al utilizar el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  como

precursor de platino, se obtiene un material de Pt/C con mayor tamaño de cristalito. Esto puede ser atribuido<sup>10</sup> a que la velocidad de reducción del  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  a platino metálico es mayor, respecto al  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . Si se comparan las señales de platino, de acuerdo al método de preparación (I y F) utilizando la misma fuente de platino ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), se encontró una mejor definición de los picos de platino al usar el método fotoquímico.

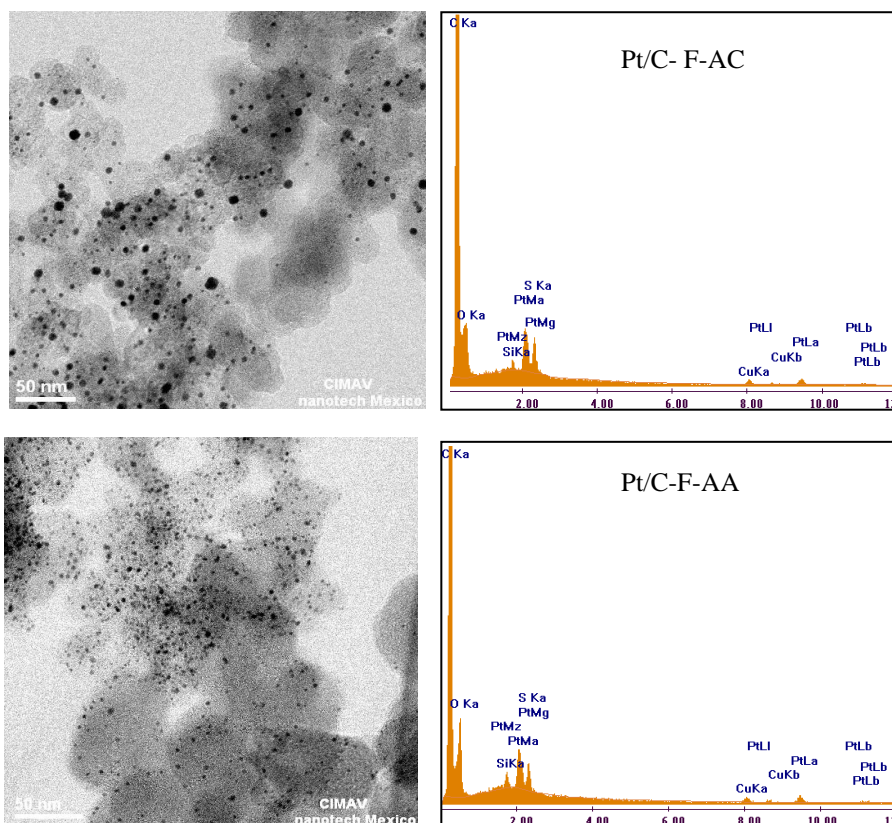


**Figura 1.** Patrones de Difracción de Rayos X de catalizadores de Pt soportados en Carbón Vulcan.

La figura 2 muestra dos imágenes de TEM y dos espectros de EDS, de los catalizadores sintetizados por el método de foto deposición en fase líquida Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA, la barra de la escala es de 50 nm en ambas imágenes. La imagen superior, corresponde al catalizador Pt/C-F-AC, donde se observa que la morfología de las partículas de platino es esférica, se pueden ver que el tamaño de las partículas varía entre 1-15 nm. En la micrografía inferior correspondiente al catalizador Pt/C-F-AA se observa que el tamaño de las partículas de platino es más homogéneo, variando entre 2-4 nm, con una mejor dispersión de las partículas de platino en el soporte. En general, la morfología de las partículas es esférica, mientras que el carbón es cuasi-esférico con diámetros entre 40-70 nm. De los resultados de los análisis puntuales de EDS en diferentes regiones de la muestra, se encontró que los catalizadores Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA tienen una cantidad promedio de platino de 4.5 y 3.7 % Pt, respectivamente.

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  $\text{H}_2$ . Los catalizadores sintetizados mostraron un diámetro de partícula del orden de 5-37 nm, lo cual corresponde a lo observado en las imágenes de TEM, la dispersión varió de 3 a 22%. Los menores tamaños de partícula se obtuvieron con los catalizadores sintetizados por el método de fotodeposición en fase líquida, siendo menor cuando se utiliza  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  como precursor. El mayor tamaño de partícula se encontró en el material sintetizado por el método de impregnación y por lo tanto una

dispersión del metal muy pequeña

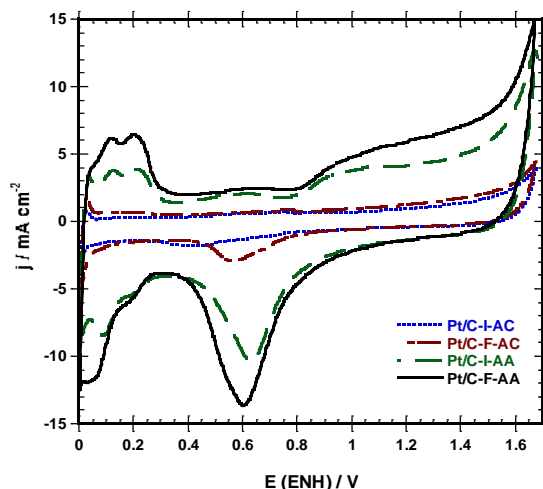


**Figura 2.** Imágenes de TEM y EDS de los catalizadores Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA sintetizados por el método de foto deposición en fase líquida utilizando  $H_2PtCl_6$  y  $Pt(acac)_2$  como precursores

### 3.2 Resultados de la caracterización electroquímica.

La figura 3 presenta el ciclo final de las voltamperometrías cíclica típica de activación, a  $100\text{ mV s}^{-1}$  para los compuestos de Pt/C que se obtuvieron por distintos métodos de síntesis y utilizando los diferentes precursores. Los voltamperogramas de la figura 3, indican el comportamiento característico del platino, mostrando que las mejores respuestas son los compuestos que se sintetizaron utilizando como precursor al  $Pt(acac)_2$  y el mejor método de síntesis fue el de foto-deposición, lo cual es consistente para ambos precursores. Los voltamperogramas de los compuestos de Pt/C sintetizados a partir del  $H_2PtCl_6$  muestran 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.

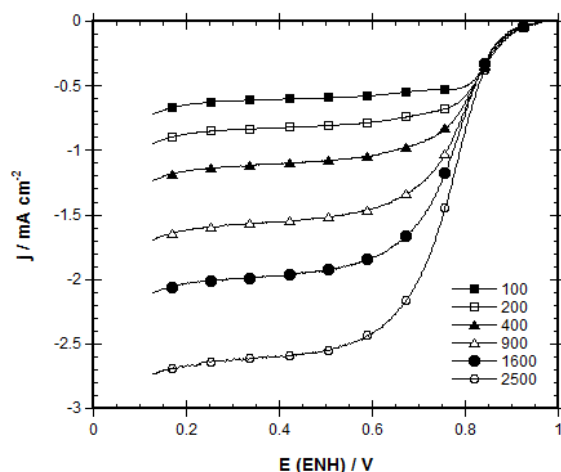




**Figura 3.** Voltamperogramas de los compuestos de Pt/C utilizando impregnación y foto-deposición en fase líquida como técnicas de síntesis y  $H_2PtCl_6$  y  $Pt(acac)_2$  como precursores

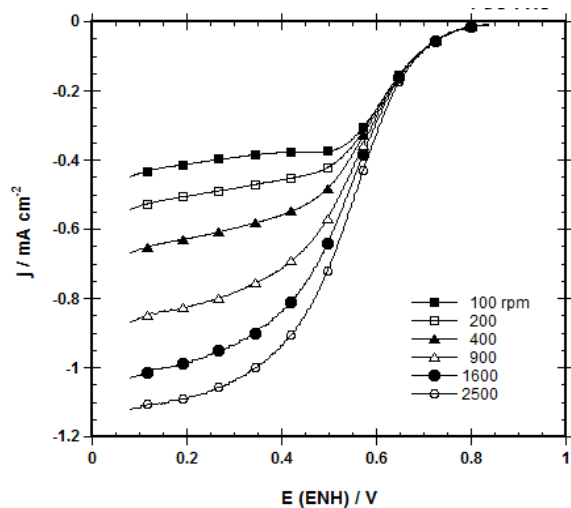
En las curvas de polarización de la figura 4, se muestran las respuestas del EDR para el compuesto Pt/C sintetizado por foto-deposición y utilizando  $Pt(acac)_2$  como precursor del platino. En las reacciones electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se comporta como la etapa determinante, dependiendo de su velocidad relativa. En las curvas de polarización de la Figura 4 se pueden apreciar tres zonas, una a bajos sobrepotenciales, entre 0.96 y 0.80 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que la *densidad de corriente*,  $j$ , es independiente de la velocidad de rotación del electrodo,  $\omega$ . A altos sobrepotenciales, entre 0.6 y 0.1 V/NHE, se observa una variación de la densidad de corriente límite dependiente 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 observa una zona con control mixto se observa 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.





**Figura 4.** Voltametría lineal para el compuesto de Pt/C utilizando foto-deposición en fase líquida como técnica de síntesis y  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  como precursor.

Las respuestas de voltametría lineal de la figura 5 para el compuesto sintetizado por impregnación, utilizando como precursor al  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , muestran una zona de difusión menos definida, en un rango de potencial muy corto de 0.4 a 0.1 V/ENH. Esto se observa cuando el catalizador no está bien distribuido sobre el soporte y la difusión del oxígeno hacia los centros activos es deficiente, por lo que la velocidad de reacción es más lenta, lo que genera que la meseta de difusión este inclinada y definida en un rango de potencial menor.



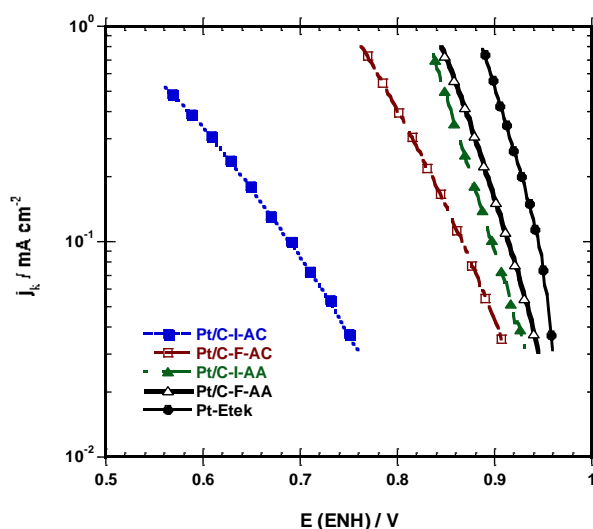
**Figura 5.** Voltametría lineal para el compuesto de Pt/C utilizando impregnación como técnica de síntesis y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  como precursor.

La densidad de corriente total,  $j$ , mostrada en las figuras 4 y 5, generada en un electrodo preparado con una película delgada de catalizador, está compuesta por la densidad de corriente cinética,  $j_k$ , por la densidad de corriente límite,  $j_L$ , y la densidad de corriente difusional en la película de Nafion,  $j_f$ . La corriente difusional en la película de Nafion no es significativa cuando se aplica una película delgada, como es el caso de este estudio (8  $\mu$ l de solución preparada con 6  $\mu$ l de Nafion líquido en 60  $\mu$ l de alcohol), ecuación 6.

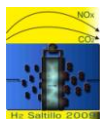
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} + \frac{i}{j_f} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (6)$$

La corriente cinética es proporcional a la actividad intrínseca del catalizador. La constante  $B$  es  $0.2nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}$ , donde 0.2 es la constante usada cuando  $\omega$  esta expresada en revoluciones por minuto,  $C$  es la concentración de oxígeno en el electrolito ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión del oxígeno en una solución de ácido sulfúrico ( $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

En la figura 6 se observa una relación semi-logarítmica, para cada compuesto de Pt/C sintetizado, denominadas pendientes de Tafel.



**Figura 6.** Pendientes de Tafel para compuestos de Pt/C sintetizados por impregnación y foto-deposición, utilizando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  como precursores.



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, deducidos de la Figura 5 y utilizando la ecuación 7.

$$j_k = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (7)$$

En la Tabla II se indica un resumen de los parámetros cinéticos calculados para los catalizadores de Pt/C sintetizados. Los compuestos que se sintetizaron utilizando como precursor el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (I-AC y FD-AC) muestran una pendiente de Tafel alrededor de  $-120 \text{ mV dec}^{-1}$ , pero los compuesto sintetizados a partir del  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  (I-AA y FD-AA) presentan una pendiente de Tafel menor, alrededor de  $70 \text{ mV dec}^{-1}$ , además de un desplazamiento de la pendiente hacia potenciales más positivos, lo que indica que los compuesto sintetizados a partir del acetil acetonato tienen una mejor dispersión y el oxígeno presenta una mejor difusión entre los centros activos, siendo estos resultados consistentes con lo que se observó en las voltametrías lineales y en las micrografías de TEM.

**Tabla II.** Parámetros cinéticos de compuestos Pt/C.

Electrocatalizador	Eca (ENH) / V	-b $\text{mV dec}^{-1}$	$\alpha$	$j_0$ $\text{mA cm}^{-2}$	Potencial / V $j = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt/C-I-AC	0.83	127	0.46	$6.62 \times 10^{-6}$	0.69
Pt/C-F-AC	0.95	118	0.49	$9.69 \times 10^{-5}$	0.86
Pt/C-I-AA	0.96	74	0.79	$4.20 \times 10^{-6}$	0.90
Pt/C-F-AA	0.96	73	0.79	$5.04 \times 10^{-6}$	0.91
Pt Etek	0.96	70	0.82	$1.16 \times 10^{-5}$	0.94

#### 4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de tamaño nanométrico de Pt/C empleando impregnación y fotodeposición en fase líquida, variando la fuente precursora de platino ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ). Se encontró un efecto en las propiedades físicas y electrocatalíticas en materiales sintetizados con diferentes fuentes de platino.

Los resultados de DRX y TEM/EDS confirman la presencia y contenido de un 5% de platino. El tamaño y dispersión de las partículas de Pt depositadas sobre carbón varía de acuerdo al método de síntesis utilizado. El menor tamaño de partícula (1-5 nm) se obtuvo utilizando  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  como precursor de Pt y utilizando el método de foto-deposición en fase líquida.



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

El análisis cinético muestra que el mejor catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido es el compuesto sintetizado por el método de fotodeposición, utilizando como precursor el  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , con una pendiente de Tafel de  $74 \text{ mV dec}^{-1}$  y con un sobrepotencial menor de solo  $30 \text{ mV}$  respecto al Pt E-tek a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Con estos resultados se pueden iniciar los estudios del desempeño de este catalizador en una pila de combustible para determinar su estabilidad y tiempo de vida.

### 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-20090433) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto. Asimismo, se agradece profundamente al CIMAV (F. Pola y M. Miki) por las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications, vol. 3-4, 2003.
- <sup>2</sup> A. J. Appleby, Int. J. Hydrogen Ener. 19 (1994)175.
- <sup>3</sup> L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, J. Power Sources 156 (2006) 171.
- <sup>4</sup> N. Alonso Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, Electrochim. Acta 40 (5) (1995) 567.
- <sup>5</sup> M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, J. Power Sources 163 (2007) 671.
- <sup>6</sup> M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3129
- <sup>7</sup> W. B. Cicero, Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, L.B. Aldaléa Marques, E.P. Marques, H.Wang, J. Zhang, J. Power Sources 173 (2007) 891.
- <sup>8</sup> Z. Dong-Yun, M. Zi-Feng, W. Guoxiu, C. Jun, C. W. Gorden, L. Hua-Kun, Catal Lett 122 (2008) 111.
- <sup>9</sup> C. Tao, Guo-peng W., Zhao-chi F., Jian-ying S., Gui-jun M. Pin-liang Y. Chin. Journal of Chemical Physics 20, (2007) 483.
- <sup>10</sup> B. Ruiz Camacho, R. G. González-Huerta, M. A. Valenzuela, Fotodepósito de Pt sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , XI Congreso Mexicano de Catálisis. 2009.
- <sup>11</sup> H. Einaga, M. Harada, Langmuir, 21 (2005) 2578.
- <sup>12</sup> C. Crisafulli, S. Scirè, S. Giuffrida, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, Applied Catalysis A: General 306 (2006) 51.