

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN CATALIZADORES DE Pt/C SINTETIZADOS POR FOTODEPOSITO

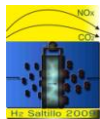
J. A. Pérez-Galindo, B. Ruiz-Camacho, M. A. Valenzuela-Zapata, R. G. González-Huerta

IPN-ESIQIE. Laboratorio de Catálisis. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. C.P. 07738
Tel 57296000 ext. 55392, rosgonzalez_h@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las pilas de combustible se perfilan como uno de los principales generadores de energía en un futuro inmediato, pero su utilización está limitada por su costo y tiempo de vida útil. 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 del 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 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. Se utilizó como precursor de platino el $C_{10}H_{14}O_4Pt$ ($Pt(acac)_2$). El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio observando que los catalizadores sintetizados presentan un comportamiento similar al Pt Etek. El estudio cinético mostró un potencial a circuito abierto de 0.96 V, con una pendiente de Tafel de 73 mV dec^{-1} y a una corriente de 0.1 mA cm^{-2} se tiene un potencial de 0.91 V. Los autores agradecen el apoyo al ICYTDF (proyecto PICS08-37) y al IPN (Proyecto SIP-20090433).

Palabras clave: Platino, electrocatálisis, reducción de oxígeno



1.- Introducción

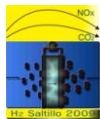
Una de las fuentes alternas de energía más prometedoras es el hidrógeno, cuya principal aplicación son las pilas de combustible que son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química en energía eléctrica. Para este propósito se requieren catalizadores que permitan llevar a cabo las reacciones necesarias en los electrodos de las pilas.

Los nuevos avances en la tecnología de las pilas de combustible de intercambio protónico, requieren de materiales electrocatalíticos que sean estables, para la fabricación de los electrodos, en la actualidad el principal interés recae en el cátodo, ya que es donde se lleva a cabo la reacción limitante del desempeño de una pila. El cátodo está formado por un metal noble, generalmente platino, el cual es depositado en forma de nanopartículas sobre un sustrato de carbón. La interacción entre estos materiales es la responsable del desempeño global y la vida útil de la pila. Los electrodos con materiales nanométricos han mostrado un alto desempeño en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y esta alta actividad depende no solo del tamaño de las partículas, sino de la naturaleza del soporte y de los métodos de preparación. El platino es el electrocatalizador catódico por excelencia y se requieren métodos sencillos y económicos para su producción a gran escala, es por eso que muchos grupos de investigación están proponiendo diferentes métodos en los cuales las condiciones de síntesis consideren baja temperatura y presión. Lo anterior favorecerá la producción comercial más económica de las pilas de combustible, ya que del costo total, los electrodos representan un 38%.^{1 2 3 4 5 6 7 8 9}

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 como precursor, para la RRO en medio ácido.

2.- Condiciones experimentales

El catalizador se preparo por la técnica de fotodepósito químico, utilizando una solución alcohólica 0.5×10^{-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 N_2 y controlando la temperatura a 25°C . El catalizador obtenido se



caracterizó por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 AXS, equipado con una radiación de Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) a 35kV y 25mA, en un rango de 35 a 50 grados 2θ con una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Para el análisis SEM, el polvo de la síntesis mezclado en etanol 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. Para hacer los estudios 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 000x.

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 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.

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio de tres electrodos, un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄ (V=0.680 ENH), una malla de platino como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo con área de 0.19cm^2 .

El electrodo de trabajo se preparo depositando una película delgada de 8 μL de una suspensión compuesta de 1mg de catalizador Pt/C, 60 μL de alcohol etílico y 6 μL de Nafion[®] 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 llevo 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 Aplied Research, modelo 270/250 Research Electrochemistry Software 4.3. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M H₂SO₄ (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 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 muestra los patrones de DRX del catalizador sintetizado Pt/C. En esta figura se pueden observar los picos característicos del platino, correspondientes a los planos (111) y (200) alrededor de 39.8° y 46.2° respectivamente, esto indica la presencia de platino en el compuesto sintetizado. Los picos anchos de los máximos de difracción indican la naturaleza nanocristalina del platino.

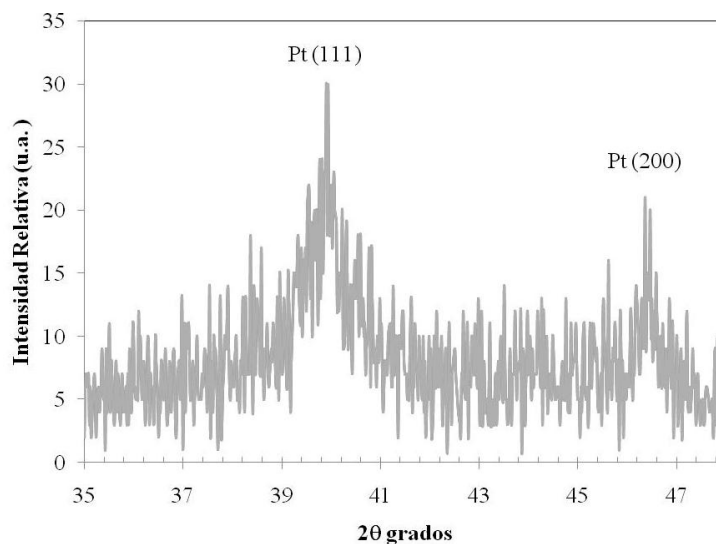


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de platino soportado en carbón Vulcan

La imagen de microscopia electrónica de barrido para el compuesto sintetizado se presenta en la Figura 2. La morfología de este catalizador consiste de aglomeraciones de diferentes tamaños que van desde 20 nm hasta 70 nm. Estos aglomerados presentan formas variables principalmente esféricas con una consistencia porosa.

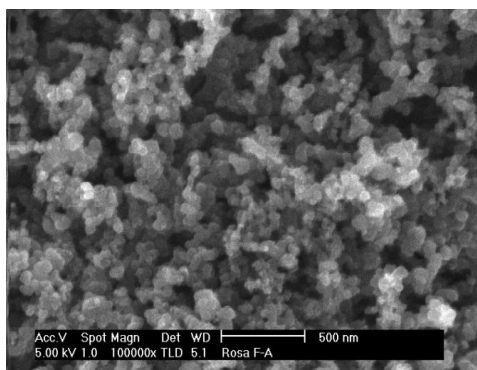


Figura 2. Imagen de microscopia electrónica de barrido correspondiente a Pt/C

La imagen 3 corresponde a la micrografía electrónica de transmisión donde se observa un tamaño de partícula homogéneo, variando entre 2-4 nm, con una buena dispersión del platino sobre el soporte. En general, la morfología de las partículas de platino es esférica, y la del carbón es cuasi-esférico con diámetros entre 40-70 nm, consistente con lo observado en SEM.

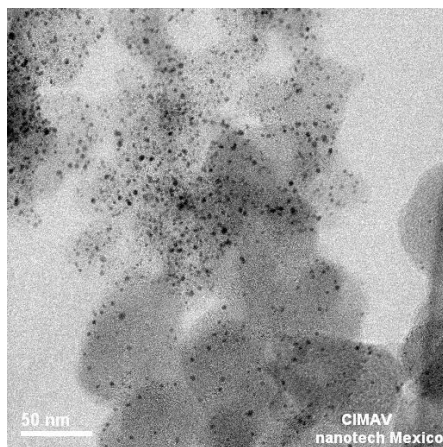


Figura 3. Imagen de micrografía electrónica de transmisión correspondiente a Pt/C

La figura 4 presenta la voltamperometría cíclica de activación del catalizador Pt/C, a 100 mV s^{-1} . El voltamperograma indica el comportamiento característico del platino, mostrando un pico de reducción de oxígeno bien definido, a 0.6 V/ENH y una zona de adsorción-desorción de protones en un rango de potencial de 0.0 V a 0.3 V.

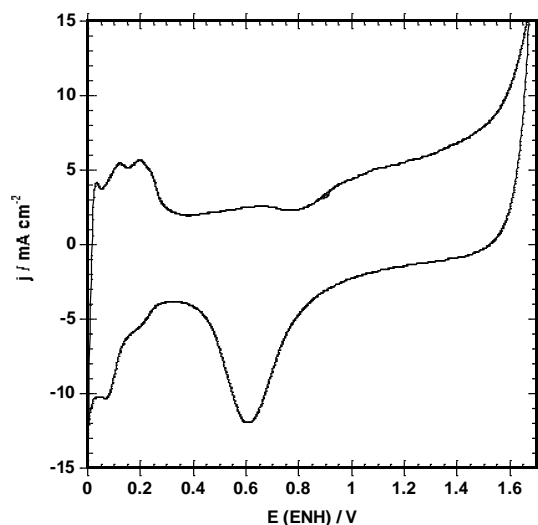


Figura 4. Voltamperograma de Pt/C utilizando fotodeposito como técnica de síntesis y acetil acetato de platino como precursor

En la figura 5 se muestran las curvas de polarización obtenidas del EDR para el catalizador Pt/C sintetizado por fotodeposito. La transferencia de electrones y el transporte de masa en las reacciones electroquímicas son procesos consecutivos de los cuales uno se comporta como la etapa determinante de la reacción dependiendo de su velocidad relativa. En las curvas de polarización de la figura 5 se pueden apreciar tres zonas, la primera a bajos sobrepotenciales, entre 0.96 y 0.80 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante ya que la densidad de corriente, j , es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, ω . La segunda zona se observa a potenciales entre 0.80 y 0.60 V/ENH, en esta zona se tiene un control mixto donde la transferencia electrónica y el transporte de masa contribuyen a la velocidad de reacción. En la tercera zona a altos sobrepotenciales, entre 0.60 y 0.10 V/ENH, se tiene una variación de la densidad de corriente limite dependiente de la velocidad de rotación debido a que el proceso está controlado por el transporte de masa. En este rango de potencial se observan mesetas horizontales bien definidas, indicando 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 velocidad suficiente que permite al sistema tener un control total de la velocidad de reacción por medio de la difusión.

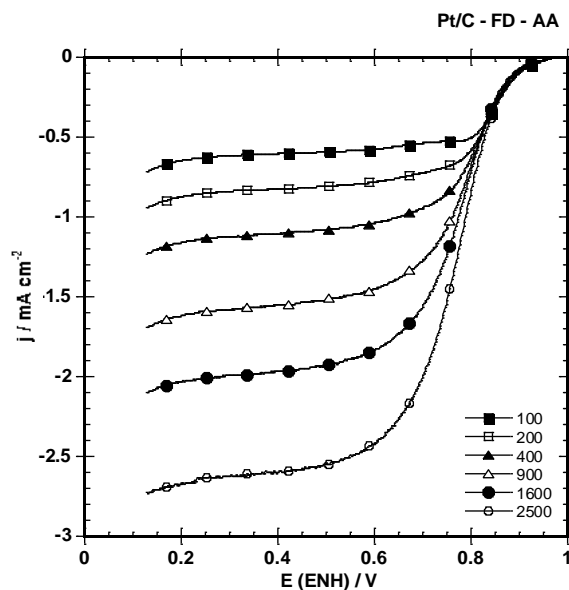


Figura 5. Voltametría lineal del catalizador Pt/C utilizando fotodeposito como técnica de síntesis y acetil acetonato de platino como precursor

En la Figura 6 se observa una relación semi-logarítmica para el compuesto en H_2SO_4 0.5 M saturado de O_2 denominada pendiente de Tafel.

La pendiente de Tafel se obtuvo realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético, deducido de la Figura 5 y utilizando la ecuación 1.

$$j_k = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (1)$$

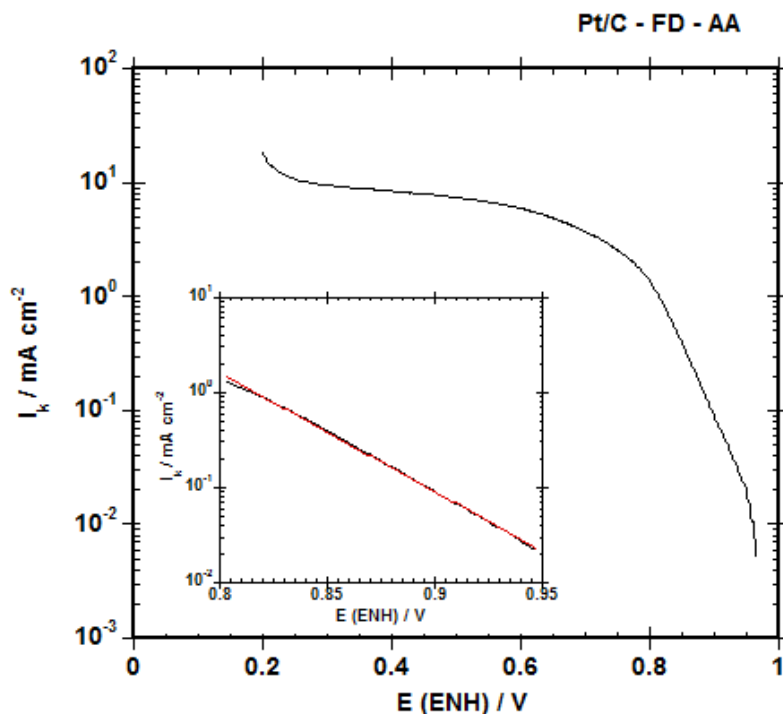
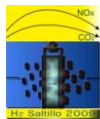


Figura 6. Pendiente de Tafel del catalizador Pt/C utilizando fotodepósito como técnica de síntesis y acetil acetato de platino como precursor

La densidad de corriente total, j , mostrada en las figura 5, generada en un electrodo preparado con una película delgada de catalizador, está compuesta por la densidad de corriente cinética, j_k , 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 μ l de solución preparada con 6 μ l de Nafion líquido al 5% w en 60 μ l de alcohol), ecuación 2.

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



La corriente cinética, j_k , 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 ω 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 ν es la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

El catalizador sintetizado de Pt/C muestra un potencial a circuito abierto de 0.96, una pendiente de Tafel de -73 mV dec^{-1} , un coeficiente de transferencia de 0.79, una corriente de intercambio de $5.04 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ y un potencial de 0.91 V a una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} . Los parámetros calculados están de acuerdo a lo reportado por varios autores en compuestos de platino nanoparticulado¹⁰.

4.- Conclusiones

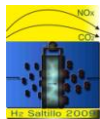
El catalizador de Pt/C sintetizado presento actividad catalítica característica de los compuestos de platino. La técnica de síntesis por fotodepósito utiliza condiciones suaves como es temperatura ambiente, y produce nanomateriales estables en medio ácido y que pueden utilizarse en una pila de combustible.

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-20090433) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto.

6.- Referencias

- ¹ Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications, vol. 3-4, 2003
- ² A. J. Appleby, *Int. J. Hydrogen Energy*. 19 (1994)175
- ³ L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, *J. Power Sources* 156 (2006) 171
- ⁴ N. Alonso Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* 40 (5) (1995) 567
- ⁵ M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, *J. Power Sources* 163 (2007) 671
- ⁶ M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3129
- ⁷ 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
- ⁸ Z. Dong-Yun, M. Zi-Feng, W. Guoxiu, C. Jun, C. W. Gorden, L. Hua-Kun, *Catal Lett* 122 (2008) 111



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

⁹ 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

¹⁰ Kinoshita K, *Electrochemical Oxygen Technology*. John Wiley, cap. 1,4. 1992