
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt/SEMICONDUCTOR/C PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A

BEATRIZ RUIZ CAMACHO

DIRECTORES:

DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA (ESIQUIE)

DR. NICOLAS ALONSO VANTE (UNIVERSIDAD DE POITIERS)



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 30 del mes de Mayo del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt/SEMICONDUCTOR/C PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO”

Presentada por el alumno:

RUIZ
Apellido paterno

CAMACHO
Apellido materno

BEATRIZ
Nombre(s)

Con registro:

B	0	8	1	9	3	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA


DR. NICOLÁS ALONSO-VANTE


DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ


DR. JOSÉ G. SALMONES BLÁSQUEZ

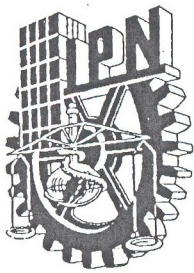

DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZÁLEZ HUERTA


DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F el día 02 del mes Junio del año 2011, el (la) que suscribe Beatriz Ruiz Camacho alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B081930 , adscrito a Sección de Estudios de Posgrado e Investigación- E.S.O.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. Miguel Ángel Valenzuela Zapata y Nicolás Alonso Vante y cede los derechos del trabajo intitulado "SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Pt/SEMICONDUCTOR/C PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección beatrizruizcamacho@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Beatriz Ruiz Camacho

Nombre y firma



Índice

Resumen

Abstract

Introducción

Justificación

Objetivos

CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1 Las celdas de combustible

1.1.1 Historia de las celdas de combustible

1.1.2 Los diferentes tipos de celdas

1.1.3 El funcionamiento principal de una celda de combustible

1.2 La reacción de reducción de oxígeno

1.2.1 Mecanismos de reacción de la reducción de oxígeno

1.2.2 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno

1.2.3 Ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel

1.2.4 Electrodo de disco rotatorio

1.3 Electrocatalizadores utilizados en la reacción de reducción de oxígeno

1.3.1 Electrocatalizadores a base de platino y aleaciones de platino

1.3.2 Electrocatalizadores sin platino

1.3.3 El carbón como material soporte

1.3.4 Electrocatalizadores a base Pt-oxido-C

1.4 Referencias



CAPITULO 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Métodos de síntesis de catalizadores

2.1.1 Síntesis de 10%Pt-C mediante impregnación y foto-depósito.

2.1.1.1 Cinética de reducción de los precursores de Pt (H_2PtCl_6 y $C_{10}H_{14}O_4Pt$).

2.1.2 Síntesis foto-química de Pt sobre TiO_2 y 15% TiO_2 -C.

2.1.2.1 Preparación del sustrato 15% TiO_2 -C por sol-gel.

2.1.2.2 Estudio de la potencia de la lámpara (20 y 112 W) en la síntesis del 10%Pt-15% TiO_2 -C.

2.1.3 Depósito químico en fase vapor (CVD) de los catalizadores 10%Pt-C, 10%Pt- TiO_2 y 10%Pt-15% TiO_2 -C.

2.1.4 Síntesis foto-catalítica de 10%Pt/5% TiO_2 /C, 10%Pt/5% SnO_2 /C y 10%Pt/5% ZnO /C.

2.1.4.1 Síntesis de 5% TiO_2 -C, 5% SnO_2 -C y 5% ZnO -C mediante sol-gel y precipitación.

2.1.4.2 Foto-depósito de 10%Pt en los sustratos 5%oxido-C.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

2.2.3 Quimisorción de H_2 .

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM-TEM).

2.2.5 Análisis térmico diferencial y gravimétrico (DTA-TGA).

2.2.6 Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X (XPS).

2.2.7 Espectroscopía FT-IR in-situ.

2.3 Técnicas de caracterización electroquímica

2.3.1 La celda electroquímica.

2.3.2 Preparación del electrodo de trabajo.



2.3.3 Voltametría Cíclica (VC).

2.3.4 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).

2.3.5 CO stripping.

2.3.6 Pruebas de estabilidad electroquímica.

2.3.7 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol

2.4 Referencias

CAPITULO 3. EFECTO DEL METODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt/C EN LA RRO.

3.1 Caracterización por métodos físicos

3.1.1 Estudio cinético de la reducción foto-química de los precursores de Pt

3.1.1. Efecto de la potencia de la lámpara (20 y 112 W)

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores Pt/C

3.1.3 Microscopia electrónica de barrido y transmisión de los catalizadores Pt/C.

3.1.3.1 SEM de los catalizadores Pt/C sintetizados por foto-depósito

3.1.3.2 TEM de los catalizadores Pt/C sintetizados por foto-depósito y CVD

3.1.4 Quimisorción de H₂

3.2 Caracterización por métodos electroquímicos

3.2.1 Voltametría Cíclica del Pt/C

3.2.2 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores de Pt/C

3.2.3 CO stripping del Pt/C preparado por foto-depósito y CVD

3.2.4 Área superficial activa por adsorción de hidrógeno



3.3 Referencias

CAPITULO 4. EFECTO DEL CONTENIDO DE TiO₂ EN LA RRO

4.1 Catalizadores 10%Pt-TiO₂, 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por foto-depósito químico

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Pt-TiO₂ y Pt-TiO₂-C preparados por foto-depósito químico.

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión de los catalizadores Pt-TiO₂-C sintetizados por foto-depósito químico.

4.1.3 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-TiO₂-C preparados por foto-depósito químico.

4.1.4 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-TiO₂-C preparados por foto.-depósito químico.

4.2 Catalizadores 10%Pt-TiO₂, 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por CVD

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Pt-TiO₂ y Pt-TiO₂-C preparados por CVD.

4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de los catalizadores Pt-TiO₂-C sintetizados por CVD.

4.2.3 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-TiO₂-C preparados por CVD.

4.2.4 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por CVD.

4.3 Pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por foto-depósito y CVD.



CAPITULO 5. EFECTO DEL TIPO OXIDO (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) EN LA RRO.

5.1 Catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados por la ruta foto-catalítica

5.1.1 Caracterización Física

5.1.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) de catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.1.2 Microscopia electrónica de transmisión de catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.1.3 Espectroscopía FT-IR in-situ de la oxidación de CO sobre catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.1.4 Análisis TGA-DTA de los nanocompósitos 5%ZnO-C, 5% TiO_2 -C y 5% SnO_2 -C.

5.1.2 Caracterización Electroquímica

5.1.2.1 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.2.2 CO stripping de los catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.2.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.2 Catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados por CVD.

5.2.1 Caracterización Física

5.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de catalizadores Pt-5%oxido-C

5.2.1.2 Microscopia electrónica de transmisión de catalizadores Pt-C y Pt-5% TiO_2 -C

5.2.2 Caracterización electroquímica

5.2.2.1 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-5%oxido-C

5.2.2.2 CO stripping de los catalizadores Pt-5%oxido-C

5.2.2.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-5%oxido-C

5.3 Pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt-C y 10%Pt-5%oxido-C preparados por foto-depósito y CVD.



CAPITULO 6. ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS Pt-óxido-C.

6.1 Pruebas de estabilidad electroquímica de los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico

6.1.1 Área electroquímica activa (H_{upd}) en función del número de ciclos de voltametría

6.1.2 Estabilidad del óxido de zinc (ZnO) en medio ácido.

6.1.3 Reacción de reducción de oxígeno en función del número de ciclos de voltametría

6.2 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol sobre los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico.

6.2.1 Oxidación de metanol mediante voltametría cíclica.

6.2.2 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol.

6.3 Oxidación de hidrógeno sobre los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico

6.4 Referencias

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS



RESUMEN

En el presente trabajo se estudio la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre electrocatalizadores de Pt/C, Pt/TiO₂/C, Pt/SnO₂/C y Pt/ZnO/C. Se presentan los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica. Los electrocatalizadores se sintetizaron por el método de impregnación, foto-depósito en fase líquida (fotólisis y fotocatalisis) y depósito químico en fase vapor (CVD). Se estudio la cinética de foto-reducción de dos precursores de Pt (a) acetyl-acetonato de platino (C₁₀H₁₄O₄Pt) y (b) ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆) mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis. Las propiedades físicas de los materiales sintetizados (cristalinidad, tamaño de cristalito, morfología, dispersión, estabilidad térmica etc.) se analizaron utilizando difracción de rayos-X, microscopias electrónica de barrido y transmisión, XPS, Espectroscopía Infrarrojo, DTA y TGA. Los electrocatalizadores sintetizados se evaluaron electroquímicamente en la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido (H₂SO₄ 0.5M) para determinar su actividad y estabilidad electroquímica mediante voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Tanto el tipo de precursor de Pt como el método de preparación utilizados tuvieron una marcada influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

La reducción fotoquímica de los precursores de Pt se ajustó a una cinética de primer orden. La constante de reacción más lenta se obtuvo en la reducción del C₁₀H₁₄O₄Pt, lo que produce un tamaño de partícula más pequeño y con mayor distribución homogénea sobre el carbón. Se obtuvieron nanopartículas de Pt en el intervalo de 2-10 nm, dependiendo del método de preparación y del precursor. Se evaluó el efecto del contenido de TiO₂ (5%, 15% y 100%) en la actividad electrocatalítica para la RRO al utilizar nanocompuestos de Pt-TiO₂-C preparados por foto-depósito en fase líquida y CVD. Se encontró mayor actividad electrocatalítica al utilizar solo 5% de TiO₂, se observó que cuando se incrementa el contenido de TiO₂, la actividad catalítica disminuye. Se probaron tres diferentes óxidos (TiO₂, ZnO y SnO₂) en la preparación de electrocatalizadores de 10%Pt-5%TiO₂-C, Pt-ZnO-C y Pt-SnO₂-C mediante foto-depósito en fase líquida y CVD, los cuales se evaluaron electroquímicamente en la RRO. Se observó que independientemente del método de preparación los materiales preparados con TiO₂ son electroquímicamente más activos seguidos de los que contienen SnO₂. La mejor respuesta electroquímica se obtuvo con el catalizador 10%Pt-5%TiO₂-C preparado por foto-depósito en fase líquida.



ABSTRACT

The present work was oriented to study the oxygen reduction reaction (ORR) on Pt/C, Pt/TiO₂/C, Pt/SnO₂/C and Pt/ZnO/C electrocatalysts. The synthesis, characterization and electrochemical evaluation results is presented. The electrocatalysts were synthesized by impregnation, liquid phase photo-deposition (photolysis and photo-catalysis) and chemical vapor deposition (CVD) methods. The kinetics of platinum photo-reduction of two different Pt precursors (a) platinum acetylacetonate (C₁₀H₁₄O₄Pt) and (b) chloroplatinic acid hexahydrate (H₂PtCl₆) was studied by UV-Vis spectroscopy technique. The physical properties of the synthesized materials (crystallinity, crystallite size, morphology, dispersion, thermal stability, etc.) were analyzed using X-ray diffraction, scanning and transmission electronic microscopy, XPS, Infrared spectroscopy, DTA and TGA. The electrocatalysts synthesized were electrochemical evaluated in the oxygen reduction reaction in acid medium (H₂SO₄ 0.5M), the activity and electrochemical stability was determined by cyclic voltammetry and rotating disk electrode. Both the type of Pt precursor and preparation method had a marked influence on the physicochemical and catalytic properties.

In the synthesis of Pt/C electrocatalyst, the photo-chemical reduction of Pt precursors was adjusted to a first order kinetics. The slower rate constant was obtained with the C₁₀H₁₄O₄Pt precursor, showing the smallest particle size with a high distribution on the carbon. Pt nanoparticles between 2-10 nm were obtained depending of the preparation method and platinum precursor. Several samples of Pt-TiO₂-C were prepared with different amount of TiO₂ (5%, 15% y 100%) by liquid phase photo-deposition and CVD methods, the effect of the TiO₂ loading on the ORR activity was evaluated. The highest activity was found with 10%Pt-5%TiO₂-C, however at increasing the amount of TiO₂ a significant decrease in activity was observed. Three different catalysts 10%Pt-5%MO-C (MO=TiO₂, ZnO y SnO₂) were prepared by CVD and liquid phase photo-deposition for the ORR. It was observed a high activity on the Pt-TiO₂-C sample independent of the synthesis method, followed by the electrocatalyst prepared with SnO₂. The 10%Pt-5%TiO₂-C catalyst prepared by liquid phase photo-deposition showed the best results of electrochemical activity compared with the Pt/C sample.



INTRODUCCIÓN

El incremento en las emisiones de contaminación ambiental ocasionado por el excesivo uso de los combustibles fósiles, así como, la creciente demanda energética a nivel mundial, han provocado la necesidad de diseñar e investigar nuevas fuentes alternas para producir energía eléctrica de manera más eficiente y amigable con el medio ambiente.

De acuerdo a las investigaciones realizadas, una de las tecnologías más prometedoras que será utilizada en un futuro cercano, son las pilas de combustible de intercambio protónico (*PEMFC*, por sus siglas en inglés *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Las *PEMFC* son dispositivos que producen energía eléctrica a partir de la oxidación del H_2 y la reducción del O_2 , en presencia de un electrocatalizador (Pt), con una eficiencia teórica mayor al 80% y una emisión nula de contaminantes.

El electrocatalizador es uno de los componentes fundamentales en las pilas de combustible, a la fecha el mejor electrocatalizador para catalizar las reacciones electroquímicas que ocurren en la pila de combustible es el platino (Pt). Sin embargo, aunque la reacción electroquímica entre el H_2 y el O_2 , es termodinámicamente favorable, la cinética de la reacción de reducción de O_2 es lenta y compleja comparada con la oxidación del H_2 . Un segundo problema, relacionado con el electrocatalizador Pt soportado en carbón (Pt-C), que limita la utilización y aplicación masiva de las pilas de combustible, es su alto costo, por ser este un metal precioso. Por otro lado, se ha encontrado que a los potenciales de trabajo de la celda el electrocatalizador se degrada, se produce la corrosión y oxidación del carbón provocando la interacción y un crecimiento de las partículas de Pt, así como la desactivación del catalizador Pt-C.

Por tal motivo, es indispensable contar con mejores electrocatalizadores capaces de reducir el O_2 a mayor velocidad, de forma selectiva, eficiente y estable en las condiciones de operación de las pilas, además de ser económicamente accesibles. Para este propósito se requiere de la síntesis y caracterización de nuevos catalizadores para llevar a cabo las reacciones necesarias en las pilas de combustible.

Actualmente, las investigaciones en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores se han orientado en formar aleaciones de Pt binarias o terciarias, con metales no nobles para producir catalizadores menos costosos. Asimismo, se ha enfocado al estudio de nuevos soportes con mayor estabilidad y que incrementen la conductividad de Pt en combinación con el carbón, tales como los óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , etc.), para formar nanocompuestos de Pt/óxido metálico/C, los cuales han sido probados exitosamente en las celdas de combustible mostrando mayor estabilidad que los materiales de Pt/C.



Ante este escenario, este proyecto de investigación está enfocado al estudio de la síntesis de nuevos electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno de una celda de combustible, a base de nanocompuestos tipo Pt/OM/C (OM= TiO₂, ZnO, SnO₂) preparados por tres métodos de síntesis (impregnación, foto-depósito en fase líquida y depósito en fase vapor), utilizando dos diferentes precursores de Pt y tres tipos de óxidos metálicos para formar electrocatalizadores a base de 10%Pt-5%TiO₂-C, 10%Pt-5%ZnO-C y 10%Pt-5%SnO₂-C.

La información más relevante de este trabajo de investigación y los resultados encontrados en la experimentación, se presentan en 6 capítulos. El primero, describe las principales características y propiedades de las celdas de combustible PEMFC, la cinética electroquímica y las ecuaciones que describen el comportamiento electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno. El capítulo 2 está dedicado a describir la metodología experimental desarrollada para sintetizar los nanomateriales y para llevar a cabo la caracterización electroquímica. Los siguientes tres capítulos se presentan y analizan los resultados de caracterización fisicoquímica y electroquímica de los diferentes materiales sintetizados. En particular, en el capítulo 3, se analizó el efecto del método de preparación (impregnación y foto-depósito en fase líquida) y del tipo de precursor metálico (H₂PtCl₆ y C₁₀H₁₄O₄Pt) en la preparación de catalizadores Pt/C evaluados en la reacción de reducción de oxígeno. En el capítulo 4, se estudió el efecto del contenido de TiO₂ (5%, 15% y 100%) en la RRO al preparar catalizadores Pt/TiO₂-C mediante foto-depósito en fase líquida y depósito en fase vapor. En el capítulo 5, se analizó el efecto de tres diferentes nanocompuestos de óxido-carbón (5%TiO₂-C, 5%SnO₂-C y 5%ZnO-C) sintetizados mediante sol-gel y el método de precipitación, los cuales fueron utilizados como sustratos del Pt, preparado por foto-depósito en fase líquida y CVD. En el capítulo 6 se realizó un estudio de estabilidad electroquímica mediante 3500 ciclos voltametría cíclica y se determinó su tolerancia a moléculas orgánicas como metanol. Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas de esta investigación.



JUSTIFICACIÓN

Los problemas ambientales a los que se enfrentan la sociedad del siglo XXI y la creciente demanda energética a nivel mundial, ha generado una gran preocupación por encontrar nuevas tecnologías alternas para generar energía eléctrica de manera más eficiente y con menor impacto ambiental. Una de las tecnologías más prometedoras en un futuro cercano es la de las pilas de combustible tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) empleando hidrógeno como combustible. La investigación en torno a las PEMFC se ha convertido en un tópico de permanente interés en el mundo entero por décadas. Estos dispositivos convierten energía química en trabajo eléctrico y son muy similares a una batería, la diferencia es que en una celda de combustible se alimentan continuamente gases (H_2 y O_2) a los electrodos. Asimismo, presentan ventajas únicas respecto a las baterías químicas en términos de eficiencia ($\eta > 80\%$), alta densidad de potencia y cero o baja emisión de contaminantes.

Sin embargo, uno de los mayores retos que se tienen para su comercialización es reducir el costo de los materiales que constituyen la celda, principalmente el que se deriva del uso del platino (Pt) como catalizador. Un segundo problema a resolver es aumentar la actividad, estabilidad y durabilidad del catalizador para llevar a cabo la reacción catódica de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido. La RRO es un proceso complejo que ocurre en varias etapas formando diferentes intermediarios, las cuales dependen del tipo de catalizador utilizado.

Tomando en cuenta que la actividad electrocatalítica de un material está relacionada con sus propiedades intrínsecas de tamaño de partícula, geometría, morfología, estructura y composición, dichas propiedades pueden ser controladas durante el proceso de síntesis del catalizador, mediante una selección apropiada del método y del medio de síntesis, así como de una selección adecuada del soporte. El carbón Vulcan XC-72[®] ha sido ampliamente utilizado como soporte del Pt, por su elevada superficie específica y su buena conductividad electrónica. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que a los potenciales de trabajo de la celda el carbón Vulcan se degrada, provocando una interacción y un crecimiento de las partículas de Pt.

Por tal motivo, el estudio de la tecnología de las celdas de combustible se ha enfocado en el desarrollo de nuevos catalizadores con bajo contenido de platino y en el estudio de nuevos soportes para el platino, tales como, los óxidos semiconductores (TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , ZnO , etc.), los cuales se han evaluado preliminarmente y han mostrando mayor estabilidad y actividad en el cátodo de las PEMFC. La incorporación de un semiconductor como el TiO_2 en el cátodo presenta mayor estabilidad electroquímica que los catalizadores de Pt/C. Al parecer, el TiO_2 incrementa la dispersión del Pt evitando la aglomeración de las partículas, lo cual se refleja en



una mayor estabilidad térmica y una disminución en la corrosión. Asimismo, el Pt/TiO₂/C ha mostrado un incremento en el área electroquímicamente activa, comparada con la del Pt soportado en carbón. Aun cuando ya se cuenta con resultados que demuestran el efecto positivo del TiO₂ en el sistema Pt/C, hace falta estudiar con mayor profundidad el papel del TiO₂ y otros semiconductores sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de nanocompuestos tipo Pt/Semiconductor/C.

Por tal motivo, el objetivo del presente estudio, consiste en el desarrollo de nuevos catalizadores del tipo Pt/C y Pt/Semiconductor/C (Semiconductor: TiO₂, ZnO, SnO₂) con mayor estabilidad, para ser utilizados en el cátodo de una pila de combustible, empleando métodos novedosos de síntesis, tales como foto-depósito en fase líquida y depósito químico en fase vapor. Además, de realizar la caracterización superficial de los catalizadores, así como su evaluación electroquímica en la RRO. Los resultados obtenidos de los catalizadores sintetizados se compararan con un catalizador comercial Pt E-Tek (Pt/Carbón al 10% wt.) y un material Pt/C preparado a las mismas condiciones que los nanocompuestos Pt-óxido-C.



Objetivo general

Sintetizar electrocatalizadores a base de Pt-OM-C (OM= TiO₂, ZnO, SnO₂), que sean electroquímicamente estables para catalizar la reacción de reducción de oxígeno, a partir de nuevas rutas de síntesis, como depósito foto-catalítico y depósito químico en fase vapor.

Objetivos específicos

1. Establecer una metodología de síntesis adecuada para preparar catalizadores de Pt/C, Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂/C utilizando foto-depósito químico en fase líquida e impregnación convencional, variando la fuente de platino (H₂PtCl₆ y C₁₀H₁₄O₄Pt).
2. Preparar nanocompuestos de Pt/OM/C utilizando TiO₂, ZnO, SnO₂, mediante depósito foto-catalítico y depósito químico en fase vapor para estudiar el efecto de los diferentes óxidos en la reacción de reducción de oxígeno.
3. Caracterizar los nanocompuestos mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), Quimisorción de H₂, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopia por dispersión de rayos X (EDS), absorción atómica, Espectroscopia de Fotoelectrones X (XPS), Espectroscopía IR-CO y Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (TGA-DTA).
4. Evaluar electroquímicamente los nanocompuestos Pt/OM/C en la reacción de reducción de oxígeno mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC), Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) y CO stripping con el fin de determinar los parámetros cinéticos: i) pendiente de Tafel, ii) coeficiente de transferencia de carga, iii) corriente de intercambio y iv) energía de activación.



CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1 Las celdas de combustible

1.1.1 Historia de las celdas de combustible

1.1.2 Los diferentes tipos de celdas

1.1.3 El funcionamiento principal de una celda de combustible

1.2 La reacción de reducción de oxígeno

1.2.1 Mecanismos de reacción de la reducción de oxígeno

1.2.2 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno

1.2.3 Ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel

1.2.4 Electrodo de disco rotatorio

1.3 Electrocatalizadores utilizados en la reacción de reducción de oxígeno

1.3.1 Electrocatalizadores a base de platino y aleaciones de platino

1.3.2 Electrocatalizadores sin platino

1.3.3 El carbón como material soporte

1.3.4 Electrocatalizadores a base Pt-óxido-C

1.4 Referencias



CAPITULO I

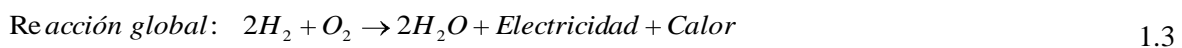
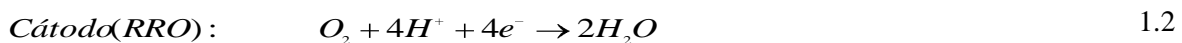
1. ESTADO DEL ARTE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica ^[1]. Una de sus principales características es que presentan alta eficiencia comparada con un motor de combustión interna, ya que el proceso de una celda de combustible no está limitado por el ciclo de Carnot.

El desarrollo reciente de las celdas de combustible se ha enfocado en la reducción del costo de la fabricación de sus componentes, en el aumento de la densidad de corriente, en mejorar el manejo y control del agua generada, en aumentar la tolerancia al combustible reformado y en extender la vida útil de la celda.

1.1 Las celdas de combustible

La representación esquemática de la celda de combustible se muestra en la Figura 1.1, su estructura básica consiste de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito, y conectados por un circuito externo. Las reacciones electroquímicas que ocurren en las celdas de combustible, consisten en dos semi-reacciones separadas:



El hidrógeno fluye hacia el ánodo de la celda, donde una cubierta electrocatalítica (platino), ioniza el hidrógeno formando protones (H^+) y electrones libres (e^-), los cuales migran hacia el otro electrodo, el cátodo, tomando diferentes caminos, los protones lo hacen a través de la membrana electrolítica y los electrones lo hacen a través de un circuito externo en forma de corriente eléctrica. Cuando los protones y los electrones llegan al cátodo se combinan con el oxígeno, ocurriendo una reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno para formar agua.

En resumen, el proceso llevado a cabo en una celda de combustible producirá agua, corriente eléctrica y calor. Sin embargo, para generar cantidades utilizables de corriente y voltaje, las celdas de combustible se estructuran en forma de capas conectadas en serie o paralelo capaces de generar desde unos cuantos watts hasta varios kilowatts.

1.1.1 Historia de las celdas de combustible

La primera celda de combustible se construyó en 1839 por *Sir William Robert Grove*, un físico y juez británico, quien a partir de sus experimentos en electrólisis (el uso de electricidad para separar el agua en hidrógeno y oxígeno) propuso desarrollar un dispositivo que realizara el proceso inverso y generara electricidad a partir de la reacción de oxígeno con hidrógeno. Esta primera celda tenía dos electrodos de platino sellados en contenedores separados sumergidos en ácido sulfúrico diluido, cuando se hacía burbujear hidrógeno en un electrodo y oxígeno en el otro, la corriente empezaba a fluir entre los dos electrodos, formando agua en cada uno de los contenedores. Así mismo, con el objetivo de incrementar el voltaje producido, Grove conectó varios de estos dispositivos en serie y produjo lo que para él se llamó, una *batería de gas*.

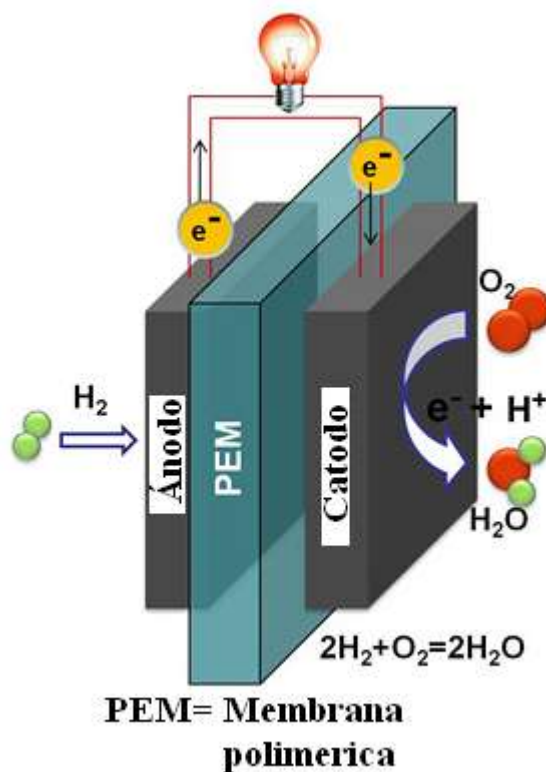


Figura 1.1 Representación esquemática de una celda de combustible H_2/O_2

El término celda de combustible se introdujo en 1889 por los químicos Ludwig Mond y Charles Langer, quienes construyeron el primer dispositivo práctico que utilizaba aire y gas industrial de carbón. Para finales de este siglo, el interés de los científicos por las baterías de gas de Grove comenzó a disminuir, debido principalmente a los obstáculos de comercialización de esta tecnología y al rápido crecimiento del desarrollo de las máquinas de combustión interna asociado con los intereses de la extensa explotación de los combustibles fósiles.



En 1955 científicos de General Electric modificaron el diseño original de las celdas de combustible que usaban una membrana de poliestireno sulfonada e inventaron la primera membrana de intercambio protónico, las cuales se utilizaron en el programa *Géminis* de la NASA igualmente como fuentes de energía para misiones espaciales; sin embargo, tuvieron un tiempo de vida corta, debido a la degradación de las membranas por oxidación.

A principios de 1960 la compañía Pratt & Whitney modificó el diseño original de la celda de combustible alcalina (AFC), con el objetivo de reducir el peso y desarrollar una celda con mayor duración en comparación con los diseños anteriores. Así mismo, el Programa espacial *Apolo*, utilizó este tipo de celdas para generar electricidad y agua en las naves espaciales. Dichas celdas se construyeron en base al diseño patentado por Francis T. Bacon^[2]. En 1967 Dupont introdujo una membrana de intercambio catiónico producida a partir de un polímero de fluorocarbono (Nafión), que significó un gran avance para las celdas de membrana polimérica. Esta membrana tenía un espesor entre 50 y 175 μm , pero era un material costoso y pocas compañías pudieron ofrecer un producto con las características requeridas por este componente.

Entre 1970 y 1985, los avances en el desarrollo de las celdas fueron escasos a pesar de su empleo exitoso en los programas espaciales en Estados Unidos, lo que se podría explicar en términos de su costo elevado de construcción. A partir de 1989 surgió de nuevo un interés por las celdas de combustible, liderado por la Asociación de Materiales Avanzados *Ballard* en Canadá y el Sistema de Energía *Perry*, quienes diseñaron exitosamente una membrana polimérica de trifluoroestireno, un material más económico, con aplicaciones en submarinos.

A principios de 1990, las compañías Ballard y Daimler Benz desarrollaron un dispositivo de varias celdas de combustible conectadas en serie que generaban 1kW de potencia, lo que permitió que en 1993, el Sistema de Energía de *Ballard* utilizara las celdas de combustible como fuentes de potencia en los autobuses y por su parte el Sistema de Energía *Perry* presentó el primer automóvil con celdas de combustible de membrana polimérica.

Para finales del siglo, compañías como Daimler-Chrysler, Ford, Honda, Toyota y Ballard apoyadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, construyeron y demostraron el funcionamiento de automóviles con celdas de combustible, provocando con esto, el nacimiento de una nueva industria automotriz. De igual forma, en el 2004 se construyeron en Europa un total de 30 autobuses con celdas de combustible por Daimler Chrysler and Ballard^[4].

En los últimos años, se ha visto en comunidades europeas, celdas de combustible instaladas en hospitales y escuelas, así mismo, ya la mayoría de las compañías automotrices tiene un prototipo de automóvil operando con celdas de combustible. También, continúa su uso en los programas espaciales de la NASA, por lo que a corto plazo las celdas de combustible se convertirán en dispositivos tan

comunes como las computadoras. Actualmente, el número de patentes relacionadas con celdas de combustibles se han incrementado dramáticamente, principalmente en los Estados Unidos, Europa y Japón, mostrando un mayor interés en el desarrollo de las celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC), alcalinas (AFC), de metanol (DMFC) y de ácido fosfórico (PAFC).

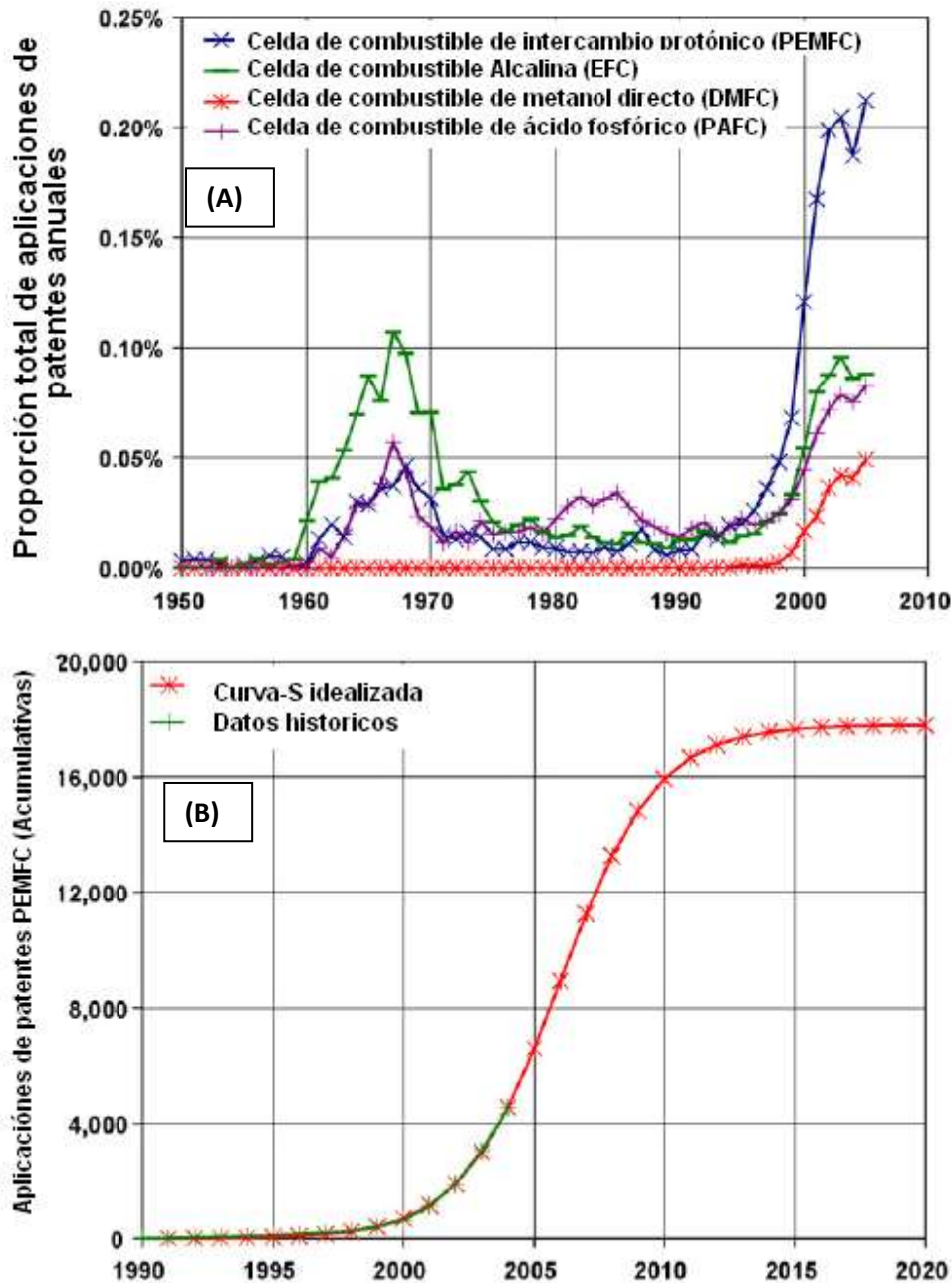


Figura 1.2 (A) Análisis histórico de número de aplicaciones de patentes anuales de los diferentes tipos de combustible que han tenido mayor interés. (B) Curva-S idealizada del ajuste de datos de las aplicaciones de patentes acumulativa para la celda de combustible tipo PEMFC.

En la Figura 1.2(A) se observa que el total de aplicaciones del número de patentes ha ido incrementando cada año, mostrando un crecimiento de 4.75% por año, de acuerdo al promedio de crecimiento del Worlds Intellectual Property Organization. En el gráfico se observa un fuerte crecimiento del número de aplicaciones de patentes a mediados de los 90s, para estos cuatro tipos de celdas de combustible. En la Figura 1.2 (B) se observa un análisis idealizado (curva tipo de la forma S) específicamente para las celdas PEMFC del crecimiento del número de aplicaciones de patentes. Teóricamente la metodología de la curva-S sugiere que crecimientos lentos ocurren durante los primeros años del ciclo de vida de esta tecnología y una fase madura de esta tecnología se mostrará a partir del 2010, en el periodo de crecimiento rápido. De acuerdo al análisis de literatura de las patentes este tipo de curvas, sirve para estimar el estatus actual y potencial futuro de dicha tecnología.

A pesar de los avances y ventajas de las celdas de combustible, hoy en día hay diversos factores que aún limitan su aplicación comercial, como son la cinética lenta y la complejidad de la reacción de reducción de oxígeno, la disponibilidad y almacenamiento del hidrógeno; así como el elevado costo de los materiales utilizados en estos dispositivos. En un futuro, con el desarrollo de la investigación, se estima que esta tecnología podrá ser comercializada y consumida masivamente.

1.1.2 Los diferentes tipos de celdas

En la tabla 1.1 se muestran los seis diferentes tipos de celdas de combustible que existen, las cuales difieren básicamente de la naturaleza del electrolito, la temperatura de operación y el tipo de combustible utilizado.

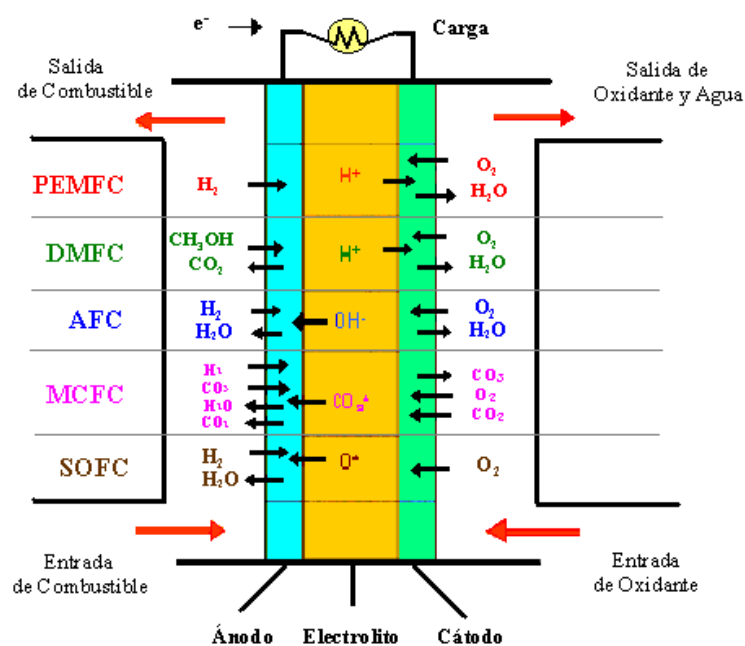


Figura 1.3. Tipos de celdas de combustibles

En la Figura 1.3, se muestra el esquema de funcionamiento de la celda de combustible dependiendo del tipo de combustible y del oxidante. Cada tipo de celda requiere de materiales y combustibles particulares que le dan las propiedades adecuadas para diferentes aplicaciones. La temperatura de operación varía de acuerdo a tipo de electrólito utilizado, a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrólitos no acuosos. Actualmente todas las celdas se encuentran en diferente etapa de desarrollo.

Tabla 1.1 Clasificación y características de los diferentes tipos de celdas de combustible ^[1,5].

Celda de combustible	Ión móvil	Temperatura de operación (°C)	Reacciones electroquímicas	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH ⁻	65-220	Ánodo: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Transporte espacial: Apolo, Shuttle
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	H ⁺	60-80	Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Transportación y aplicación portátil de baja potencia
Metanol Directo (DMFC)	H ⁺	20-90	Ánodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6e^- + 6H^+$ Cátodo: $6H^+ + 1.5O_2 + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ Global: $CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Equipos Portátiles de computación y telefonía
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ⁺	205	Ánodo: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Estaciones fijas de 200 kW
Carbonato Fundido (MCFC)	CO ₃ ²⁻	650	Ánodo: $H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	Estaciones fijas con capacidad de potencia MW
Óxido Sólido (SOFC)	O ₂ ⁻	500-1000	Ánodo: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Sistemas eléctricos con capacidad de multi-MW

1.1.3 El funcionamiento principal de una celda de combustible

La reacción global más simple de una celda de combustible es:



La reacción 1.4 es una reacción de combustión de hidrógeno, tomando en cuenta que la combustión es un proceso exotérmico, la ecuación 1.4 se puede reescribir como:



donde el calor (o entalpía) de una reacción química es la diferencia entre el calor de formación de productos y reactivos, de la tabla 1.2, podemos obtener el calor de formación del agua líquida -286 kJ/mol y el calor de formación de elementos es por definición igual a cero. Por lo tanto:

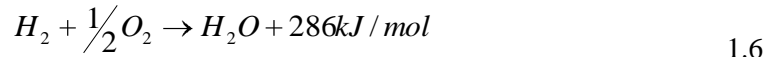


Tabla 1.2. Entalpía, entropía y energía de Gibbs para el proceso de oxidación de hidrógeno a 25°C^[5].

Reacciones	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔG (kJ/mol)
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ (l)	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ (g)	-241.98	-0.0444	-228.74

Esta ecuación es válida solamente a 25°C y presión atmosférica, donde los reactantes son gases y el producto es agua líquida, como se indica en la tabla 1.2.

Sabiendo que la máxima cantidad de energía eléctrica generada en una celda de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs (ΔG). El potencial eléctrico teórico de la celda de combustible, utilizando el valor de ΔG de la tabla 1.2, es:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.3kJ/mol}{2 \text{ electrones} * 96,485 \text{ Coulombs/electrón}} = 1.23 \text{ Volts} \quad 1.7$$

Una de sus principales características es que presentan alta eficiencia comparada con un motor de combustión interna, ya que el proceso de una celda de combustible no está limitado por el ciclo de Carnot, donde la eficiencia de un dispositivo de conversión de energía (celda de combustible), está definida como la relación entre la energía útil de salida y la energía invertida o de entrada.

$$\eta = \frac{\text{energía útil}}{\text{energía invertida}} \quad 1.8$$

La energía útil de salida es la energía eléctrica producida, mientras que la energía invertida de entrada es la entalpía de hidrógeno. Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs puede ser convertida en energía eléctrica, la máxima eficiencia posible de una celda de combustible, produciendo agua líquida es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83\% \quad 1.9$$

Por otro lado, si el agua producida está en forma de vapor, el rendimiento termodinámico alcanzado es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{228.74}{241.98} = 94.5\% \quad 1.10$$

Se puede graficar la eficiencia respecto a la temperatura, tanto de una celda de combustible como de una maquina térmica, obteniéndose las curvas teórica que se muestran en la Figura 1.4. En este gráfico podemos observar que a diferencia de las máquinas térmicas, cuya eficiencia está limitada por el ciclo de Carnot, la eficiencia de las celdas de combustible disminuye con la temperatura. Cabe destacar que este aspecto es muy favorable, ya que si las celdas operan a temperaturas bajas (<100°C), se incrementa la eficiencia de la celda ^[6].

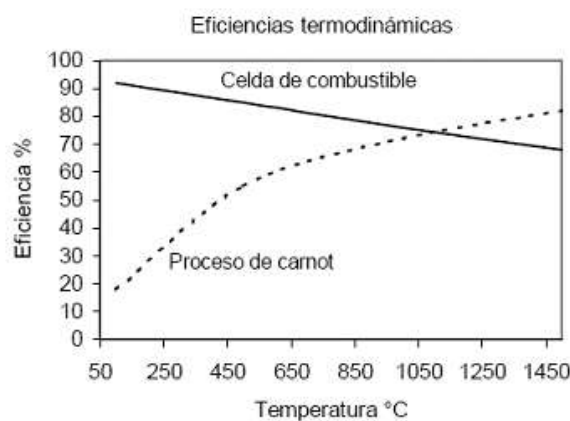


Figura 1.4 Comparación entre la eficiencia teórica de una maquina térmica y una celda de combustible.

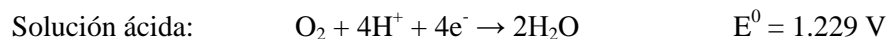
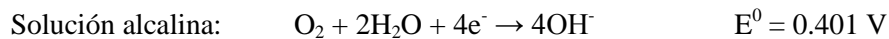
1.2 La reacción de reducción de oxígeno

La reacción catódica de reducción de oxígeno (RRO), es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiada, probablemente después de la reacción de oxidación anódica del hidrógeno. La RRO depende de parámetros tales como el potencial de reducción de oxígeno (1.229V), la temperatura, el electrolito y electrocatalizador, así como la solubilidad y difusividad del oxígeno en una solución.

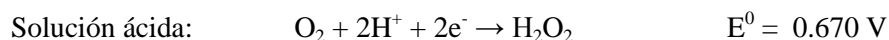
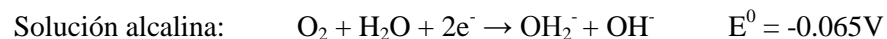
Las reacciones electroquímicas que involucran el oxígeno (consumo de oxígeno por una reducción catódica o producción de oxígeno vía electrolisis del agua) son generalmente reacciones cinéticamente lentas. El interés por la RRO para su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura, se atribuye a que dicha reacción es aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción

anódica del hidrógeno. Por tal motivo, se han investigado un amplio rango de materiales y una gran variedad de electrolitos acuosos^[7]. La RRO puede proceder por dos rutas principalmente:

1. Ruta directa (4 electrones)



2. Ruta de Peróxido (2 electrones)



Analizando cada una de las rutas, cuando se lleva a cabo la RRO en medio ácido, que es el medio de interés en la celda de combustible PEM, se observa que la ruta directa de 4 electrones involucra un número de pasos en donde el O_2 se reduce formando agua aplicando un potencial de 1.229V.

Por otro lado, la ruta indirecta involucra la formación de peróxido adsorbido como intermediario en la solución, donde la especie peróxido puede descomponerse en agua y oxígeno, o puede seguir reaccionando hasta formar agua, para la cual se necesita un potencial de 2.44V. Desde el punto de vista de eficiencia energética, es deseable tener siempre la reducción completa, vía $4e^-$, pues al tener otras reacciones a otros potenciales implica que parte del potencial aplicado será ocupado en otras reacciones.

1.2.1 Mecanismos de reacción de la reducción de oxígeno

En la literatura se reportan varios mecanismos para la RRO en electrolitos acuosos, los cuales involucran una serie de intermediarios de reacción y pasos controlantes, entre los que destacan los modelos de Damjanovic y col.^[8], Wroblowa y col.^[9], Hsueh y col.^[10], Appleby y col.^[11], etc. En la Figura 1.5, se presenta algunos de los modelos propuestos, siendo el de Damjanovic el modelo más simple de explicación de la RRO en medio ácido.

La ruta de 4 electrones para formar directamente agua ocurre principalmente sobre catalizadores de metales nobles como Pt, Ag, Pd y sobre algunos óxidos metálicos (perovskitas, pirocloros) y algunos metales de transición, mientras que la ruta vía intermediarios ocurre preferentemente sobre grafito, algunos carbones, Au, Hg, óxidos metálicos y óxidos de metales de transición, etc.^[5,12]. A pesar del número de mecanismos propuestos para la RRO, la cinética y el mecanismo de esta reacción siguen siendo controversiales.

Un aspecto interesante de la reducción de oxígeno sobre electrocatalizadores en electrolitos acuosos es la interacción de O_2 y especies relacionadas con los sitios de adsorción sobre la superficie del electrodo. Yeager^[13] propuso tres tipos de interacciones de la molécula de oxígeno en la superficie del electrocatalizador de un óxido de metal de transición, las cuales se esquematizan en la Figura 1.6.

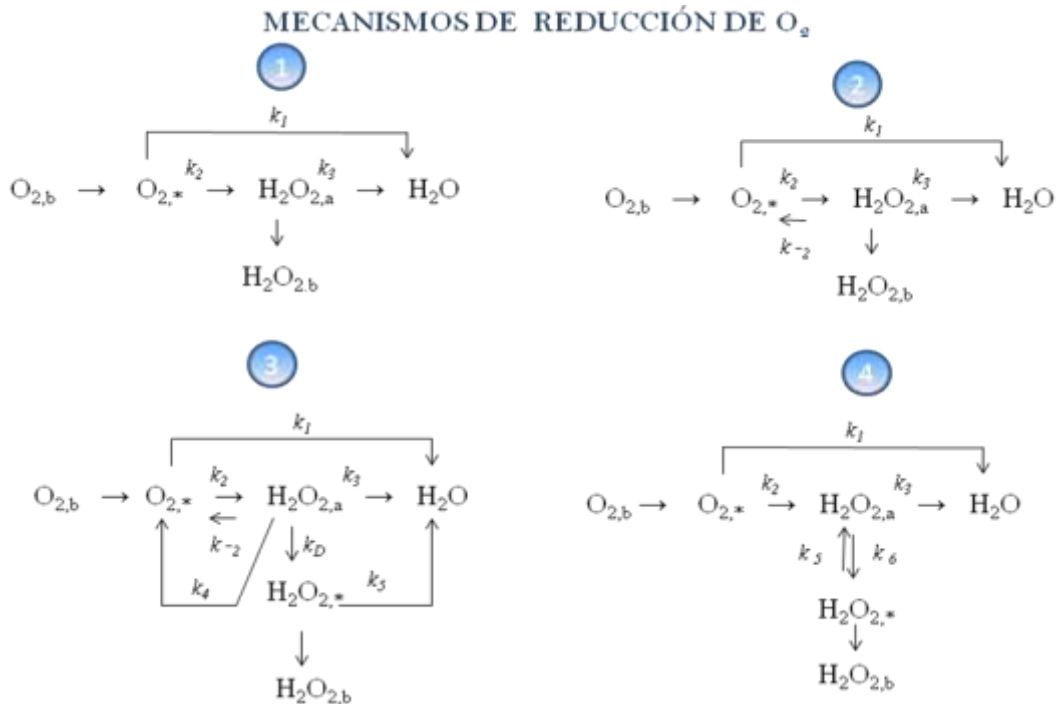


Figura 1.5. Representación esquemática de los modelos propuestos para la RRO en electrolitos acuosos; a, adsorbido en la superficie del electrodo; *, en la vecindad de la superficie del electrodo. Los modelos corresponden a las propuestas de (1) Damajanovic, (2) Bagotskii, (3) Appleby y Savi y (4) Zurilla^[7-11].

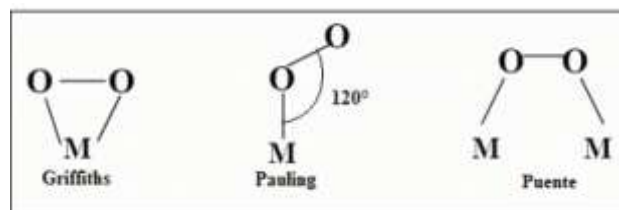


Figura 1.6. Modelos propuestos por Yeager para la interacción entre el oxígeno y el electrocatalizador.

En el modelo de **Griffiths** la molécula de oxígeno interactúa de forma lateral mediante sus orbitales π con los orbitales d_{z^2} vacíos del metal de transición. Existe una retro-donación de los orbitales d_{xz} o d_{yz} parcialmente llenos del metal de transición a los orbitales π del oxígeno. Existe una disminución del orden de enlace del $O=O$ y una elongación de la longitud de enlace.



En el modelo de **Pauling** la molécula de oxígeno interactúa de modo que un átomo de oxígeno queda frente a un átomo de metal. Interactúan los mismos orbitales que en el modelo de Griffiths, pero en este caso la adsorción de oxígeno se describe como la formación de la especie superóxido.

En el modelo de **punte** la molécula de oxígeno interactúa en forma lateral por medio de sus orbitales π con dos sitios de adsorción en el material con orbitales “d” parcialmente llenos. Los modelos de “Griffiths” y de “Puente” seguirán preferentemente la ruta de $4e^-$, mientras que el modelo de “Pauling” favorecerá la trayectoria $2 + 2e^-$.

1.2.2 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno

La cinética electroquímica es el estudio de la velocidad de la transferencia de electrones en una interfase electrodo-solución ^[14]. El estudio de cualquier material en relación a una reacción electroquímica finalmente se reduce a la determinación de la dependencia de la corriente, debida a la transferencia electrónica en la reacción, respecto al potencial aplicado en la interfase electrodo-electrolito.

La forma más simple para determinar la velocidad de reacción es medir el flujo de corriente en el circuito eléctrico. La corriente es proporcional al área superficial del electrodo (A), por lo que la velocidad de reacción es medida por medio de la densidad de corriente ($j=i/A$). La relación entre la densidad de corriente (j) y la velocidad de reacción por unidad de área (v), se presenta en la siguiente ecuación:

$$j = nFv \quad 1.13$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y $v = v_{red} - v_{ox}$ se refiere a la velocidad de reacción neta de un proceso redox simple reversible, como el que se muestra a continuación:



La reacción 1.14 es una reacción reversible, donde k_{red} y k_{ox} son las constantes de velocidad de las reacciones indicadas. De acuerdo con las leyes de la cinética química heterogénea para una reacción de primer orden con relación a las concentraciones de reactantes y productos, las velocidades de los procesos catódico y anódico (v_{red} y v_{ox}), expresadas en términos del número de moles de las respectiva



especies que reaccionan por unidad de tiempo y por unidad de área del electrodo, están expresadas como:

$$v_{red} = k_{red} C_O = \frac{j_c}{nF} \quad 1.15$$

$$v_{ox} = k_{ox} C_R = \frac{j_a}{nF} \quad 1.16$$

en este sentido, la densidad de corriente (j) proporcional a la velocidad de reacción (v). C_O y C_R , son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas sobre la superficie del electrodo respectivamente. Así, la velocidad de reacción total del sistema es:

$$v = v_{red} - v_{ox} = k_{red} C_O - k_{ox} C_R = \frac{j}{nF} \quad 1.17$$

por lo tanto, la densidad de corriente total del sistema, se puede escribir de la siguiente forma:

$$j = j_c - j_a = nF (k_{red} C_O - k_{ox} C_R) \quad 1.18$$

Usando la ecuación de Arrhenius, también se pueden relacionar las constantes de velocidad con las energías de activación de los respectivos procesos.

$$k_{red} = A_{red} \exp(-\Delta G_{Oc}^{\infty} / RT) \quad 1.19$$

$$k_{ox} = A_{ox} \exp(-\Delta G_{Oa}^{\infty} / RT) \quad 1.20$$

donde: ΔG_{Oc}^{∞} y ΔG_{Oa}^{∞} representan las energías de activación de las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, evaluadas al potencial de equilibrio (E^0).

En electrocatálisis la energía de activación de las reacciones puede cambiar al aplicar un potencial, donde la energía relativa del electrón residente en el electrodo cambia por $-F\Delta E = -F(E - E^0)$, así que también cambia la energía de activación, lo cual implica una disminución en la barrera energética para la oxidación por una fracción del cambio total de la energía. Se le llamará $(1-\alpha)$ a el cambio en la barrera energética para la oxidación y α a el coeficiente de transferencia de electrones^[14-15]. Para una barrera simétrica, $\alpha = 0.5$, pero por lo general, el valor de α esta entre cero y uno,

$$\alpha_c + \alpha_a = 1$$

lo cual expresado en forma de ecuaciones queda como:

$$\Delta G_a^\infty = \Delta G_{Oa}^\infty - (1 - \alpha)F(E - E^0) \quad 1.21$$

$$\Delta G_c^\infty = \Delta G_{Oc}^\infty + \alpha F(E - E^0) \quad 1.22$$

Insertando las energías de activación, ecuaciones 1.21 y 1.22 en las ecuaciones 1.19 y 1.20, se obtiene:

$$k_{red} = A_{red} \exp(-\Delta G_{Oc}^\infty / RT) \exp - \alpha f(E - E^0) \quad 1.23$$

$$k_{ox} = A_{ox} \exp(-\Delta G_{Oa}^\infty / RT) \exp (1 - \alpha) f(E - E^0) \quad 1.24$$

Si se considera que la interfase esta en equilibrio, en una solución en la cual $C_R = C_O$, $E = E^0$ y $k_{red} C_O = k_{ox} C_R$, por lo tanto se tiene que $k_{red} = k_{ox}$, así, se puede decir que E^0 es el potencial donde las constantes de velocidad tiene el mismo valor, por lo que recibe el nombre de constante de velocidad estándar, k^0 , su valor refleja la reacción entre las partículas reactivas y el material del electrodo utilizado. Las constantes de velocidad a otros sobre-potenciales, se pueden expresar en términos de k^0 :

$$k_{red} = k^0 \exp - \alpha n f(E - E^0) \quad 1.25$$

$$k_{ox} = k^0 \exp (1 - \alpha) n f(E - E^0) \quad 1.26$$

Al hacer una medición de corriente, lo que se mide es la diferencia entre la corriente de oxidación y reducción:

$$i = i_c - i_a = nFA [k_{red} C_O(0,t) - k_{ox} C_R(0,t)] \quad 1.27$$

donde la notación $C(0,t)$ representa la concentración en la superficie del catalizador a una distancia de $x=0$ y a cualquier tiempo. Sustituyendo las ecuaciones (23) y (24) en la ecuación (25), obtenemos:

$$i = nFAk^0 [C_O(0,t)e^{-\alpha n f(E-E^0)} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)n f(E-E^0)}] \quad 1.28$$

Esta o variaciones de esta última relación es muy importante, son usadas para el tratamiento de casi todos los problemas donde se requiera una cuantificación de cinética electroquímica.

En el equilibrio, la corriente neta es cero y el electrodo adopta un potencial basado en las concentraciones del seno de la solución como lo predice la ecuación de Nernst. Así a corriente cero la ecuación 1.28 se transforma en:

$$FAk^0 C_O(0,t)e^{-\alpha f(E-E^0)} = FAk^0 C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f(E-E^0)} \quad 1.29$$



Mientras el equilibrio aplique, las concentraciones en el seno de la solución O y R son las mismas que en la superficie; así que:

$$e^{f(E_{eq}-E^0)} = \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad 1.30$$

La ecuación 1.30 es la forma exponencial de la ecuación de Nerst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad 1.31$$

Si se sigue pensando que la corriente neta, en el equilibrio es cero, se puede prever un balance de actividad farádica que puede ser expresada en términos de la corriente de intercambio, i_o , la cual, es igual en magnitud a la corriente catódica o anódica. Esto es:

$$i_o = F A k^0 C_C^* e^{-\alpha f (E_{eq} - E^0)} \quad 1.32$$

Si ambos lados de la ecuación 1.30 son elevados a la potencia $-\alpha$, se obtiene:

$$e^{-\alpha f (E_{eq} - E^0)} = \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-\alpha} \quad 1.33$$

Sustituyendo la ecuación 1.33 en 1.32

$$i_o = F A k^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad 1.34$$

La corriente de intercambio es proporcional a k^0 y puede ser substituida por esta en ecuaciones cinéticas. Para el caso especial en el cual las concentraciones tanto de la especie oxidada como reducida son iguales:

$$i_o = F A k^0 C \quad 1.35$$

Una ventaja de trabajar con i_o en vez de k^0 es que la corriente puede ser descrita en términos de desviaciones del potencial de equilibrio, es decir el sobrepotencial, η en lugar de potenciales formales, E^0 . Dividiendo la ecuación 1.29 entre la ecuación 1.35, obtenemos:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} e^{-\alpha f(E-E^o)} \left(\frac{C_o^*}{C_R^*} \right)^\alpha - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)f(E-E^o)} \left(\frac{C_o^*}{C_R^*} \right)^{-(1-\alpha)} \quad 1.36$$

Las razones $(C_o^*/C_R^*)^\alpha$ y $(C_o^*/C_R^*)^{-(1-\alpha)}$ C son fácilmente evaluadas de las ecuaciones 1.30 y 1.33 y por sustitución obtenemos:

$$i = i_o \left[\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} e^{-\alpha f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)f \eta} \right] \quad 1.37$$

donde: η es el sobrepotencial, $\eta = E - E_{eq}$.

Cabe hacer notar que el primer término de la ecuación 1.36, describe la componente de la corriente catódica a cualquier potencial y el segundo término proporciona la contribución anódica. El comportamiento que predice dicha ecuación se muestra en la Figura 1.7, donde se observa la curva sólida correspondiente a la corriente total, la cual es la suma de las componentes i_c y i_a .

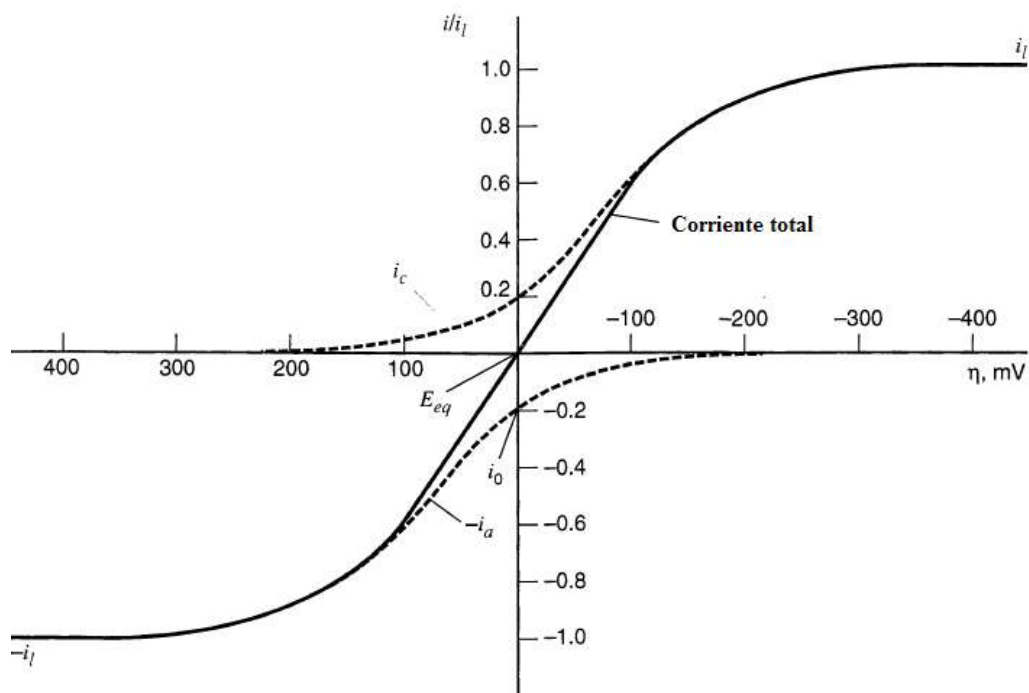


Figura 1.7 Curvas de corriente-sobrepotencial para el sistema $O + e^- \rightarrow R$, con $\alpha=0.5$, $T = 298$ K, $i_{l,c} = i_{l,a} = i_l$ y $i_o = 0.2$. Las líneas punteadas corresponden a la corriente catódica y anódica ^[14].

Como se observa en la Figura 1.7, a grandes sobrepotenciales negativos ($\eta \ll 0$), la componente anódica es despreciable; por lo tanto, la corriente total es atribuida a la contribución catódica. Por el contrario, a grandes sobrepotenciales positivos ($\eta \gg 0$), la componentes catódica es despreciable, y la corriente total es esencialmente la corriente anódica. Conforme nos vamos hacia potencial de



equilibrio ($E \approx 0$), la magnitud de la corriente se incrementa rápidamente por el comportamiento dominante del factor exponencial, lo que nos indica que la corriente está limitada por la transferencia de electrones, pero a η extremos la corriente se estabiliza, en esta región la corriente está limitada por la velocidad de transferencia de masa.

1.2.3 Ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel

Si una solución está bien agitada o las corrientes se mantienen en un nivel bajo, para que las concentraciones de la superficie no difieran apreciablemente de los valores del seno de la solución, entonces la ecuación 1.37 se reduce a:

$$i = i_o \left(e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta} \right) \quad 1.38$$

la cual es conocida como la ecuación de *Buttler-Volmer*. Para valores grandes de η (negativos o positivos), uno de los términos de la ecuación 1.38 se vuelve despreciable. Así, cuando η es grande y negativo, el proceso parcial catódico predomina sobre el anódico, en este caso, se transforma en:

$$i = i_o e^{-\alpha f \eta}$$

o

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_o - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad 1.39$$

Se ha encontrado que el tratamiento cinético descrito anteriormente, está relacionado con la ecuación empírica propuesta por *Tafel* en 1905:

$$\eta = a + b \log i \quad 1.40$$

Hoy en día las constantes empíricas pueden ser identificadas como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_o \quad 1.41$$

$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha F} \quad 1.42$$

Cuando la transferencia electrónica es cinéticamente determinante, la ecuación de Tafel permite caracterizar totalmente la cinética de una reacción electroquímica por evaluación de i_o , b ó α , donde i_o es la corriente de intercambio (mA cm^{-2}), b es la pendiente de Tafel (mV dec^{-1}) y α es el coeficiente de transferencia electrónica.



Las ecuaciones 1.39-1.40 son incompletas en el sentido de que se obtuvieron sin tomar en cuenta las limitantes debidas al transporte de masa. Sin embargo, los efectos de transporte de masa pueden ser corregidos con el uso de técnicas hidrodinámicas, como la técnica de electrodo de disco rotatorio.

Al variar el potencial de la interfase formada entre el metal y la solución con respecto al tiempo, se obtienen respuestas en corriente que se asocian con los cambios físicos y químicos que existen a nivel interfase. Se obtienen corrientes capacitivas debidas al rearrreglo físico de los iones en la doble capa y corrientes faradáicas por los cambios químicos en los estados de oxidación de especies electroactivas de la solución. La corriente faradáica que se observa con el tiempo, es una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo y esta depende fundamentalmente de la rapidez con que las especies lleguen del seno de la solución al electrodo, proceso conocido como transporte de masa, y de la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución o viceversa, conocido como transferencia de electrones ^[15].

En una reacción electroquímica, la transferencia de carga y el transporte de masa son procesos consecutivos y alguno de los dos es la etapa determinante de la reacción. Hay tres diferentes mecanismos por los cuales las especies electroactivas disueltas pueden establecer el contacto con el electrodo o, por el contrario, las especies disueltas pueden ser transferidas dentro de la solución. Estos mecanismos son la migración, la difusión y la convección:

Difusión. Es el movimiento de las especies debido a la diferencia de concentración en la solución y ocurre siempre que existe un cambio químico en la interfase electrodo–solución.

Migración. Es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial en los distintos puntos de la disolución, cuando ésta contiene especies iónicas, y es el mecanismo por el cual ocurre la conducción de cargas en el electrolito.

Convección. La convección es el movimiento de las especies iónicas debido a fuerzas mecánicas (movimiento hidrodinámico) y se presenta de manera natural o forzada. Las dos formas de convección, cuando se presentan, tienen una influencia marcada en la densidad de corriente total.

En el estudio de la cinética y el mecanismo de reacción, el interés se enfoca en la etapa de la transferencia electrónica. Para que otros factores no interfieran, la experimentación se debe realizar en un régimen en el cual no interfieran los fenómenos de transporte de masa donde el flujo de especies hacia y desde la superficie del electrodo se conozca y se controle en forma precisa. Los métodos hidrodinámicos ofrecen esta alternativa ^[14].



1.2.4 Electrodo de disco rotatorio

Los métodos hidrodinámicos presentan varias ventajas entre las que podemos mencionar, es que alcanzan rápidamente el estado estacionario y sus mediciones se pueden realizar con gran precisión. Hay muchas formas de incrementar la velocidad del transporte de masa, una de ellas es cuando un electrodo gira dentro de la solución, ya que se obtiene una mayor eficiencia que si se burbujea la solución con un gas o utilizando un agitador magnético. El EDR es una técnica electroquímica que nos ayuda a estudiar el mecanismo y la cinética de las reacciones electroquímicas, se fundamenta en un diseño experimental que proporcione al sistema un régimen de transporte de masa, donde el flujo de las especies desde y hacia la superficie del electrodo sea conocido y controlado de una forma muy precisa ^[16-17].

La característica más importante del EDR es que actúa como una superficie uniforme, lo cual significa que la velocidad de transporte de masa es uniforme. Otra propiedad relevante es que a medida que el electrodo rota, se establece un flujo convectivo en la solución que es laminar hasta velocidades angulares de rotación relativamente altas. La rotación del electrodo produce un efecto de transporte de masa en dirección perpendicular al disco. La discusión cuantitativa de los patrones de flujo y la solución al problema hidrodinámico tridimensional ha sido descrita por la ecuación de Levich ^[18].

$$j_L = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^o \quad 1.43$$

En esta ecuación, ν es la viscosidad cinemática ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), F es la constante de Faraday $96,485 \text{ Coulombios/mol}$, ω es la velocidad angular de rotación del electrodo expresada en s^{-1} , C^o es la concentración del material en el seno de la solución (mol/cm^3), y D es el coeficiente de difusión ($1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) de la especie electroactiva. Esta ecuación representa la relación lineal entre j y ω siempre y cuando la corriente este controlada por el transporte de masa.

Para un sistema reversible o cuasi-reversible, la corriente límite es controlada por ambos mecanismos, el de transporte de masa y el de transferencia de carga, la densidad de corriente es igual a la suma de las recíprocas de cada una de estas contribuciones:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad 1.44$$

donde la densidad de corriente cinética (j_k) es independiente de la velocidad de rotación:

$$j_k = nFkC^o \quad 1.45$$

donde k es la constante cinética:



Si sustituimos las ecuaciones (1.43) y (1.45) en la ecuación (1.44), se obtiene la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC^o} + \frac{1}{0.2nFv^{1/6}D^{2/3}C^o\omega^{1/2}} \quad (1.46)$$

Esta ecuación es básica para la obtención de parámetros cinéticos de una reacción electrónica, pues permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total (j).

Experimentalmente y a partir de esta ecuación se obtienen curvas de corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación, esto empleando la técnica de electrodo de disco rotatorio.

Por otro lado, de la ecuación 1.46 se obtienen gráficos lineales de $1/j$ vs $1/\omega^{1/2}$, con una ordenada al origen correspondiente a $1/j_k$, de este valor es posible obtener la constante k para una reacción electrónica, esto sí se conoce la concentración de la especie en solución. Una forma reducida de la ecuación 1.46, se muestra a continuación:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad 1.47$$

donde

$$B = nFv^{1/6}D^{2/3}C^o.$$

La ecuación (1.47) representa otra forma de obtener las j_k , esto a partir del valor de las pendientes $1/B$, para así calcular las densidades de corriente límite, j_L , y de aquí evaluar las densidades de corriente cinética, en base a la siguiente ecuación:

$$j_k = \frac{j^* j_L}{j_L - j} \quad 1.48$$

La ecuación (1.48) nos permite corregir los efectos debidos al transporte de masa y obtener el valor de las densidades de corriente cinética en función del potencial en estado estacionario. Se puede decir, que sí se repite el experimento a diferentes potenciales se puede obtener la dependencia de j_k respecto al potencial, lo cual permite calcular los parámetros cinéticos: b , α , i_o (Ec. 1.41 y 1.42).

1.3 Electrocatalizadores utilizados en la reacción de reducción de oxígeno

La cinética de la reacción de reducción de oxígeno depende de los parámetros geométricos y electrónicos de material que cataliza la reacción. Uno de los aspectos más importantes en la RRO es la interacción del oxígeno con los sitios activos o sitios de adsorción del catalizador. La interacción depende principalmente de: a) el tamaño de partícula, entre más pequeña sea la partícula una mayor cantidad de átomos es asociada con los sitios superficiales. b) la dispersión de los sitios activos, la cual esta influenciada por el tamaño de partícula y c) la estructura geométrica (estructura cristalográfica y distancias interatómicas).

1.3.1 Electrocatalizadores a base de platino y aleaciones de platino

Hoy en día, el platino soportado en carbón es el electrocatalizador que presenta mayor actividad electrocatalítica y eficiencia para la reacción de reducción de oxígeno en las celdas de combustible (PEM) en comparación con los metales puros, el Pt llega a alcanzar un potencial a circuito abierto de 1.0 V (ENH) en lugar de valor teórico de 1.229 V (ENH).

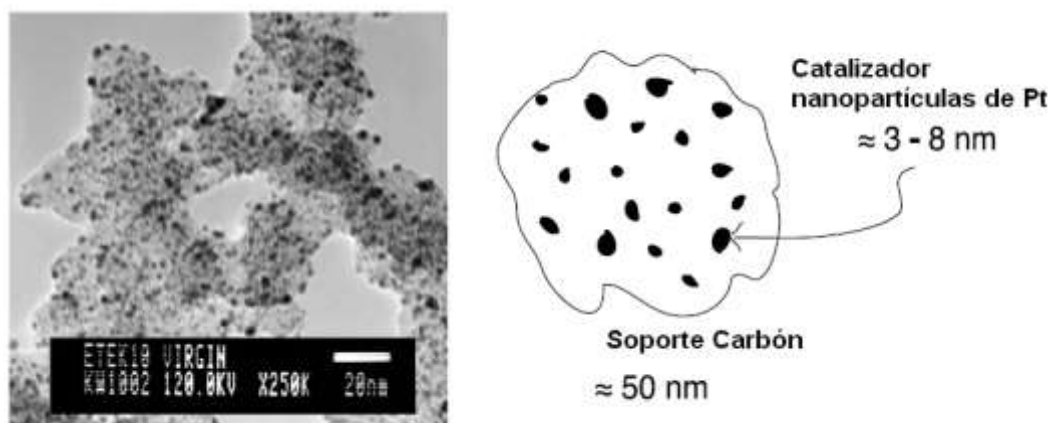


Figura 1.8. Izquierda: Imagen TEM del catalizador comercial ETEK 10%Pt dispersado en carbón Vulcan XC72. Derecha: Esquema de las partículas de catalizador soportado.

Los primeros estudios fueron realizados por Bockris en la década de los sesentas utilizando aleaciones (bimetálicas y multimetálicas) de Pt con otros metales nobles, tales como Pd, Au, Ag, Rh^[19-22], dichos materiales han mostrado mayor actividad catalítica y ser más tolerantes a la presencia de CO, comparados con el Pt puro. Esto podría explicarse por un efecto electrónico inducido por la aleación o por un aumento en la superficie activa.

Un segundo aspecto en el que se han realizado numerosas investigaciones es el de reducir el costo del catalizador, explorando metales no-nobles y reduciendo la carga de platino. En la Tabla 1.3, se muestran algunas de las investigaciones realizadas de aleaciones de Pt con metales no-nobles.

Sin embargo, el uso de Pt como catalizador tiene varias desventajas como son: a) su alto costo, b) la reducción de oxígeno sobre Pt no es una reacción completa de 4 electrones por lo que se produce tanto agua como peróxido de hidrógeno, c) el Pt es altamente sensible a la presencia de CO, H₂S, NH₃ y algunos compuestos orgánicos en la corriente de alimentación del H₂. También es sensible a los NO_x y SO_x presentes en la corriente del oxidante.

Tabla 1.3. Aleaciones bimetalicas de Pt con metales no-nobles utilizados en la RRO.

Catalizador	Método de Síntesis	Tamaño de partícula (nm)	Precursor	Referencia
Pt-Co/C	Calentamiento con microondas	2-5	H ₂ PtCl ₆ CoCl ₂	Hwang B. J. y col., (2007) ^[23]
Pt-Ni/C	Ruta de carbonilos	1-3 nm	Pt:Ni/C (2:1) (Pt ₃ (CO) ₆) ₅ ²⁻ Ni(CO) ₄	Yang H. y col., (2004) ^[24]
Pt-Fe/C Pt-Co/C Pt-Cr/C	Método reversible de micelas y de reducción con NaBH ₄	4.5 nm	H ₂ PtCl ₆ FeCl ₃ CoCl ₂ Cr(NO ₃) ₂	Qian Y. y col., (2008) ^[25]
Pt-Cr Pt-Rh, Pt-Ni Pt-Sn	Reducción química	5 nm	Cr(NO ₃) ₂ Ni(CO) ₄	Uribe F. A. y Zawodzinski T. A. (2002) ^[26]
Pt-Cr	Ruta de carbonilos	1-3 nm	[Pt ₃ (CO) ₆] Na ₂ PtCl ₆ CrCl ₃	H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Leger, C. Lamry (2004) ^[27]

1.3.2 Electrocatalizadores sin platino

En la última década, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores de bajo costo, sin utilizar platino, los cuales sean capaces de catalizar selectivamente la reducción de oxígeno vía directa de 4 electrones para producir agua con un bajo sobre-potencial y baja producción de peróxido de hidrógeno, con mayor tolerancia a contaminantes y mayor tiempo de vida. Varios materiales han sido propuestos como catalizadores no-nobles, entre los que destacan los metales de

transición como las perovskitas^[28-29], que presentan actividad significativa para la reducción de oxígeno en medio alcalino.

Alonso-Vante y Tributsch, iniciaron una propuesta en 1986 de utilizar calcogenuros del tipo $\text{Mo}_{4.2}\text{-Ru}_{1.8}\text{-Se}_8$, los cuales mostraron actividad para la RRO en condiciones ácidas, debido a la deslocalización de los electrones en el metal, que conduce a un aumento en conductividad electrónica y una atenuada relajación de los estados electrónicos^[30]. Alonso-Vante y colaboradores reportaron que el Ru actúa como sitio activo, el cual está protegido contra la oxidación con los calcogenuros aditivos. RuSe , RuTe , MoReSe , MoRhS , MoOsS , MoSe , ReRuS , IrRuS , $(\text{RuMo})\text{SeO}$, WRuSe , RhS , RhSe , RuCrSe , RuFeSe y CoSe fueron investigados también antes de la fase MoRuSe ^[31]. Los calcogenuros se caracterizan por presentar alta estabilidad en ambientes ácidos, especialmente si están en combinación con otros metales de transición^[32-33]. No obstante, a pesar de que se han reportado algunos avances prometedores, hasta hoy en día las investigaciones se han centrado en aumentar el tiempo de vida del catalizador.

1.3.3 El carbón como material soporte

Dependiendo de las condiciones de formación, el carbón puede encontrarse en la naturaleza de distintas formas alotrópicas, como se indica en la Figura 1.9(a). Asimismo puede presentar o ausentar algunos de los grupos superficiales que modifican las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos, debido a la deslocalización de los electrones “p”, Figura 1.9(b).

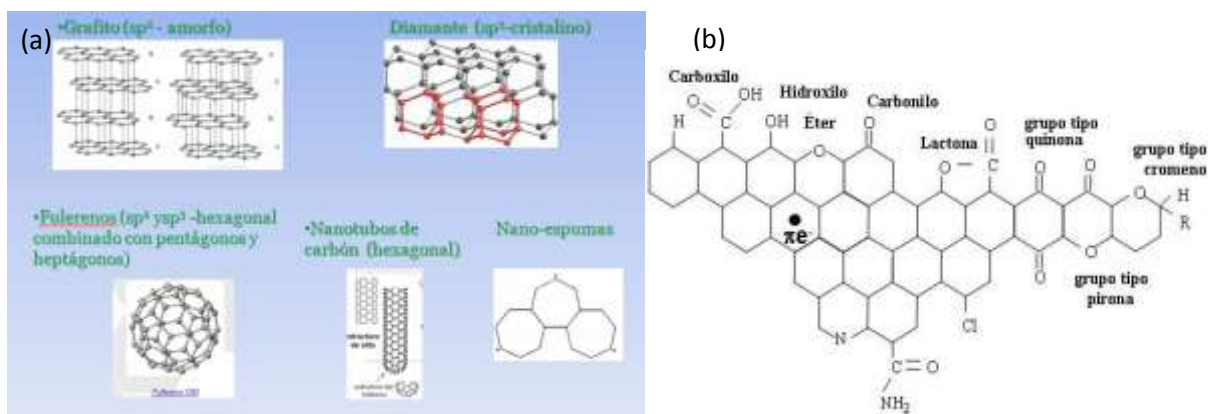


Figura 1.9. (a) Formas alotrópicas del carbón. (b) Representación esquemática de los principales grupos superficiales del carbón

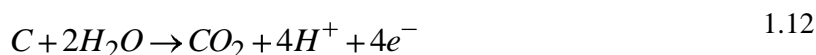
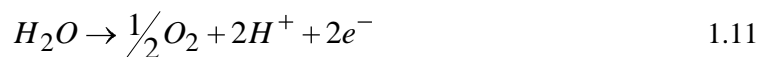
La durabilidad de las celdas de combustible es uno de los retos más importantes a resolver para su comercialización. Aunque muchos factores están ligados a la durabilidad y rendimiento, el incremento del tiempo de vida útil del material soporte garantiza una operación estable por años.



El carbón Vulcan[®] es el soporte que generalmente se utiliza en la PEMFC. Este posee una elevada área superficial para dispersar las partículas metálicas, así mismo presenta alta conductividad. Algunas de las características del carbón Vulcan son:

- ✓ Bajo costo
- ✓ Presenta grupos superficiales de oxígeno
- ✓ Alta resistencia a la corrosión
- ✓ Área superficial (220-250 m²/g) (suficiente para depositar de 20-40% de Pt)
- ✓ Buena conductividad eléctrica
- ✓ Buenas propiedades de adhesión interacción de las partículas de catalizador con el carbón

Sin embargo, Kagasniemi y col.^[34] reportaron la degradación del carbón Vulcan-XC72 bajo condiciones similares a las encontradas en el cátodo de una celda de combustible de membrana polimérica (08-1.2 V vs ENH en M H₂SO₄ a 65°C), además de que la presencia de Pt acelera la corrosión del carbón. Roen y col.^[35] detectaron la generación de CO₂ proveniente del catalizadores en una membrana polimérica mediante espectroscopia de masas, en donde la velocidad de oxidación de carbón a potenciales >0.9 V /ENH estuvo ligada directamente con la carga de Pt en el catalizador. En tales condiciones, la corrosión del carbono puede presentarse disminuyendo el rendimiento del cátodo. Y este proceso se lleva a cabo de la siguiente manera:



Por lo tanto, se han investigado diversos materiales tales como los nanotubos de carbón de multicapas (MWCNT's por sus siglas en inglés), los cuales presentan un mejor comportamiento electroquímico en comparación con el carbón amorfo, debido a la alta dispersión de las nanopartículas de Pt, así como las características morfológicas de las partículas y del soporte mismo. Sin embargo, estos materiales alternativos no previenen la corrosión de carbón, solo disminuyen su velocidad de degradación^[36].

1.3.4 Electrocatalizadores a base Pt-óxido-C

Hoy en día las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos soportes más estables térmica y electroquímicamente para el platino, tales como, los óxidos semiconductores del grupo 4 y 5 (TiO₂, ZrO₂, WO₃, CeO₂, SnO₂, etc.), los cuales teóricamente tienen una baja energía libre de Gibbs de



oxidación, lo que los hace materiales resistentes a la corrosión en medio ácido ^[4]. A pesar de que los óxidos semiconductores tienen una baja actividad para la RRO debido a que tienen un band-gap elevado (E_{bg}), su actividad puede mejorar modificando su superficie.

Los óxidos semiconductores del grupo 4 y 5 se encuentran en investigación para su aplicación en combinación con el carbón en forma de nanocompuestos como nuevos soportes altamente resistentes a la oxidación. Específicamente, el óxido de titanio (TiO_2) es uno de los óxidos semiconductores más ampliamente utilizados para lograr dicho propósito con resultados exitosos en las PEMFC. Algunas de las investigaciones realizadas de Pt- TiO_2 -C reportadas se resumen en la Tabla 1.4.

De acuerdo a la teoría de Brewer ^[37], el TiO_2 , tiene carácter electrónico “d”, el cual interactúa con metales nobles inertes, como el platino, cambiando notablemente la actividad catalítica del platino, lo cual ha sido explicado por Hammer y Norskov ^[38], donde los cambios de reactividad del metal, se deben a los cambios de energía del nivel de Fermi en la interacción del adsorbato-superficie.

Algunos de los resultados más destacados de la tabla 1.4, en los que nos basamos para este trabajo de investigación y desarrollo de catalizadores más estables para la RRO a base de Pt- TiO_2 -C utilizando 5% y 15% TiO_2 , fueron a partir de los resultados de W. Vogel y col. ^[39] y L. Timperman y col. ^[40] quienes prepararon catalizadores de 8%Pt-5% TiO_2 -C preparado por la técnica UV de foto-deposición comparados con el material 8%Pt-C preparado por la ruta de carbonilos, el TiO_2 fue sintetizado por hidrólisis de iso-propóxido de titanio, encontrando que a pesar de que el tamaño de las partículas de Pt en el catalizador Pt- TiO_2 -C es mayor (6nm) comparada con la del Pt-C (2nm). La actividad en la RRO de los nanocompuestos es mayor, comparada con el Pt-C, lo cual se atribuye a la interacción de los átomos de Pt con el óxido (anatasa) y al depósito selectivo de las nanopartículas de Pt en el óxido.

Así también, tomando en cuenta un trabajo similar realizado previamente en el 2001 por Shim J. y col. ^[41] quienes investigaron la actividad electrocatalítica de electrocatalizadores Pt/ TiO_2 /C mediante voltametría cíclica y su desempeño en las celdas de combustible. Los catalizadores de Pt/ TiO_2 /C, fueron preparados también mediante hidrólisis de isopropóxido de titanio, pero a diferencia de W. Vogel y L. Timperman, se utilizó un catalizador Pt/C 10% (E-TEK) como especie precursora. Las partículas hidrolizadas de TiO_2 fueron depositadas sobre las partículas de Pt/C. En este trabajo, se observó un incremento en el desempeño de estos catalizadores a 80°C cuando se incrementa el contenido de TiO_2 (5%, 10%, 15% wt.). Sin embargo la actividad disminuye con 20% de TiO_2 . El aumento en el desempeño de los catalizadores depende de la distribución del TiO_2 sobre el Pt-C y a la interacción con el Pt.

Tabla 1.4. Catalizadores estables a base Pt-TiO₂-C probados en la RRO de una PEMFC.

Catalizador	Método de síntesis	Tamaño de partícula	Precursor	Referencia
Pt/TiO ₂ /C	Técnica UV-Foto-deposito	6 nm	H ₂ PtCl ₆ Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	W. Vogel y col. (2010) ^[39] L. Timperman y col. (2010) ^[40]
Pt-TiO ₂ /C Pt/WO ₃ /C	Hidrólisis	<10 nm	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , H ₂ PtCl ₆	Shim J. y col. , (2001) ^[41]
Pt/TiO _x /C	Hidrólisis e impregnación	4-25 nm	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , H ₂ PtCl ₆	Xiong L. y Manthiram (2004) ^[42]
Pt/TiO ₂ /C	Organometálico	3 nm	H ₂ PtCl ₆ TiO ₂ anatasa	Rajalakshmi N. y col. ^[43] Kraemer von S. y col (2008) ^[44]
Pt/Nb-TiO ₂	Síntesis hidrotérmica y Reducción Química	<10 nm	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , Nb(V) epóxido, PtCl ₄	Park K.-W. y col., (2007) ^[45]
Pt/TiB ₂ (Titanium diboride)	Ruta coloidal	3-5 nm	H ₂ PtCl ₆ . 6H ₂ O nanopartículas de TiB ₂	Shibin Yin y col. (2010) ^[46]
Pt/TiN (Titanium nitride)	Reducción	1-3 nm	H ₂ PtCl ₆ . 6H ₂ O nanopartículas de TiN	B. Avasarala y col. (2009) ^[47]
Pt/TiO ₂ /Nafion	Evaporación Térmica	1.5-3nm	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , H ₂ PtCl ₆ .	Gustavsson M. y col.(2007) ^[48]
Pt/TiO ₂ /Nafion	Impregnación	1-2 nm	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , (Pt(NH ₃) ₄)Cl ₂ .	Watanabe M. y col., (1998) ^[49]
Pt/C-TiO ₂	Foto-catalítico	2-5	TiO ₂ (Degussa) K ₂ PtCl ₆	N. R. Tacconi y col. (2008) ^[50]
Pt-Ru-Ti/C	Método de mezclado	1-2 nm	TiO ₂ , H ₂ PtCl ₆ , RuO ₂	Chen y col.(2006) ^[51]
Pt/TiO ₂	Sol-gel y deposición	1-10 nm	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , H ₂ PtCl ₆	Liu y col. (2006) ^[52]

Un estudio equivalente de catalizadores Pt-TiO_x-C fue realizado en el 2004 por Xiong L. y Manthiram A.^[42], quienes prepararon mediante depósito de óxido de titanio sobre catalizadores de Pt/C, materiales que fueron tratados térmica de 500-900°C con hidrógeno, con el objetivo de disminuir la resistencia de la transferencia de carga. Se observó un incremento en el tamaño de partícula del Pt en



función de la temperatura y la actividad electroquímica se modificó según la temperatura de tratamiento, observándose siempre mayor actividad respecto a los catalizadores de Pt-C tratados a la misma temperatura, lo que indica la resistencia térmica por la presencia del TiO_2 en interacción con el Pt.

Más tarde en el 2008 Rajalakshmi N. y col.^[43] y Kraemer von S. y col.^[44], evaluaron compósitos de Pt- TiO_2 -C como cátodos para PEMFC mostrando mayor estabilidad térmica que el Pt-C debido a la presencia del TiO_2 , presumiblemente debido a la reducción del contacto entre el Pt-C que acelera la oxidación del Carbón a tratamientos térmicos en presencia de oxígeno. A partir de estos resultados uno de los estudios realizados en este trabajo de investigación fue utilizando 5 y 15% de TiO_2 para preparar nanocompósitos de 10%Pt-5% TiO_2 -C y 10%Pt-15% TiO_2 -C, utilizando diferentes rutas de síntesis (CVD y depósito foto-químico).

Por otro lado, con la idea de eliminar el carbón como soporte, Park K-W y Seol K-S^[45] prepararon catalizadores de Pt soportados en sustratos de TiO_2 dopados con Nb (Nb-TiO_2) para la RRO de una PEMFC, los cuales mostraron una buena dispersión de las nanopartículas del Pt (3 nm) sobre el soporte nanoestructurado de 10 nm Nb-TiO_2 . Los catalizadores de Pt/ Nb-TiO_2 mostraron una actividad catalítica mayor comparada con el catalizador de Pt soportado en carbón. El aumento en la actividad catalítica del Pt/ Nb-TiO_2 en las mediciones electroquímicas puede ser atribuida principalmente a gran dispersión de la nanopartículas de Pt en el soporte nanoestructuraado Nb-TiO_2 . Además, mediante espectroscopia XANES del Pt_L se observó que la interacción oxido-metal es la causa del aumento en la RRO. Así también, Y. Shubin^[46] utilizó titanio nitrado (TiN) como soporte del Pt, encontrando que el TiN tiene mayor conductividad eléctrica y mayor resistencia a la corrosión comparado con el carbón.

Un trabajo reciente (2010) realizado con la idea de sustituir el carbón en la preparación de electrocatalizadores para celdas de combustible, fue realizado por B. Avasarala^[47] quien preparó titanio dopado con boro como soportes del Pt (Pt/TiB_2) para aumentar su conductividad, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión en medio ácido, logrando materiales cuatro veces más estables electroquímicamente comparados con el Pt/C cuando son sometidos a diferentes procesos redox en medio ácido durante 48h, dicha estabilidad es atribuida principalmente a la estabilidad del TiB_2 , así como al uso de Nafión para estabilizar las nanopartículas de Pt.

Gustavsson M. y colaboradores^[48] en el 2007 prepararon películas de Pt/ TiO_2 como catalizadores para celdas de combustible tipo PEM. Películas de Pt y TiO_2 , las cuales fueron depositadas directamente sobre membranas de Nafion por la técnica de evaporación térmica con variaciones del espesor 3-6 nm (contenido de Pt de 3-6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). En las curvas de polarización de la RRO se encontró

que las películas delgadas de TiO_2 entre el platino y el Nafion incrementan su desempeño comparadas con películas de Pt depositadas directamente sobre el Nafion. Lo cual se atribuye a la elevada dispersión del en el TiO_2 comparado con el deposito directo sobre el Nafion.

A pesar de los avances logrados con el TiO_2 , aun se tienen varias preguntas acerca de la estabilidad de los soportes, el mecanismo de la RRO, la cantidad y el tipo de oxido que favorece la RRO, así como del método de síntesis utilizado. Con el objetivo de incrementar los resultados ya obtenidos con el TiO_2 , de estabilidad electroquímica y actividad para la RRO, recientemente algunas de las investigaciones ^[53-61], se han centrado en estudiar diferentes óxidos con propiedades estructurales semejantes al TiO_2 , tales como el SnO_2 .

Tabla 1.5. Catalizadores estables a base Pt- SnO_2 -C probados en la RRO de una PEMFC y DMFC*

Catalizador	Método de síntesis	Tamaño de partícula	Precursor	Referencia
*PtSnO₂/C (20 wt.%)	Irradiación de electrones	2nm	SnCl ₂ . 2H ₂ O H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O Vulcan XC72	Dionísio F. Silva y col. (2010) ^[53]
Pt/CNT@SnO₂	Hidrotermal método (160°C)	2.5 nm	CNT de 40-60 nm H ₂ PtCl ₆ SnCl ₄	Chunyu Du y col. (2009) ^[54]
Pt/SnOx/C (10-40 wt. %)	Reducción con NaBH ₄	6 nm	H ₂ PtCl ₆ SnCl ₂ Carbón XC72	J. Parrondo y col. (2010) ^[55]
*Pt-ATO (Sb/SnO₂)	Reducción con etilenglicol a 110°C	3.5 nm	H ₂ PtCl ₆ , SnCl ₂ .2H ₂ O SbCl ₃	D. Jong You y col. (2009) ^[56]
*SnO₂@Pt/C (20%w/w)	Reducción alcohólica a 300°C	3-16 nm	H ₂ PtCl ₆ SnCl ₂ Vulcan XC-72	J. C. M. Silva y col. (2010) ^[57]
*Pt-Ru/SnO₂C 45 wt.%	Coloidal	2.5 nm	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O RuCl ₃ .xH ₂ O SnCl ₂ .2H ₂ O Vulcan XC-72	G. Wang y col. (2009) ^[58]
*Pt-ATO (Sb/SnO₂) - 40 wt.%	Reducción con etilenglicol a 100°C	5 nm	H ₂ PtCl ₆ , SnCl ₄ .5H ₂ O SbCl ₃	Kug-Seung Lee y col. (2008) ^[59]
Pt-SnOx/C 40 wt. %	Reducción con etilenglicol a 160°C	3-6 nm	H ₂ PtCl ₆ . 6H ₂ O SnCl ₂ .2H ₂ O Carbón Vulcan XC72	G. Wang y col. (2010) ^[60]
*Pt-SnO₂/MWCNTs 20 wt. %	Reducción con etilenglicol asistido	3 nm	H ₂ PtCl ₆ . 6H ₂ O SnCl ₂ .2H ₂ O MWCNTs	X. Zhang y col. (2010) ^[61]



En la tabla 1.5, se presentan algunas de las investigaciones que se encuentran reportadas con el SnO_2 para formar soportes estables ($\text{SnO}_2\text{-C}$) del Pt. Los catalizadores de Pt- $\text{SnO}_2\text{-C}$ se han utilizado principalmente para llevar a cabo reacciones de oxidación tanto en celdas PEMFC y DMFC. Así mismo se ha analizado, la resistencia a presencia del CO en la corriente de alimentación de hidrógeno en la celdas PEMFC y resistencia a la formación de CO_2 durante la oxidación de metanol.

En el presente trabajo está orientado al estudio de sistemas catalíticos Pt/Semiconductor/C, donde Semiconductor= TiO_2 , SnO_2 y ZnO , en las vertientes de diferentes métodos de síntesis, caracterización y evaluación específicamente para la Reacción de Reducción de Oxidación, así mismo se analizara la tolerancia al metanol.



1.4. Referencias

1. Vielstich W., Lamm A. and Gasteiger H. A., *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications*, vol. 3-4 (2003).
2. Barbir F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, (2005).
3. Appleby J. A., *International J. of Hydrogen Energy*. 19, 175(1994).
4. Wilkinson, D. and Steck A., *General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard*, Memorias del Segundo Simposio Internacional de Nuevos Materiales para Celdas de Combustible y Sistemas Modernos de Baterías, Montreal, Canadá (1997).
5. Kinoshita K., *Electrochemical Oxygen Technology*. Ed John Wiley (1992).
6. Damjanovic, Murphy O., Srinivasan S., *Electrochemistry in transition* p 10. Plenum, New York (1992).
7. Kinoshita K., *Electrochemical Oxygen Technology*. Ed. John Wiley & Sons, (1992).
8. Damjanovic A., Dey A., Bockris J. O'M., *Electrochim. Acta*, 11, 791(1966).
9. Wroblowa H.S., Pan Y.-C., Razumney G., *J. Electroanalytic Chemistry*, 69, 195 (1976).
10. Hsueh K.-L., Chin D.-T., Srinivasan S., *J. Electroanalytic Chemistry*, 153, 79 (1983).
11. Appleby A. J., Savy M., *J. Electroanalytic Chemistry*, 92, 15 (1978).
12. Villullas H. M., Ticianelli E. A., Macagno V. A., González E. R., *Electroquímica: Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*, Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina (2000).
13. Yeager E., *Electrochimica Acta* 29, 1527 (1984).
14. Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2da. Edición, John Wiley & Sons, Inc., USA Nueva York (1985).
15. Greef R., Peat R., Pletcher L.M., *Instrumental methods in electrochemistry*. John Wiley & Sons, (1985).
16. Solorza Ferial O., *Voltametría Cíclica*. Apuntes Cinvestav (1987).
17. Nikolic J., Expósito E., Iniesta J., González Garcia J., Montiel V., Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode, *J. Chem. Educ.*, 77, 1191, (2000).
18. Levich V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, (1962).
19. Damjanovic A., Bockris J. O'M., Conway B. E., *Modern aspects of electrochemistry*, Chapter 5, Plenum Press, New York (1969).
20. Damjanovic, Murphy O. J., Srinivasan S. and Conway B. E., *Electrochemistry in Transition*, Plenum, New York (1992).
21. Hwang J., Kumar S. M., Chen C., Cheng M., Liu D., Lee J., *J. Phys. Chem. C*, 111, 15267 (2007).



22. Ruiz Camacho B., Torre Rodríguez M., Solorza Feria O., *J. New Mat. Electrochem. Syst*, 12, 043 (2009).
23. Hwang B. J., Kumar S. M. S., Chen C.-H., Monalisa, Cheng M.-Y., Liu D.-G., Lee J. F., *J. Phys. Chem. C* 111, 15267 (2007).
24. H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* 108 11024 (2004).
25. Qian Y., Wen W., Adcock P. A., Jiang Z., N. Hakim, Saha M.S., Mukerjee S., *J. Phys. Chem. C* 112, 1146 (2008).
26. Uribe A., Zawodzinski T. A., *Electrochim. Acta*, 47, 3799 (2002).
27. Yang H., Alonso-Vante N., Leger J.-M., Lamy C., *J. Phys. Chem. B.*, 108, 1938 (2004).
28. Jiang Y., Wang S., Zhang Y., Yan J., Li W., *Solid State Ionics*, 110, 111 (1998).
29. Hyodo T., Hayashi M., Miura N., Yamazoe N., *J. Appl. Electrochem*, 27, 754 (1997).
30. N. Alonso Vante, H. Tribusch, *Nature*, 323 (1986) 431.
31. A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K-i Ota, *Electrochimica Acta*, 55, 8005 (2010).
32. Alonso-Vante N., Jaegermann W., Tributsch H., Honle W., Yvon K., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3251 (1987).
33. Shukla K., Raman R. K., Annu, *Rev. Mater. Res.*, 33, 155 (2003).
34. Kangasniemi H., Condit D. A., Jarvi T. D., *J. Electrochem. Soc.*, 151 E 125 (2004).
35. Roen M., Paik C. H., Jarvi T. D., *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 A 19 (2004).
36. S. Yin, S. Mu, H. Lv, N. Cheng, M. Pan, S. Fu, *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 233 (2010).
37. Brewer L., Wongert P. R., *Metal Trans.*, 4, 83 (1973).
38. Hammer B., Norskov J. K., *Adv. Catal.*, 45, 71 (2000).
39. Vogel W., Timperman L., Alonso-Vante N., *Applied Catalysis A: General* 377, 167 (2010).
40. Timperman L., Feng Y. J., Vogel W., Alonso-Vante N., *Electrochim. Acta*, 55, 7558 (2010).
41. Shim J., Lee C., Lee H., Lee J., Cairns E. J., *J. Power Sources*, 102, 172 (2001).
42. Xiong L., Manthiram A., *Electrochim. Acta*, 49, 4163 (2004).
43. Rajalakshmi N., Lakshmi N., Dhathathreyan K. S., *Int. J. Hydrogen. Energy*, 33, 7521 (2008).
44. Kraemer S. v., Wikander K., Lindbergh G., Lundblad A., Palmqvist A. E., *J. Power Sources*, 180, 185 (2008).
45. Park K.-W., Seol K.-S., *Electrochemistry Communications*, 9, 2256 (2007).
46. Yin S., Mu S., Lv H., Cheng N., Pan M., Fu Z., *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 233 (2010).
47. Avasarala B., Murray T., Li W. y Haldar P., *J. of Materials Chemistry*, 19, 1803 (2009).



48. Gustavsson M., Ekström H., Hanarp, P., Eurenus L., Lindbergh G., Olsson E., Kasemo B., *J. Power Sources*, 163, 671 (2007).
49. Watanabe M., Uchida H., Emori M., *J. Phys. Chem. B*, 102, 3129 (1998).
50. Tacconi N. R., *J. of the Electrochemical Society*, 255 (11) 102 (2008).
51. Chen J. M., Sarma L. S., Chen C. H., Cheng M. Y., Shih S. C., Wang G. R., Liu J. F., Tang M. T., Hwang B. J., *J. Power Sources*, 159, 29 (2006).
52. Liu Z., Guo B., Huang J., Hong L., Han M., Gan L. M., *J. Power Sources*, 157, 207 (2006).
53. Silva D. F., Geraldes A. N., Oliveira Neto A., Pino E. S., Linardi M., Spinace E. V., Macedo W. A. A., Ardisson J. D., *Materials Science and Engineering B*, 175, 261 (2010).
54. Du C., Chen M., Cao X., Yin G., Shi P., *Electrochemistry Communications*, 11, 496 (2009).
55. Parrondo J., Mijangos F., Rambabu B., *J. of Power Sources*, 195, 3977 (2010).
56. Jong You D., Kwon K., Pak C., Chang H., *Catalysis Today*, 146, 15 (2009).
57. J.C.M. Silva, R.F.B. De Souza, L.S. Parreira, E. Teixeira Neto, M.L. Calegro, M.C. Santos *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 265 (2010).
58. G. Wang, T. Takeguchi, Y. Zhang, E.N. Muhammad, M. Sadakane, S. Ye, W. Ueda, *J. of The Electrochemical Society*, 156 (7) B862 (2009).
59. L. Kug-Seung, P. In-Su, C. Young-Hun, J. Dae-Sik, J. Namgee, P. Hee-Young, S. Yung-Eun, *Journal. of Catalysis* 258, 143 (2008).
60. G. Wang, T. Takeguchi, T. Yamanaka, E.N. Muhamad, M. Mastuda, W. Ueda, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 86 (2010).
61. S. Zhang, H. Zhu, Z. Guo, Y. Wei, F. Wang, *Journal of Power Sources* (2010) doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.129.



CAPITULO 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Métodos de síntesis de catalizadores

2.1.1 Síntesis de 10%Pt-C mediante impregnación y foto-depósito.

2.1.1.1 Cinética de reducción de los precursores de Pt (H_2PtCl_6 y $C_{10}H_{14}O_4Pt$).

2.1.2 Síntesis foto-química de Pt sobre TiO_2 y 15% TiO_2 -C.

2.1.2.1 Preparación del sustrato 15% TiO_2 -C por sol-gel.

2.1.2.2 Estudio de la potencia de la lámpara (20 y 112W) en la síntesis del 10%Pt-15% TiO_2 -C.

2.1.3 Depósito químico en fase vapor (CVD) de los catalizadores 10%Pt-C, 10%Pt- TiO_2 y 10%Pt-15% TiO_2 -C.

2.1.4 Síntesis foto-catalítica de 10%Pt/5% TiO_2 /C, 10%Pt/5% SnO_2 /C y 10%Pt/5% ZnO /C.

2.1.4.1 Síntesis de 5% TiO_2 -C, 5% SnO_2 -C y 5% ZnO -C mediante sol-gel y precipitación.

2.1.4.2 Foto-depósito de 10%Pt en los sustratos 5%óxido-C.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

2.2.3 Quimisorción de H_2 .

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM-TEM).

2.2.5 Análisis térmico diferencial y gravimétrico (DTA-TGA).

2.2.6 Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X (XPS).

2.2.7 Espectroscopía FT-IR in-situ.

2.3 Técnicas de caracterización electroquímica

2.3.1 La celda electroquímica.

2.3.2 Preparación del electrodo de trabajo.

2.3.3 Voltametría Cíclica (VC).

2.3.4 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).



2.3.5 CO stripping.

2.3.6 Pruebas de estabilidad electroquímica.

2.3.7 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol

2.4 Referencias

CAPITULO II

1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Métodos de síntesis de catalizadores

De las diferentes metodologías de síntesis de catalizadores reportadas en la literatura^[1-4], en este trabajo se utilizaron tres rutas de síntesis: impregnación, depósito químico en fase vapor y fotodepósito en fase líquida para preparar catalizadores a base de Pt/óxido/C utilizando tres diferentes óxidos (TiO_2 , SnO_2 y ZnO), de acuerdo la Figura 2.1.

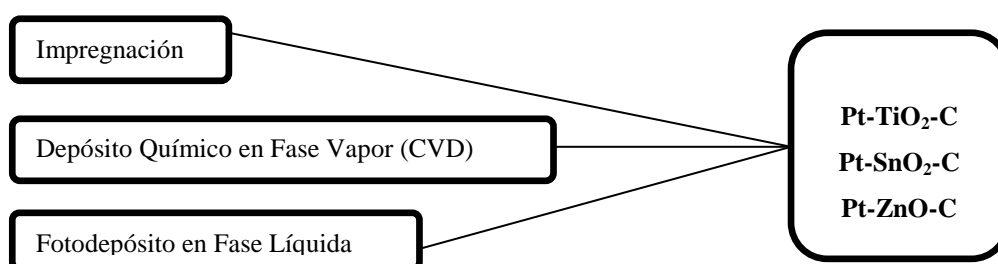


Figura 2.1 Métodos de síntesis utilizados para la preparación de los catalizadores Pt/óxido/C.

2.1.1 Síntesis de 10%Pt-C por impregnación y foto-depósito

Materiales

Se utilizó una solución estándar 0.005M de H_2PtCl_6 (SPEX Standard) y acetyl-acetonato de Pt (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) (Aldrich) como precursores de platino. Carbón Vulcan XC-72R® como soporte. Etanol absoluto 99.99% (J. T. Baker) como disolvente. La estructura molecular de los precursores de Pt se muestra en la Figura 2.2.

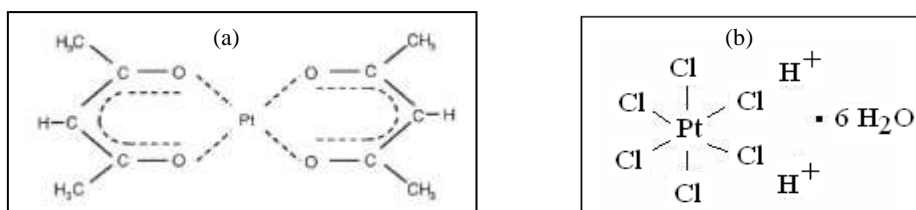


Figura 2.2 Representación esquemática de los precursores de Pt utilizados (a) acetil-acetonato de Pt, AA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) y (b) ácido hexacloroplatínico, AC (H_2PtCl_6).

Inicialmente, se prepararon cuatro catalizadores de 10%Pt/C como catalizadores de referencia. Se sintetizó un primer catalizador de Pt/C-I-AC (M1), utilizando el método de **Impregnación**, siguiendo la metodología experimental reportada en la literatura ^[5-6]. En la Figura 2.3, se muestra el esquema de la síntesis, donde se utilizó una solución acuosa de H_2PtCl_6 (5×10^{-4} M) y se realizó una *impregnación húmeda* con exceso de solución sobre el soporte de carbón Vulcan. Esta suspensión se mantuvo en agitación por 2h a temperatura ambiente. Posteriormente se eliminó el exceso de solución por evaporación en la estufa a 100°C por 12 h. El catalizador Pt/C-I-AA (M2), se preparo siguiendo el mismo procedimiento, utilizando como precursor de Pt el $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$.

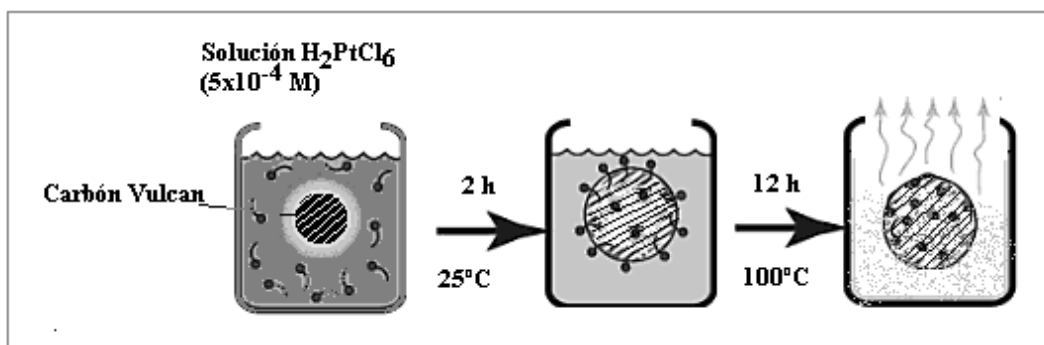


Figura 2.3 Síntesis del catalizador 10%Pt-C-I-AC por impregnación utilizando H_2PtCl_6 como precursor.

2.1.1.1 Cinética de reducción de los precursores de Pt (H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$).

En una segunda etapa, se estudio cinética de reducción de los precursores de platino (H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) mediante **descomposición foto-química**^[7-10], utilizando un espectrómetro UV-Vis GBC Sintra 20 y una celda de cuarzo de 3 cm^3 .



Figura 2.3 Sistema de reacción del método de descomposición foto-química. Lámpara de luz negra ($\lambda=365$ nm) de 20 W/cm^2

En la figura 2.3 se muestra el sistema de reacción utilizado para la descomposición fotoquímica, el cual consta de un foto-reactor de vidrio de 300 mL, equipado con una lámpara de luz negra ($\lambda = 365$ nm) en su interior de 20 W/cm^2 , un sistema de agitación, control de temperatura y atmosfera de N_2 . En la Figura 2.4 se presenta un diagrama de flujo del método de síntesis de descomposición foto-química en fase líquida.

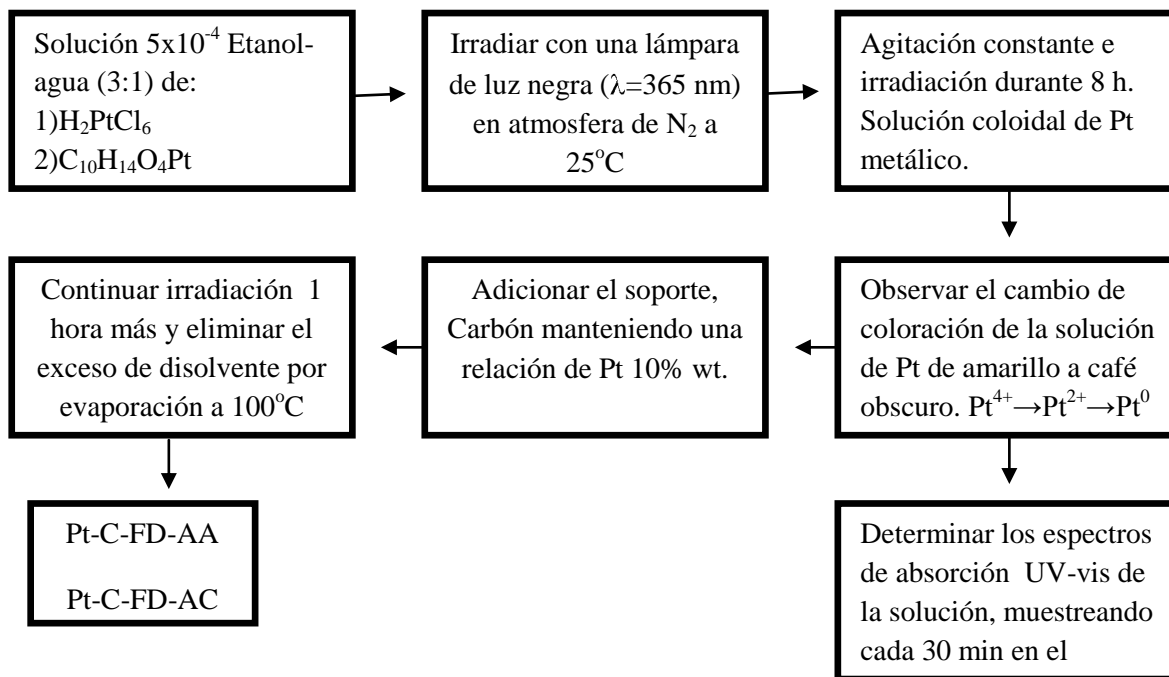
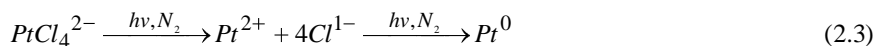
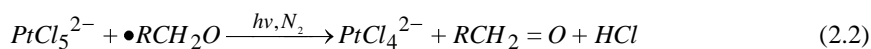
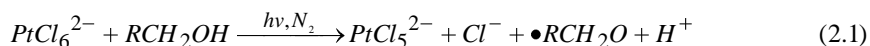


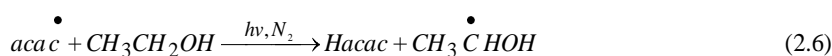
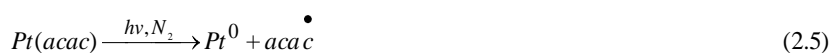
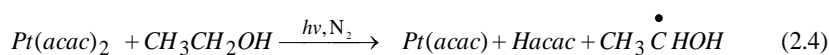
Figura 2.5 Diagrama de flujo del método de descomposición foto-química para la síntesis de catalizadores de 10%Pt/C-FD-AA y 10%Pt-C-FD-AC.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la reducción foto-química son:

a) H_2PtCl_6 ^[11-12]



b) $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ^[10]



En la Figura 2.6 se muestra un esquema de los materiales sintetizados, utilizando dos métodos de síntesis y dos precursores de Pt.

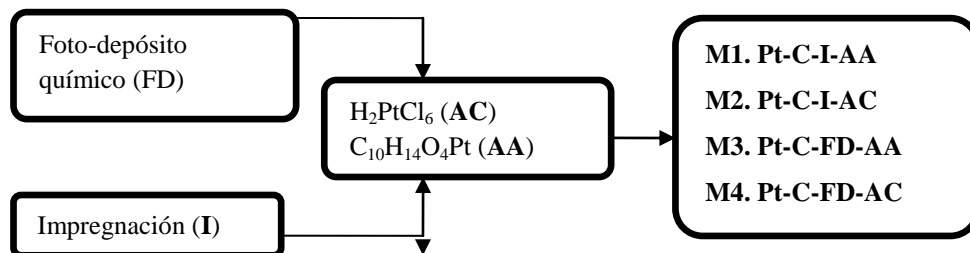


Figura 2.6 Síntesis de catalizadores de 10%Pt-C preparados por impregnación y foto-deposito en fase líquida variando los precursores de platino.

2.1.2 Síntesis foto-química de Pt sobre TiO₂ y 15%TiO₂-C

2.1.2.1 Preparación del sustrato 15%TiO₂-C por sol-gel

La preparación del sustrato de 15% TiO₂-C se realizó por sol-gel mediante hidrólisis del isopropóxido de titanio, utilizando dos rutas de síntesis A y B (Figura 2.7), las cuales difieren básicamente en la etapa de hidrólisis en presencia o no de carbón, este estudio se realizó con el objetivo de observar algún efecto en la actividad catalítica.

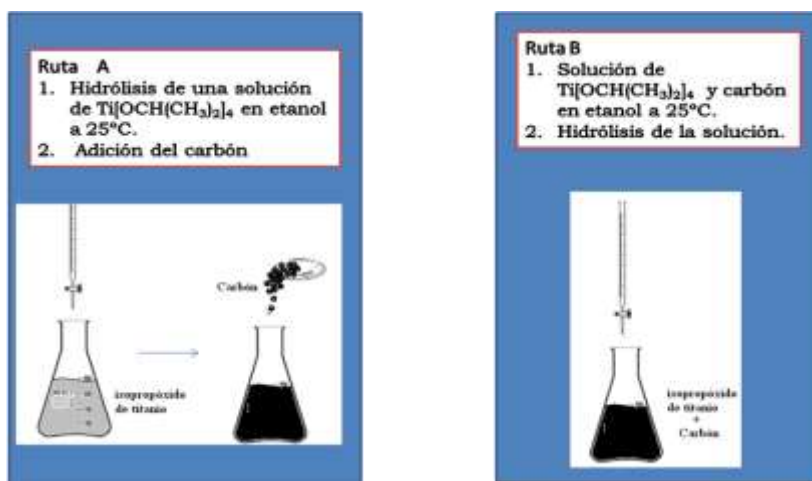
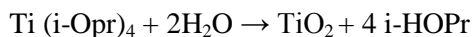


Figura 2.7 Rutas de síntesis del sustrato 15%TiO₂-C por sol-gel

Ruta A. Se preparó una solución de 40 μL de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ en 12 mL de etanol a 25°C la cual se mantuvo en agitación y posteriormente se realizó la hidrólisis con 1 mL de agua disuelto en 12 mL de etanol, se mantuvo en agitación por 20 h y posteriormente se adicionó el carbón Vulcan.

Ruta B. Se preparó una solución de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y carbón Vulcan en etanol la cual se agito por 2 h, posteriormente se realizó la hidrólisis y se mantuvo en agitación en agitación por 24h a 25°C.

Ambos materiales (15% $\text{TiO}_2\text{-C-A}$ y 15% $\text{TiO}_2\text{-C-B}$) se secaron en la estufa a 120°C por 12 h. Finalmente, fueron tratados en un ambiente oxidativo a 450°C por 2 h.

2.1.2.2 Estudio de la potencia de la lámpara (20 y 112 W) en la síntesis del 10%Pt-15% $\text{TiO}_2\text{-C}$

Se estudio el efecto de la variación de potencia de la lámpara (20 y 112 W) en la descomposición fotoquímica del acetyl-acetonato de platino ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$). Se utilizó acetyl-acetonato de platino, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ (Aldrich 99%), isopropóxido de titanio, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Aldrich) y carbón Vulcan XC-72® como precursores de Pt, TiO_2 y C. Alcohol etílico (J. T. Baker) como disolvente. Dos sistemas de reacción: a) un foto-reactor de 20W de vidrio descrito en la sección 2.1.1 y b) un equipo Luzchem con 12 lámparas de luz negra ($\lambda=365\text{nm}$) de 8W cada una, un total de 112W. En ambos equipos las reacciones foto-químicas se llevaron acabo con agitación y atmósfera de N_2 . En la Figura 2.8 se muestran las fotografías de los equipos utilizados con el objetivo de analizar el efecto de la potencia de la lámpara.

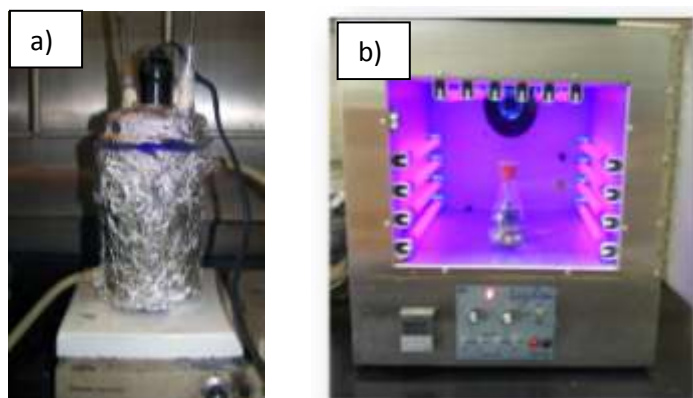


Figura 2.8 Sistemas de reacción del método de descomposición foto-química. Lámpara de luz negra ($\lambda=365\text{ nm}$) de a) 20 W y b) 112W.

Las nanopartículas de Pt se obtuvieron mediante foto-depósito químico en fase líquida^[13]. Se irradió una solución alcohólica del $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ (10^{-4} M) a 25°C, con una lámpara de luz negra de $\lambda=365\text{ nm}$, a

diferente potencia 20 y 112 W, utilizando un foto-reactor de vidrio y un equipo Luzchem, respectivamente (Figura 2.7). La solución de $C_{10}H_{14}O_4Pt$, se irradió hasta observar un cambio de coloración, de amarillo claro a café oscuro. Las nanopartículas de Pt formadas en solución, se depositaron en los sustratos TiO_2 , TiO_2/C -A y TiO_2/C -B preparados. Posteriormente se secaron en la estufa a $100^\circ C$ por 12 h. Se realizó el estudio cinético de la reacción de reducción de $Pt^{2+} \rightarrow Pt^0$ al variar la potencia de la lámpara, mediante espectroscopía UV-VIS.

Tabla 2.1 Electrocatalizadores de Pt/TiO_2 y $Pt/TiO_2/C$ preparados vía foto-química utilizando 20 y 112W de potencia de la lámpara.

Catalizador	Potencia de la lámpara, W	Síntesis del TiO_2/C
M5 10%Pt-15% TiO_2 -C-112-A	112	Ruta A
M6 10%Pt-15% TiO_2 -C-112-B	112	Ruta B
M7 10%Pt-15% TiO_2 -C-20-A	20	Ruta A
M8 10%Pt- TiO_2 -20	20	-

2.1.3 Depósito químico en fase vapor (CVD) de los catalizadores 10%Pt-C, 10%Pt- TiO_2 y 10%Pt-15% TiO_2 -C.

La preparación de los catalizadores (M9)10%Pt-C, (M10)10%Pt- TiO_2 y (M11)10%Pt-15% TiO_2 -C se llevo a cabo utilizando el método de depósito químico en fase vapor (CVD)^[14-15], utilizando acetilacetato de platino ($C_{10}H_{14}O_4Pt$) (Aldrich), nanopartículas de TiO_2 en su fase rutilo (Aldrich) y carbón Vulcan XC-72®. En la Figura 2.9 se muestra el reactor horizontal de cuarzo de pared caliente con atmósfera de N_2 utilizado.

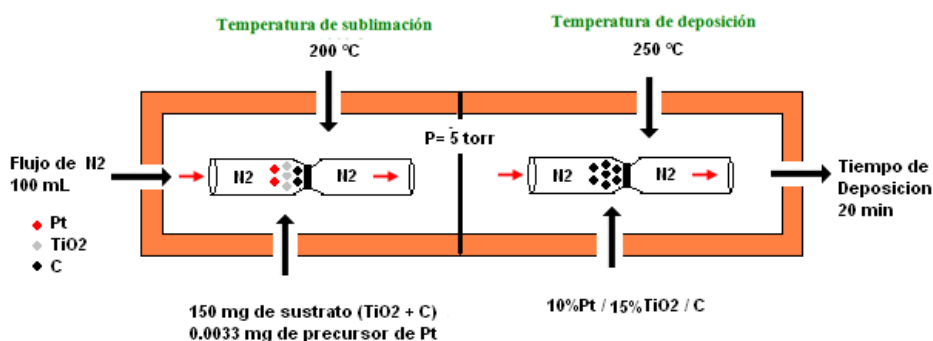


Figura 2.9 Sistema de preparación de 10%Pt/C, 10%Pt/ TiO_2 y 10% Pt/15% TiO_2 /C por CVD^[14-15].

Las condiciones de operación fueron: a) Presión de 5 torr, b) Temperatura de evaporación de los precursores ($C_{10}H_{14}O_4Pt$ y del TiO_2) de 200 °C, c) Temperatura de impregnación de 250 °C, d) Flujo de N_2 utilizado de 100 ml/min y e) Tiempo de deposición de 20 min

Tabla 2.2 Clasificación de los catalizadores preparados por CVD.

	Catalizador	Método de síntesis	Precusores
M9	10%Pt-C	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$
M10	10%Pt- TiO_2	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$, TiO_2 (Rutilo)
M11	10%Pt-15% TiO_2 -C	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$, TiO_2 (Rutilo), Carbón
M12	10%Pt-5% TiO_2 -C	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$, TiO_2 (Rutilo), Carbón
M13	10%Pt-5% SnO_2 -C	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$, SnO_2 , Carbón
M14	10%Pt-5% ZnO -C	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$, ZnO , Carbón

Se prepararon tres catalizadores adicionales de 10%Pt/5%oxido/C utilizando las mismas condiciones de operación del equipo CVD, variando el tipo de oxido (TiO_2 , SnO_2 y ZnO) y utilizando un 5% de oxido, con el objetivo de observar el efecto del contenido de oxido, respecto al 15%.

2.1.4 Síntesis de depósito foto-catalítico de 10%Pt/5% TiO_2 /C, 10%Pt/5% SnO_2 /C y 10%Pt/5% ZnO /C

Se sintetizaron cuatro catalizadores adicionales 10%Pt/5% TiO_2 /C, 10%Pt/5% SnO_2 /C y 10%Pt/5% ZnO /C con el objetivo de analizar el efecto de la cantidad de oxido (5 wt. %). Se modificó el sistema de reacción (lámpara, tiempo, concentración, precursor de Pt) y se llevó a cabo una **reducción foto-catalítica del Pt** ($Pt^{4+} \rightarrow Pt^0$) en presencia del sustrato oxido-C (5% TiO_2 -C, 5% SnO_2 -C y 5% ZnO /C) al momento de irradiar la solución de $Pt^{[16-18]}$.

Para la síntesis de los electrocatalizadores 10%Pt/5% TiO_2 /C, 10%Pt/5% SnO_2 /C y 10%Pt/5% ZnO /C se utilizó H_2PtCl_6 (Alfa Aesar), $Ti(i-Opr)_4$, isopropóxido de titanio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) (Alfa Aesar), $Sn(i-Opr)_4$ isopropóxido de estaño ($Sn[OCH(CH_3)_2]_4$) (Aldrich), $ZnSO_4$ (Alfa Aesar), $SnCl_2$ (Merck) y carbón Vulcan XC-72®. Como disolvente, se utilizó 2-propanol (Aldrich).

En la Figura 2.10 se muestra el proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (ej. el TiO_2) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollarán reacciones de oxido-reducción, las cuales generan radicales libre muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas como ocurre con el H_2PtCl_6 ($\text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt}^0$)^[7].

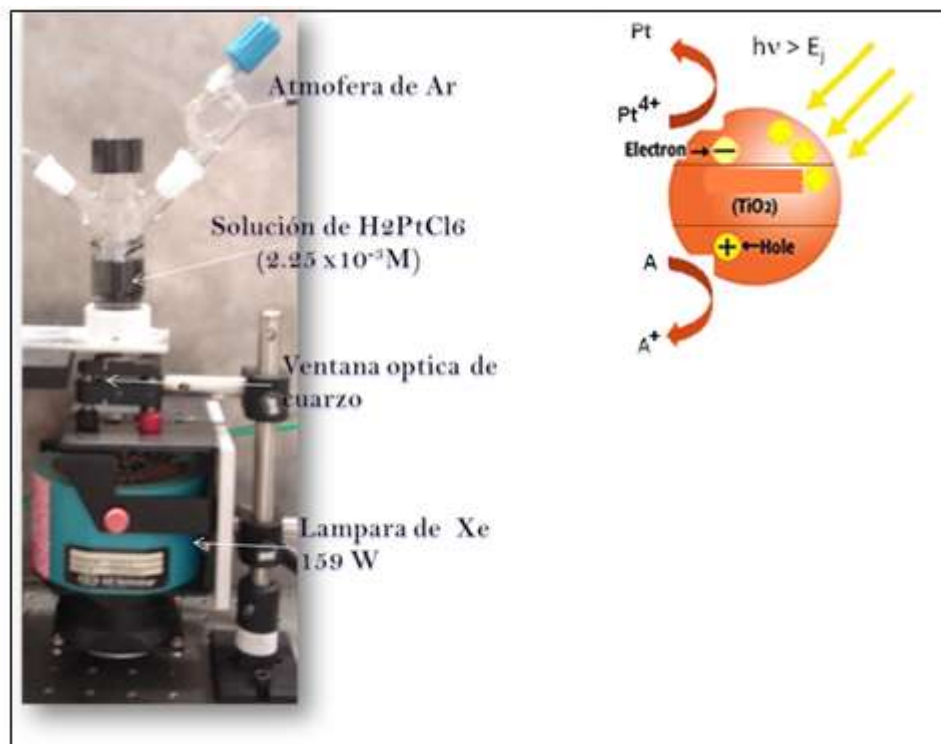
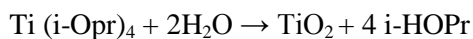


Figura 2.10 Sistema de depósito foto-catalítico del Pt sobre diferentes sustratos oxido-C (5% TiO_2 -C, 5% SnO_2 -C y 5% ZnO /C).

2.1.4.1 Síntesis de 5% TiO_2 -C, 5% SnO_2 -C y 5% ZnO -C mediante sol-gel y precipitación.

La síntesis de los sustratos 5% TiO_2 -C y 5% SnO_2 -C se realizó mediante sol-gel. En el caso del 5% TiO_2 -C se preparó una suspensión de 200 mg de carbón con 39 μL de $\text{Ti}(\text{i-Opr})_4$ en 25 mL de 2-propanol. Posteriormente se llevo a cabo la hidrólisis del $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ a 0°C con la adición de 1 mL de agua. Se mantuvo en agitación durante 24 h. Se filtro, se lavo y se seco en vacio por 12 h^[18]. Para la síntesis del 5% SnO_2 -C-PP, se sigo mismo procedimiento, pero utilizando $\text{Sn}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ como precursor del SnO_2 .



La síntesis del 5%ZnO-C se llevo a cabo por el método de precipitación^[19]. Se preparo una suspensión con 200 mg de carbón y 0.028 g de ZnSO₄ en 35 mL de agua destilada. Posteriormente se adicionaron 5 mL de una solución 1 M de NH₄OH, se dejó en agitación durante 24 h, se filtro, se lavo y se seco en vacio por 12 h. Finalmente se trato térmicamente a 150°C durante 2 h en atmosfera de N₂. También se preparo un material de 5%SnO₂-C mediante precipitación, utilizando SnCl₂ como precursor del SnO₂^[20].

2.1.4.2 Foto-depósito de 10%Pt en los sustratos 5%oxido-C

Las nanopartículas de Pt se depositaron selectivamente sobre el oxido^[16-18] utilizando el método foto-catalítico y el sistema de reacción de la Figura 2.10. En el foto-reactor se dispersó 52.6 mg del sustrato (5%oxido-C) en 25 mL de agua destilada utilizando un flujo de Ar para dispersar el sustrato por 20 min. 34.9 mg de precursor de Pt (H₂PtCl₆) se disolvió en 6 mL de 2-propanol y se adicionó a la suspensión anterior y se agitó durante 20 min más antes iniciar la irradiación con una lámpara UV-VIS (Xe lamp, 259 W) por 3 h, se mantuvo la agitación durante este tiempo. Posteriormente, se lavo con abundante agua y se seco en el desecador a vació durante 12 h. Y finalmente se recupero en un vial para su posterior caracterización estructural y electroquímica.

Tabla 2.3 Clasificación de los catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados vía foto-catalítica.

	Catalizador	Precursores metálicos	Ruta de síntesis del 5%oxido/C
M12	10%Pt-5%TiO₂-C-SG	H ₂ PtCl ₆ , Ti(i-Opr) ₄	Sol-gel
M13	10%Pt-5%SnO₂-C-SG	H ₂ PtCl ₆ , Sn(i-Opr) ₄	Sol-gel
M14	10%Pt-5%SnO₂-C-PP	H ₂ PtCl ₆ , SnCl ₂	Precipitación
M15	10%Pt-5%ZnO-C-PP	H ₂ PtCl ₆ , Zn(SO ₄)	Precipitación

2.2 Técnicas de caracterización

Las propiedades estructurales y físicas de los electrocatalizadores sintetizados de Pt/C y Pt/oxido/C fueron analizadas por las técnicas de difracción de rayos X, quimisorción de H₂, microscopia electrónica de barrido y transmisión, análisis termogravimetrico, espectroscopia de foto-electrones X y espectroscopia FTIR.



2.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La estructura y los planos cristalográficos de los catalizadores se analizaron mediante la técnica de DRX. Se utilizó un difractómetro Bruker D8 AXS, el cual cuenta con una radiación de Cu K α ($\lambda=1.54$ Å), fue operado a 35 kV y 25 mA. El rango de estudio de algunos catalizadores fue 37-50 grados con una velocidad de 2°/min. Para los estudios más detallados se utilizó un rango más amplio de 30 a 90 grados a una velocidad más lenta de 0.2°/min. Los difractogramas obtenidos se interpretaron por comparación con la base de datos JCPDS. El tamaño de cristal fue estimado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer ^[21-22].

$$d_p = \frac{k * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.7)$$

donde d_p es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes (1.54 Å), θ es el ángulo donde se localiza el plano cristalino de la fase, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y β es la anchura del pico a la altura media, expresada en radianes.

2.2.3 Quimisorción de H₂

Los análisis de Quimisorción de H₂ se realizaron empleando un analizador Micromeritics Autochem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD). Este método de análisis se empleo para la determinación de la dispersión metálica (%) y para cuantificar el diámetro promedio de partícula mediante la quimisorción por pulsos de hidrógeno. Las medidas de quimisorción se efectuaron en el equipo Micromeritics Autochem II 2920, la muestra (50 mg) se colocó en el microrreactor tubular de cuarzo en forma de U, en donde la muestra se expone al absorbato haciendo pasar pulsos de H₂ a quimisorber. Los valores de diámetro promedio de partícula y dispersión de Pt, fueron calculados a partir de las ecuaciones 2.8 y 2.9 asumiendo partículas esféricas de Pt.

$$PS = \frac{6}{\rho \left(\frac{W}{GMW} \right) \times 6.023 \times 10^{23} \times SA} \quad (2.8)$$

donde: PS es el tamaño de partícula (nm), ρ es la densidad del metal (g/cm³), W es el peso de la muestra (g), SA es el área superficial específica (por gramo de metal), GMW es el peso molecular (g/g-mole),

$$D = \left(\frac{V_x SF}{SW \times 22414} \right) GMW * 100 \quad (2.9)$$



donde: D es el porcentaje de dispersión, V es el volumen adsorbido (cm^3), SF es un factor estequiométrico, SW es el peso de la muestra (g).

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM-TEM)

La morfología de la muestra fue observada a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio marca: JEOL, modelo: JSM 5800-LV, utilizando una magnificación de 20kX. El tamaño, la geometría y distribución del tamaño de partícula se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un microscopio JEOL-JEM-2200-FS de emisión de campo de 200 kV.

Para la técnica TEM, las muestras se prepararon tomando una pequeña cantidad de material (1-2 mg) y disolviendo en metanol, luego dispersando en un ultra-sonido y posteriormente depositando en rejilla de 300Mesh de Cu recubiertas de carbón Lacey. La distribución del tamaño de partícula se obtuvo mediante un conteo de al menos 1250 puntos, tomados de diferentes micrografías obtenidas en el modo contraste Z de STEM y con ayuda del procesador de imágenes DigitalMicrograph 3.7.

2.2.5 Análisis térmico diferencial y gravimétrico (DTA-TGA)

Los análisis TGA/DTA se realizaron utilizando un equipo SDT Q 600 (TA INSTRUMENTS). El equipo cuenta con una micro-balanza del equipo, la cual está constituida de dos porta-muestras de platino, uno se utiliza de referencia y en el otro se pesa la cantidad de muestra a analizar (10 mg).

Se utilizó una rampa de calentamiento de 25 a 800 °C a una velocidad de 2°min^{-1} en atmósfera de aire, utilizando un flujo de 100 mL min^{-1} para favorecer la oxidación del carbón. El diagrama DTA-TGA obtenido del análisis, indica la cantidad en porcentaje de óxido presente en los compósitos (óxido-carbón), el cual se cuantifica por diferencia de peso, así como también indica la temperatura a la cual ocurre la oxidación del carbón.

2.2.6 Espectroscopia de foto-electrones X (XPS)

La técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein en 1905, en donde el concepto de fotón se utilizó para describir la emisión de electrones por un material sólido cuando los fotones inciden sobre su superficie. Experimentalmente se utiliza una fuente de radiación monocromática Mg $K\alpha$ (123.6 eV) o Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), que se hace incidir en la muestra. Los fotones incidentes tienen un límite de penetración del sólido de 1-10 micrometros, por lo que solo interactúan con la

superficie del sólido ^[21] Cada fotón incidente es absorbido por un átomo del material, que se ioniza y emite un electrón de las capas centrales del átomo. La distribución de las energías cinéticas de estos electrones emitidos puede ser medida, obteniéndose un espectro del número de electrones emitidos en función de la energía cinética. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (2.10)$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones, BE es la energía de enlace del orbital atómico al que pertenecen los electrones emitidos, y Φ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

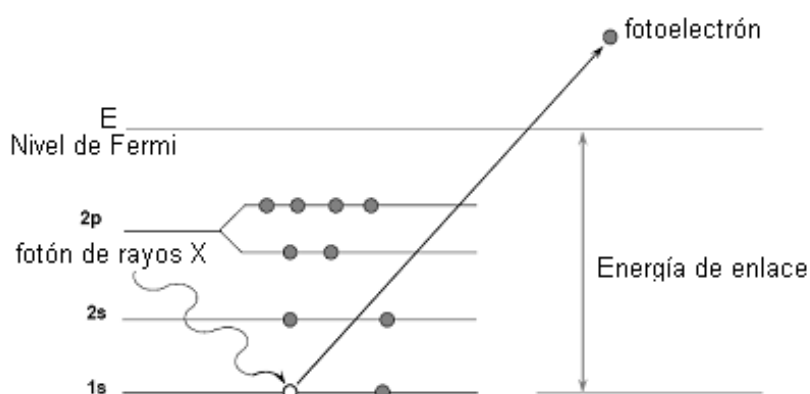


Figura 2.11 Representación esquemática del proceso XPS

La energía BE de los picos de un espectro particular, es característica para cada elemento. Las áreas de los picos del espectro pueden usarse (con apropiados factores de sensibilidad) para determinar la composición de los materiales en la superficie. Asimismo, el estado de oxidación del átomo afecta el espectro, produciendo desplazamientos en las posiciones de los picos ^[24].

Las mediciones de XPS se realizaron en un espectrometro JEOL JPS9010MC, utilizando una radiación anódica $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV). La señal y posición del $C_{(1s)}$ (284.5 eV) fue utilizada como referencia para corregir la banda de energía de las señales de $Pt_{(4f)}$ y $TiO_{2(2p)}$. La deconvolución de los gráficos se llevo a cabo utilizando el programa XPS Peak Fit 41. Los espectros de XPS (numero de XPS versus la energía de enlace) se obtuvieron desde 1400 eV hasta 0 eV.

Alrededor de 5 mg de la muestra se disperso en una superficie de 1 cm^2 de porta-muestras. Con el propósito de desorber cualquier especie volátil presente en el electrocatalizador, la muestra se mantiene en la cámara de análisis por 5h hasta alcanzar una presión de 1×10^{-9} Torr.



2.2.7 Espectroscopía FT-IR in-situ

Los análisis de FT-IR se llevaron a cabo en forma in-situ en la oxidación de CO (como molécula prueba) bajo condiciones de reflexión externa, para determinar las propiedades electrónicas de los catalizadores sintetizados, así como también para observar la tolerancia a la presencia de CO, analizando la longitud de onda de adsorción de CO-Pt.

Se utilizó un espectrómetro FTIR Bruker IFS66 con un haz de reflexión que incide en un ángulo de 65°. La celda espectro-electroquímica de tres electrodos contiene una ventana de cuarzo (CaF_2) en el fondo.

El electrodo de trabajo consistió de un disco de oro poli-cristalino de 5 cm^2 . Previamente la superficie del disco se pulió con alumina ($0.05 \mu\text{m}$), posteriormente se depositaron $10 \mu\text{L}$ de una tinta electrocatalítica que contiene 6.66 mg L^{-1} de catalizador, la tinta se preparó sin Nafión®.

Una vez seco el electrodo de trabajo, los experimentos se llevaron a cabo burbujeadado CO en el electrolito (H_2SO_4 0.5M) hasta la saturación, alrededor de 5 min y el potencial se mantuvo a 0.1 V (EHN) para adsorber el CO, posteriormente el electrolito fue purgado con N_2 gas por 30 min y finalmente el electrodo se presiono al fondo, hasta ponerse en contacto con la ventana de cuarzo para iniciar las mediciones FTIR ^[25].

2.3 Técnicas de caracterización electroquímica

La actividad electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados de Pt/C, Pt/TiO₂ y Pt/óxido/C fue analizada para la reacción de reducción de oxígeno, oxidación de hidrogeno y oxidación de metanol, utilizando las técnicas voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio.

2.3.1 La celda electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio de 50 mL que consta de tres electrodos sumergidos en un electrólito soporte, que en este caso es una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0.5 M). En la Figura 2.12 se muestra un esquema del sistema electroquímico utilizado. Uno de los electrodos es el de trabajo de 5mm de diámetro (0.1963 cm^2) cuyo potencial varía con el tiempo. Un segundo electrodo es el de referencia Hg/Hg₂SO₄/0.5M H₂SO₄ que tiene un potencial de 0.680 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), potencial que permanece constante durante el experimento y el tercer electrodo es un electrodo auxiliar, que normalmente es una malla de platino y que sirve simplemente para conducir la electricidad.

Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato (EG&G PAR mod. 263A) acoplado a un software y un controlador de velocidad de rotación.

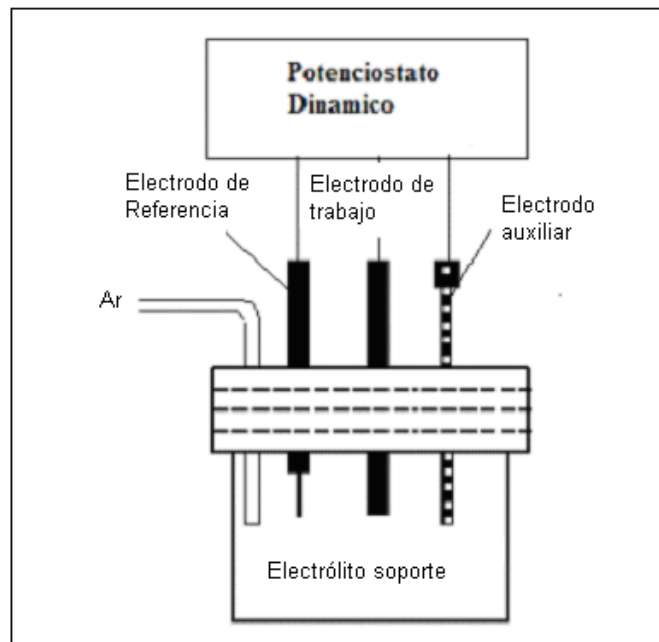


Figura 2.12 Representación esquemática de la celda electroquímica.

2.3.2 Preparación del electrodo de trabajo

Previamente, el electrodo de carbón vítreo se pule con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$, hasta obtener una superficie lisa que se observe como espejo.

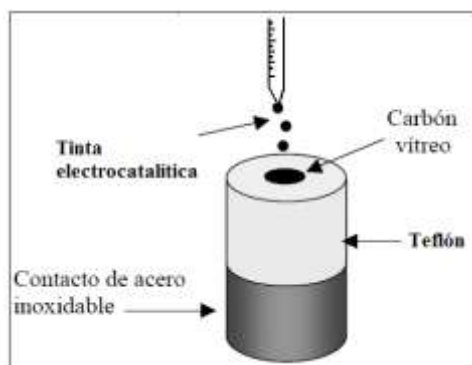


Figura 2.13 Depósito de la tinta electrocatalítica sobre el electrodo de trabajo de carbón vítreo.

Posteriormente, se prepara una tinta electrocatalítica con cada uno de los materiales a estudiar. La preparación de la tinta consistió en mezclar en un vial:



- 1 mg de catalizador
- 6 μL de alcohol 2-propanol
- 60 μL de Nafión (5 wt. %, Du Pont, 1000 EW)

La mezcla contenida en el vial se dispersa en un baño ultrasónico por 20 minutos hasta obtener una tinta (suspensión) homogénea, la cual se deposita (2 μl) sobre la superficie lisa del electrodo, como se muestra en el diagrama de la Figura 2.13. Una vez seco el electrodo, pueden llevarse a cabo las reacciones electroquímicas

2.3.3 Voltametría Cíclica (VC)

Para realizar las mediciones electroquímicas, como primera etapa se realiza la prueba de voltamperometría cíclica para activar el material electrocatalítico, mediante barridos cíclicos de oxidación y reducción que permiten eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie del material. Esta prueba se realiza burbujeando argón (Ar) a la solución de H_2SO_4 0.5M por un tiempo aproximado de 15 minutos para desoxigenar el electrolito, posteriormente se realiza un barrido de potencial de 0 a 1.2V (ENH) a una velocidad de barrido de 100 mV/s hasta obtener ciclos estables que generalmente se alcanzan después de 20 ciclos. Durante los experimentos se mantuvo el burbujeo de Ar en la superficie del electrolito para asegurar la saturación. Al final del proceso de activación el electrolito se satura con oxígeno puro, hasta alcanzar el máximo valor de potencial de circuito abierto. Por lo general, este valor se alcanza después de un burbujeo constante por 20 minutos.

2.3.4 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)

Las mediciones electroquímicas de EDR se realizaron a temperatura ambiente, utilizando velocidades de rotación de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV/s. El potencial fue variado desde el potencial de circuito abierto hasta 0.1V vs ENH. A valores más negativos, el potencial corresponde al potencial de evolución de hidrógeno. Entre cada experimento se burbujea oxígeno sobre el electrolito, para asegurar la saturación de oxígeno, durante 5 minutos, hasta que se alcance nuevamente el valor de potencial de circuito abierto.

2.3.5 CO stripping.

La prueba de CO stripping, se realizó sobre los catalizadores sintetizados que contienen platino, para determinar el área superficial electroquímicamente activa (EAS_{CO}).

$$EAS_{CO} = \frac{Q_{CO}}{0.420 \text{mC cm}^{-2}} \quad (2.11)$$

Donde Q_{CO} es la carga de CO en mC determinada del área bajo la curva del pico de oxidación del CO, 0.420 mC cm^{-2} corresponde a una monocapa de CO adsorbida^[26].

Inicialmente se realiza una activación de la muestra mediante 20 ciclos de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M a temperatura ambiente en atmósfera de Ar, en una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V vs EHN. Posteriormente, la celda electroquímica se satura con el gas CO durante 5 min y se aplica un potencial de de 0.1 V durante 180 segundos para adsorber el CO en los sitios activos del catalizador a analizar. Enseguida, se burbujea por 20 min N_2 gaseoso para desorber el CO disuelto en electrolito, y de esta forma cuantificar únicamente el CO adsorbido, mediante dos ciclos de voltametría cíclica a 5 mV s^{-1} desde 0.05 a 1.2 V (ENH). En el primer ciclo se observa un pico característico de la oxidación de CO, a partir del cual se determina el área bajo la curva del pico de oxidación.

2.3.6 Pruebas de estabilidad electroquímica

Las pruebas de estabilidad electroquímica se realizaron para determinar la durabilidad de los catalizadores sintetizados de 10%Pt/5%óxido/C respecto al catalizador 10%Pt/C. Esta prueba se realizó aplicando barridos de potencial de 0.05 a 1.2V durante 3500 ciclos de voltametría cíclica a una velocidad de 50 mVs^{-1} . Utilizando los voltamogramas, se determinó la pérdida de área superficial (H_{upd}) respecto al número de ciclos y se compararon los diferentes materiales. En los ciclos 500, 1000, 2000, 3000 y 3500, se realizó la RRO a 900 rpm a 5 mV s^{-1} y se observó el efecto negativo que presentan las muestras en la región cinética de reducción de oxígeno, cuando existe una pérdida de área electroquímicamente activa.

2.3.7 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol

Las partes que constituyen una celda de combustible de metanol directo (MDFC por sus siglas en inglés) se muestran en la figura 2.13. En donde una solución acuosa de metanol es alimentada al compartimiento del ánodo donde, con la ayuda de un electrocatalizador, es oxidado para producir

dióxido de carbono, protones y electrones. Los protones son transportados hacia el cátodo a través de la membrana y los electrones fluyen a través de un circuito externo. En el cátodo, oxígeno del aire reacciona con los protones y electrones transferidos formándose agua. Las principales caídas de voltaje de la celda son atribuidas a la cinética lenta de la reacción de oxidación, sin embargo, existen otros factores de operación que pueden afectar el desempeño de la celda como son, la temperatura, la composición del catalizador, el flujo y la membrana empleada.

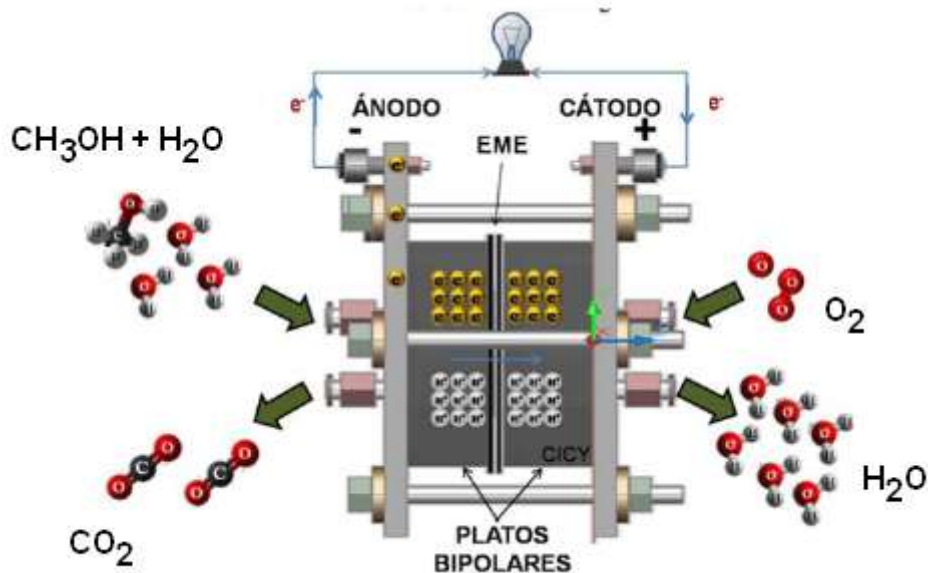
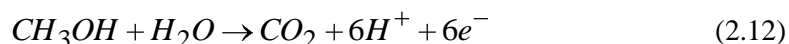


Figura 2.13. Esquema de las partes que constituyen una celda de combustible de metanol

La oxidación de metanol sobre un electrodo de platino en un electrolito ácido produce CO_2 y seis electrones por molécula de metanol. La reacción completa de la oxidación de metanol puede ser formulada como:



Termodinámicamente esta reacción se lleva a cabo a 0.04V, muy cerca del potencial del electrodo de hidrógeno ^[27]. Sin embargo, esta reacción es compleja debido a la formación de compuestos intermedios que se producen durante la reacción ($-\text{CO}$ o $-\text{COH}$), los cuales se adsorben en el platino produciendo el envenenamiento de los sitios activos ^[28-29].

Por lo anterior, en este trabajo se estudio la oxidación metanol mediante voltametría cíclica sobre los catalizadores de 10%Pt/5%óxido/C. Se realizaron 5 ciclos de voltametría cíclica en presencia de metanol a una velocidad de 5 mV s^{-1} , usando como electrolito una solución de 0.5 M H_2SO_4 + 0.5M CH_3OH partiendo de un potencial de 0.05 a 1.2 V vs EHN. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.



Finalmente, se llevo a cabo la reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol, para observar la tolerancia a moléculas orgánicas como metanol, de los catalizadores sintetizados 10%Pt/5%oxido/C. La reducción de oxígeno se realizó usando un electrolito de 0.5 M H_2SO_4 + 0.5M CH_3OH a diferentes velocidades de rotación de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y 25°C .



2.4 Referencias

1. Toshima N., Yonezawa T., *New J. Chem.*, 20, 1179 (1998).
2. Faraday Philos M., *Trans. R. Soc. London*, 147, 145 (1857).
3. Turkevich J., Kim G., *Science*, 169, 873 (1970).
4. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley/VCH, Weinheim (1999).
5. Tao C., Guo-peng W., Zhao-chi F., Jian-ying S., Gui-jun M., Pin-liang Y., *J. Chem. Phys.* 20, 483 (2007).
6. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A., *Catalysis Today*, 77, 299 (2003).
7. Peled A., *Photo-excited processes, diagnostic and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Israel (2004).
8. Alexandrescu R., *Laser-Stimulated Processes in Metal Carbonyls for Metal-Based Film Synthesis*, *Appl. Surf. Sci.*, 106, 28 (1996).
9. Kraeutler B., Bard A. J., *Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts Photodeposition of Platinum on Powder and Other Substrates*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (13), 4317 (1978).
10. Crisafulli C., Scirè S., Giuffrida S., Ventimiglia G., *Applied Catalysis A: General*, 306, 51 (2006).
11. Einaga H., Harada M., *Langmuir*, 21, 2578 (2005).
12. Harada M., Einaga H., *Langmuir*, 22, 2371 (2006).
13. Ruiz Camacho B., Valenzuela M. A, Pola F., Miki-Yosihida M., Alonso-vante N., González-Huerta R. G., *J. New Mat. Electrhem. Systems*, 13, 183 (2010).
14. García Contreras M. A., *Electrocatalizadores a base de platino, cobalto y níquel, preparados por aleado mecánico y CVD para la reacción de reducción de oxígeno*, Tesis de doctorado, IPN (2007).
15. Choy K.L., *Progress in Materials Science* 48, 52 (2003).
16. Vogel W., Timperman L., Alonso-Vante N., *Appl. Catal. A: General* 377, 167 (2010).
17. Shim J., Lee C., Lee H., Lee J., Cairns E. J., *J. Power Sources*, 102, 172 (2001)
18. Timperman L., Feng Y. J., Vogel W., Alonso-Vante N., *Electrochimica Acta*, 55, 7558 (2010).
19. Zhu Y., Zhou T., *Applied Physics A* 92, 275 (2008).
20. Silva D.F., Geraldés A. N., Oliveira A., Pino E.S., Linardi M., Spinacé E.V., Macedo W. A.A., Ardison J.D., *Materials Science and Engineering B* 175, 261 (2010)
21. Donald E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, Editorial Reverté, México (1969).
22. Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing company, Massachusetts, U.S.A. (1956).



23. Wanger C.D., Riggs W.M. Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G. E., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, U.S.A. (1979).
24. Venezia A. M., *Catalysis Today*, 77, 359, (2003).
25. Savinova E.R., Hahn Françoise, Alonso-Vante N., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 5693 (2007).
26. Vidakovic T. Christov M., Sundmacher K., *Electrochimica Acta*, 52, 5606 (2007).
27. Antolini, E., Gonzalez E. R., *Electrochimica Acta*, 56, 1 (2010).
28. Iwasita T., Nart F.C., Lopez B., Vielstich W., *Electochim. Acta*, 37, 2361 (1992).
29. Beden B., Hahn G., Juanto S., Lamy C., Leger J.-M., *J. Electroanal. Chem*, 225, 215 (1987).



CAPITULO 3. EFECTO DEL METODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt/C EN LA RRO.

3.1 Caracterización por métodos físicos

3.1.1 Estudio cinético de la reducción foto-química de los precursores de Pt

3.1.1.1 Efecto de la potencia de la lámpara (20 y 112 W)

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores Pt/C

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido y transmisión de los catalizadores Pt/C.

3.1.3.1 SEM de los catalizadores Pt/C sintetizados por foto-depósito

3.1.3.2 TEM de los catalizadores Pt/C sintetizados por foto-depósito y CVD

3.1.4 Quimisorción de H₂

3.2 Caracterización por métodos electroquímicos

3.2.1 Voltametría Cíclica del Pt/C

3.2.2 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores de Pt/C

3.2.3 CO stripping del Pt/C preparado por foto-depósito y CVD

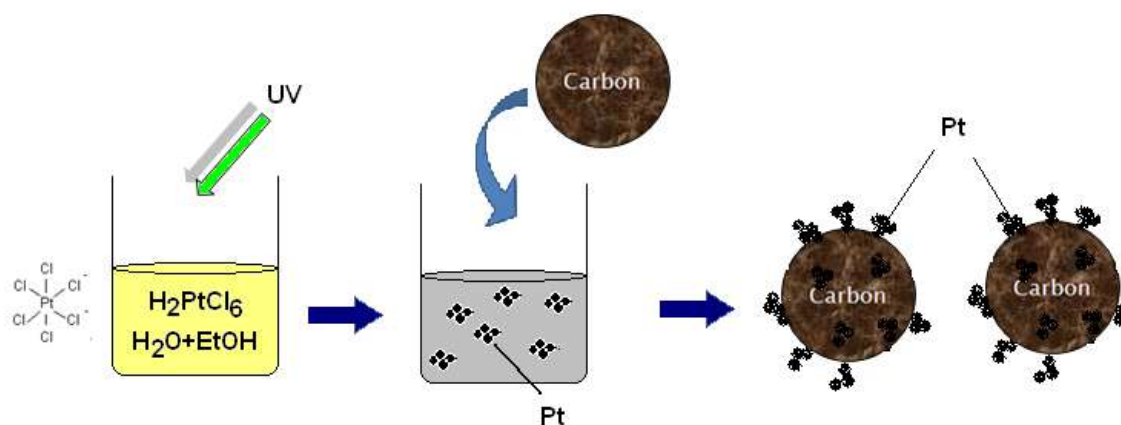
3.2.4 Área superficial activa por adsorción de hidrógeno

3.3 Referencias

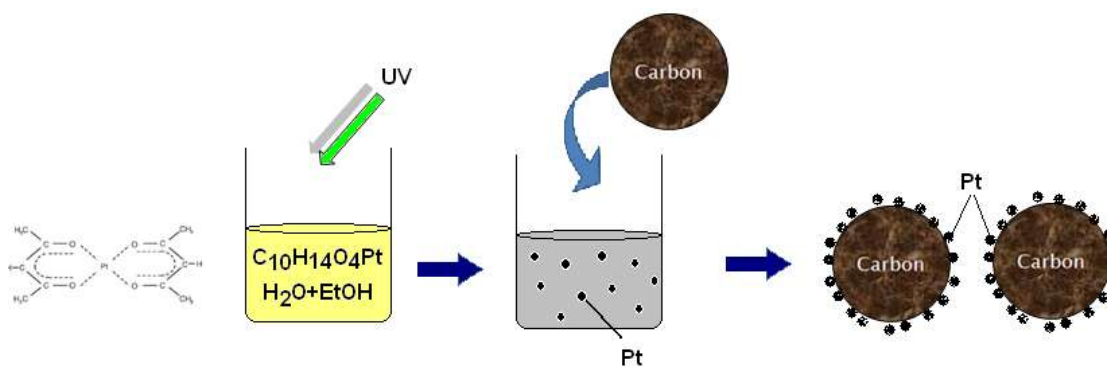
CAPITULO III

3. EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt/C EN LA RRO

1) Síntesis de Pt/C mediante reducción foto-química del H_2PtCl_6



1) Síntesis de Pt/C mediante reducción foto-química del $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$



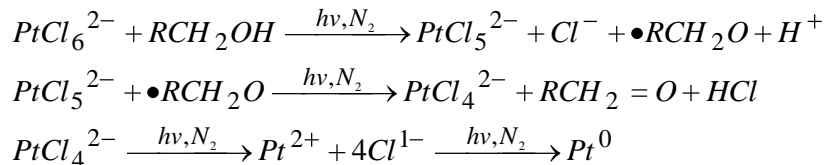
3.1 Caracterización por métodos físicos

3.1.1 Estudio cinético de la reducción foto-química de los precursores de Pt

Se realizó un estudio cinético de la reducción de dos precursores de platino (H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) vía foto-química para determinar el orden de la reacción y la constante cinética. Se utilizó una lámpara de luz negra de 265 nm y 20 W y dos diferentes concentraciones (10^{-3} y 10^{-4} M). En las Figuras 3.1(a) y



(b), se observan los espectros de absorción UV-VIS de la reducción del H_2PtCl_6 en función de la longitud de onda y de la concentración utilizada. La foto-irradiación de luz UV para el complejo $PtCl_6^{2-}$ en una solución de etanol conduce a la reducción de $Pt^{4+} \rightarrow Pt^0$ vía Pt^{2+} , de acuerdo a las siguientes ecuaciones^[1-3].



Este proceso puede ser monitoreado por absorbancia de la solución debido al cambio de coloración de la solución original: el complejo inicial de $PtCl_6^{2-}$ es amarillo, el cual al ser irradiado con una lámpara de 365nm se reduce al $PtCl_4^{2-}$, cuya coloración es anaranjada y finalmente cuando se reduce a Pt^0 cambia a color café oscuro, coloración característica del Pt^0 [4-5]. El tiempo necesario para obtener la coloración café, depende de la concentración y del precursor utilizado, así como de la intensidad de la luz y la longitud de onda de los fotones, en este trabajo se utilizó una fuente de luz negra UV-vis de 365 nm y 20 W.

En la tabla 3.1 se presentan la clasificación de los catalizadores preparados por impregnación, foto-depósito y CVD utilizando dos precursores de platino.

Tabla 3.1 Catalizadores de 10%Pt/C sintetizados por los métodos de impregnación (I) y foto-depósito químico (F), utilizando H_2PtCl_6 (AC) y $Pt(acac)_2$ (AA) como precursores de platino

Muestra	Catalizador	Método de síntesis	Fuente de platino	Diámetro (nm)	Área metálica (m^2/g metal)	% Dispersión Metálica
M1	10%Pt/C-I-AC	I	H_2PtCl_6	36.7	7.6	3.1
M2	10%Pt/C-F-AC	F	H_2PtCl_6	10.4	26.7	10.8
M3	10%Pt/C-I-AA	I	$C_{10}H_{14}O_4Pt$	30	9.15	5.3
M4	10%Pt/C-F-AA	F	$C_{10}H_{14}O_4Pt$	5.25	53.2	21.5
M5	10%Pt/C-CVD	CVD	$C_{10}H_{14}O_4Pt$	3.33	60.4	25.6

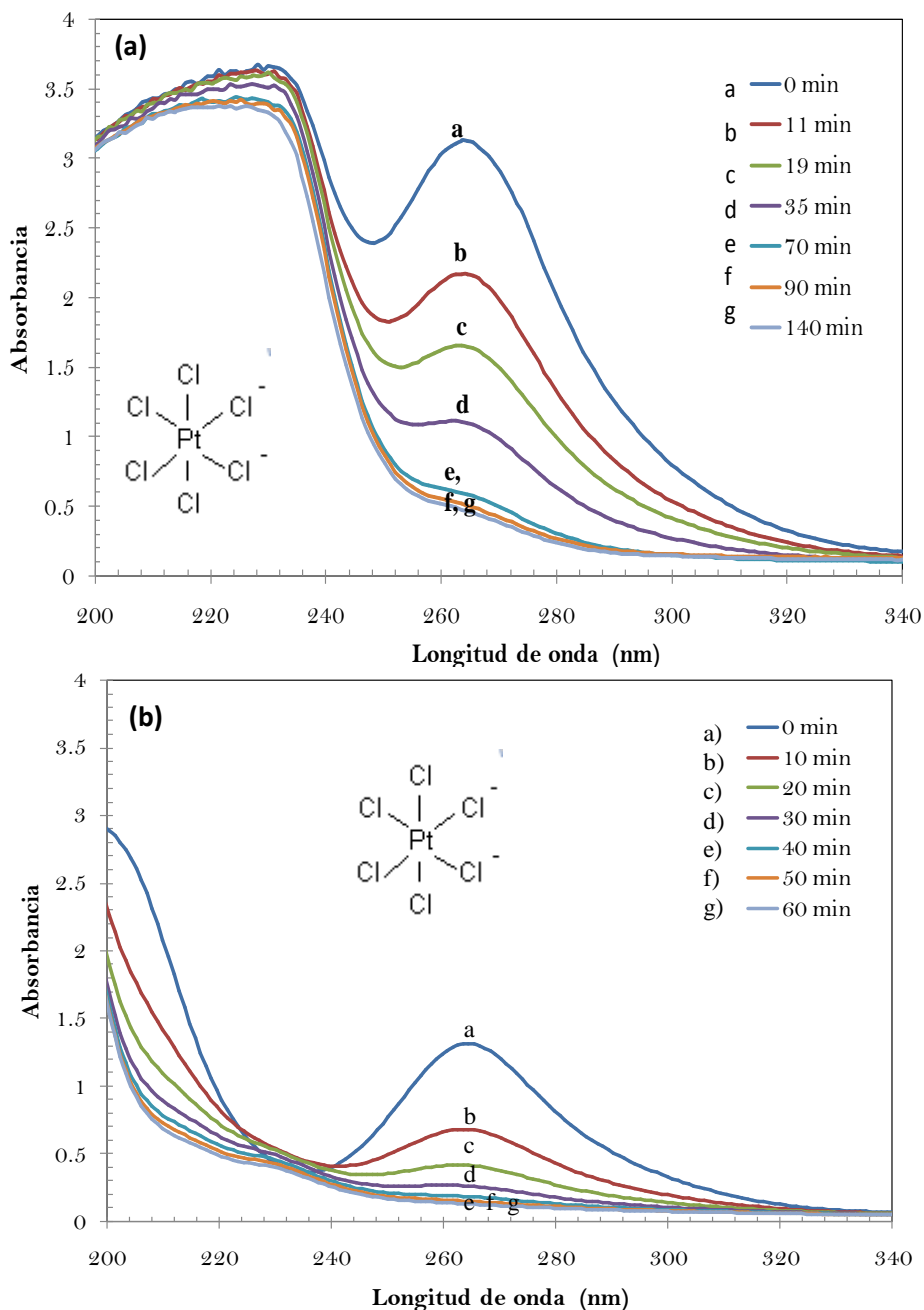


Figura 3.1 Espectros de absorción de la foto-reducción del H_2PtCl_6 en etanol absoluto a una concentración de (a) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y b) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, obtenidos al irradiar con una lámpara de luz negra de $\lambda=365\text{nm}$ y 20W a diferentes tiempos.

En la Figura 3.1(a) y (b), se observa que el espectro de absorción característico del H_2PtCl_6 en solución alcohólica antes y después de la foto-irradiación, dicho espectro presenta un máximo en 265 nm indicativo de la banda de transferencia de carga ligando-metal del complejo PtCl_4^{2-} . Esta banda está influenciada por la densidad electrónica del Cl^- alrededor del metal (Pt), y se observa que al irradiar el complejo se tiene una disminución significativa de la banda con respecto al tiempo, debido a la reducción del Pt .

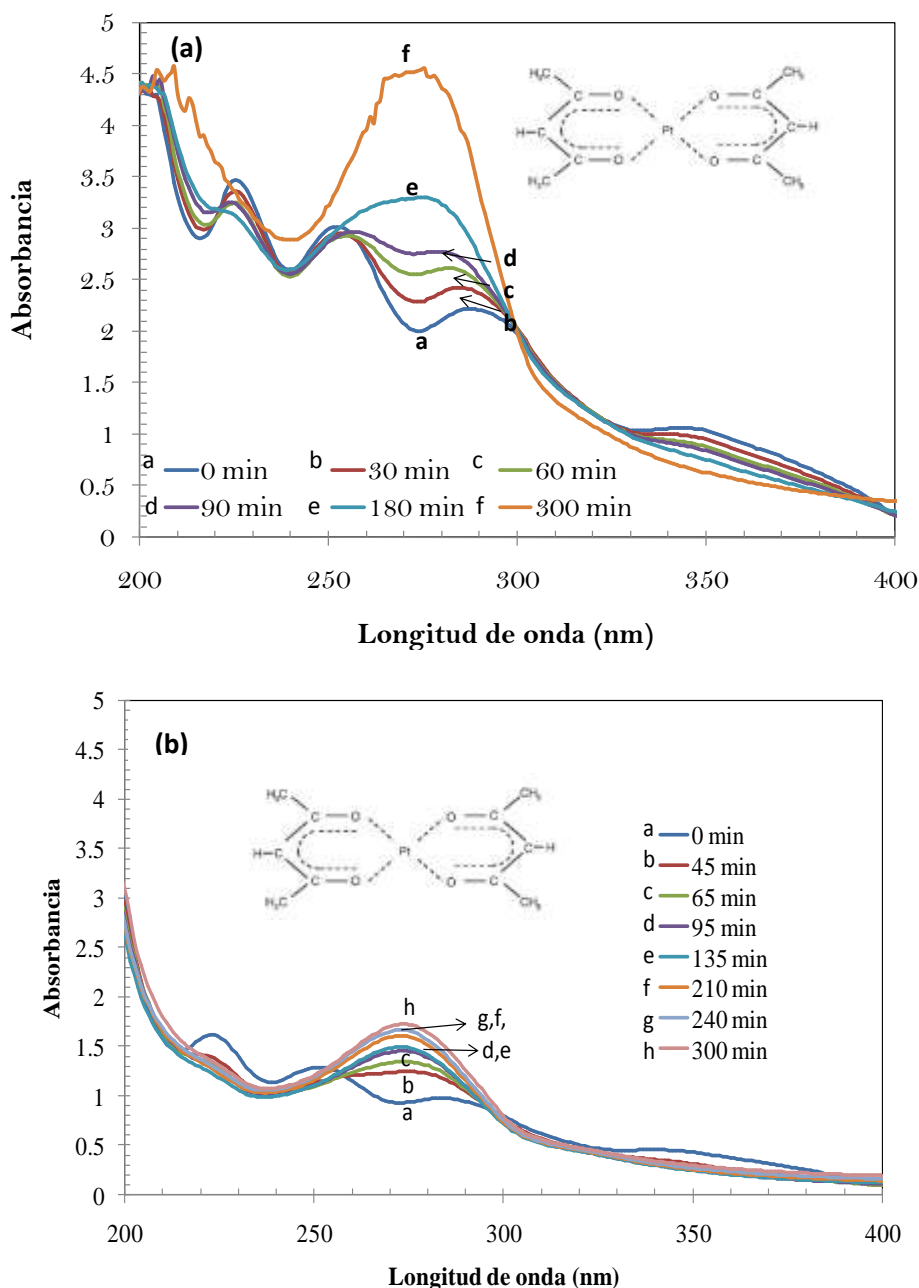


Figura 3.2. Espectros de absorción de la foto-reducción del $C_{10}H_{14}O_4Pt$ en etanol absoluto a una concentración de (a) 10^{-3} y b) 10^{-4} M, obtenidos al irradiar con una lámpara de luz negra de $\lambda=365$ nm y 20W a diferentes tiempos.

En las Figuras 3.2 (a) y (b), se muestran los espectros de absorción UV-VIS del catalizador Pt/C-F-AA, empleando $C_{10}H_{14}O_4Pt$ a diferente concentración 10^{-3} y 10^{-4} M, respectivamente. El espectro electrónico de absorción del complejo $C_{10}H_{14}O_4Pt$ en etanol anhidro produce un espectro de cuatro distintas bandas a 225, 250, 290 y 435 nm. Al irradiar la solución alcohólica a una longitud de onda de 365nm, provoca la desaparición de las cuatro distintas bandas de absorción, y la aparición de una nueva banda alrededor de 274 nm, dicha banda máxima se origina debido a que durante la reacción fotoquímica, ocurre un rompimiento del enlace de un acetil-acetonato con el Pt^{2+} , es decir a la liberación de un acetil-acetonato. En realidad, una solución pura de acetil-acetonato en etanol muestra

una sola banda de absorción a 274 nm de acuerdo con la transición $\pi-\pi^*$ (HOMO-LUMO), es decir es una banda de absorción característica del grupo acetil-acetonado^[1].

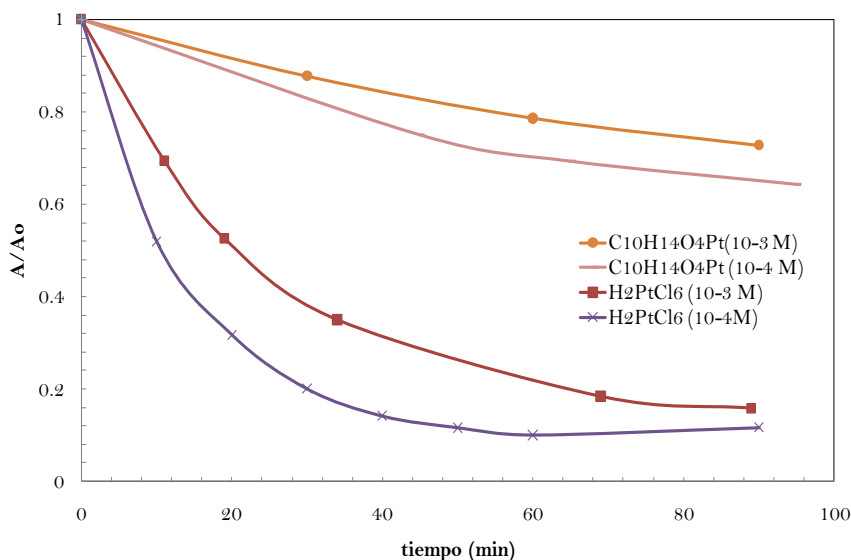


Figura 3.3 Absorbancia normalizada del H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ (10^{-3} y 10^{-4} M) en función del tiempo de irradiación.

A partir de los espectros de absorción de las Figuras 3.1 y 3.2, se realizó la determinación de la constante cinética (k , min^{-1}) siguiendo la banda de absorción localizada a $\lambda=264$ nm para el H_2PtCl_6 y $\lambda=274$ nm para el $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$. En la Figura 3.3, se muestra el gráfico de la absorbancia normalizada (A/A_0) respecto al tiempo de irradiación del H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ (10^{-3} y 10^{-4} M). Se observa que la pendiente de descomposición de H_2PtCl_6 (10^{-3} y 10^{-4} M) es lineal desde un tiempo $t=0$ hasta 60 minutos y posteriormente no se observan cambios en la absorbancia. Por el contrario, la pendiente de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ también es lineal, pero más pequeña, y no se observa una estabilización, es decir, se requiere de tiempos largos para lograr la descomposición total del acetil-acetonato de platino. De estos resultados, se infiere que al utilizar luz negra de 365 nm (λ max), se logra una mayor descomposición fotoquímica del H_2PtCl_6 con respecto al $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$.

Una forma cuantitativa de conocer la diferencia en reactividad de los precursores de platino consiste en ajustar los resultados experimentales a una cinética de primer orden: $\ln A/A_0 = kt$, lo cual es válido para concentraciones bajas. En la Figura 3.4, se muestran los resultados del ajuste cinético con las dos fuentes del platino (H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) a una misma concentración de 0.5×10^{-3} M. Así mismo, se muestra el efecto de disminuir la concentración de 10^{-3} a 10^{-4} M del H_2PtCl_6 . Se encontró una

constante cinética ($k = 0.110 \text{ min}^{-1}$) de un orden de magnitud mayor a una concentración de 10^{-4} M , respecto a la constante cinética obtenida a 10^{-3} M ($k = 0.019 \text{ min}^{-1}$). Lo mismo se observó para el $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ a 10^{-4} M se obtuvo una constante cinética $k = 0.005 \text{ min}^{-1}$, mientras que para una concentración mayor 10^{-3} M se encontró una $k = 0.001 \text{ min}^{-1}$. Del estudio de la velocidad de foto-reducción de los precursores de Pt, se observó que a una misma concentración 10^{-4} M , la constante cinética del H_2PtCl_6 ($k = 0.110 \text{ min}^{-1}$) es mayor respecto a $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ ($k = 0.005 \text{ min}^{-1}$).

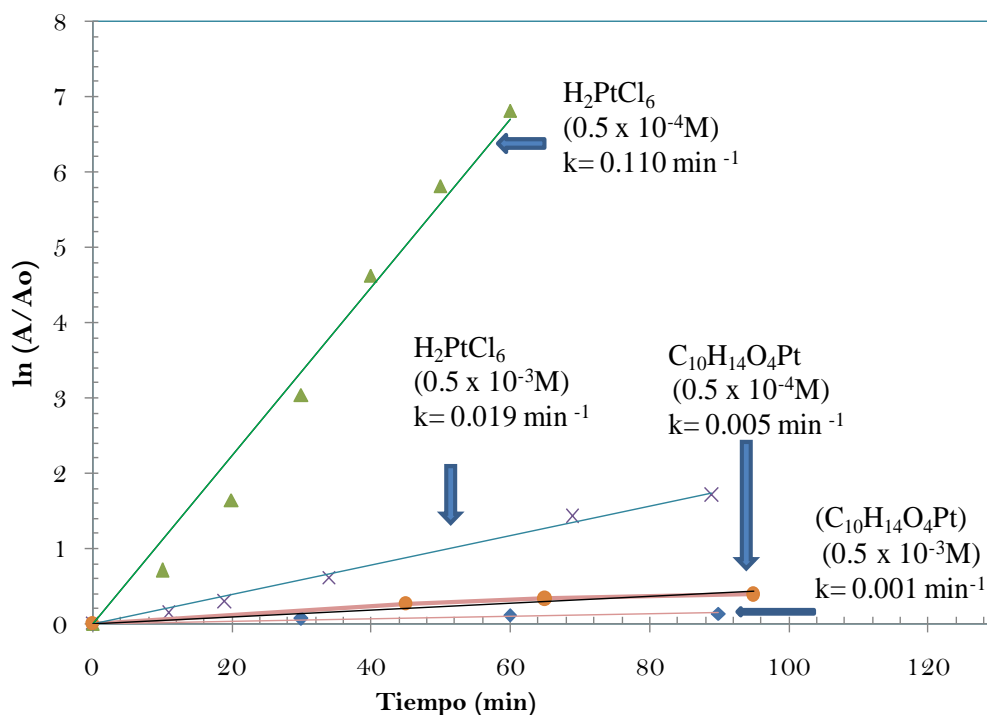


Figura 3.4 Ajuste cinético de orden 1 de la foto-reducción del H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ a diferente concentración (10^{-3} y 10^{-4} M) para la determinación de la constante cinética, k (min^{-1}).

3.1.1. Efecto de la potencia de la lámpara (20 y 112 W)

En la Figura 3.5 (a) y (b), se muestran los espectros de absorción UV-vis de la foto-reducción del $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ ($\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^0$) al irradiar con lámparas de diferente potencia 20 y 112 W, respectivamente. Se siguió la banda a 274 nm para efectuar el estudio cinético, como se puede observar se tiene un incremento en la banda de absorción con respecto al tiempo. En la Figura 3.5 (c) se presenta el gráfico de A/A_0 respecto al tiempo, se observa el efecto de la potencia de la lámpara sobre la velocidad de reducción del $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ ($\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^0$), a mayor potencia (112W) se logra la mayor descomposición foto-química del $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$. Las pendientes de descomposición obtenidas con ambas potencias, son lineales desde un tiempo $t=0$ hasta 60 min y posteriormente no se observan cambios significativos en

la absorbancia. La conversión obtenida con la lámpara de 112 W, al irradiar la solución alcohólica de $C_{10}H_{14}O_4Pt$ durante 60 minutos fue de 50%, mientras que con la de 20 W solo se logra un 30%. Una forma cuantitativa de conocer el efecto de la potencia de la lámpara es ajustando los resultados experimentales a una cinética de primer orden: $\ln A/A_0 = kt$, lo cual es válido para concentraciones bajas. En la Figura 3.5 (d) se muestran los resultados del ajuste cinético con los dos sistemas (20 y 112W). La constante cinética (k) obtenida fue de $k= 0.011 \text{ min}^{-1}$ al utilizar una potencia de 112 W, mientras que con la lámpara de 20W se obtuvo una $k=0.006 \text{ min}^{-1}$.

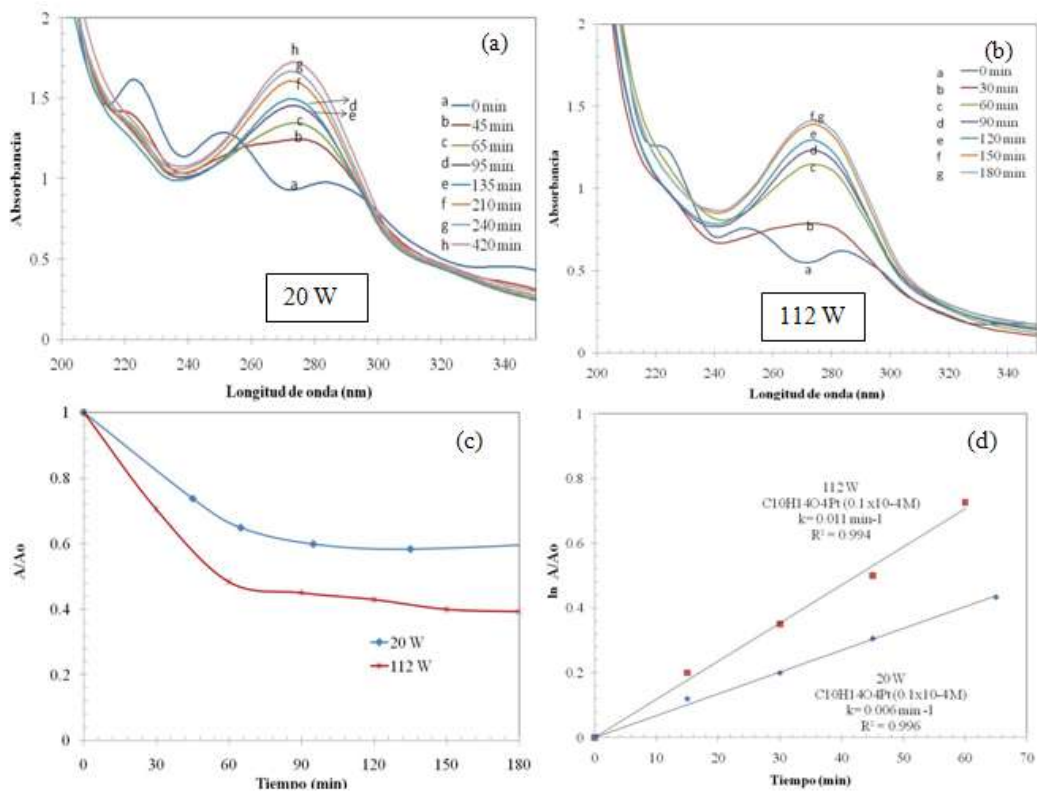


Figura 3.5 Efecto de la potencia de la lámpara de luz UV-vis, sobre la velocidad de reducción del $C_{10}H_{14}O_4Pt$.

A partir de los resultados del estudio cinético de reducción de los precursores de platino con diferentes potencias, se prosiguió a continuar el estudio de nuevos catalizadores utilizando foto-depósito con la potencia de 112W y $C_{10}H_{14}O_4Pt$ como precursor de platino.

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores Pt/C

En la figura 3.6 se presentan los resultados de DRX de los catalizadores de 10% Pt/C sintetizados y del soporte utilizado (carbón Vulcan). Se observa que el carbón Vulcan es un material amorfo. Los difractogramas obtenidos evidencian la presencia de los planos (hkl) (111) y (200) característicos del Pt (cúbico) alrededor de los 39.8° y 46.2° ; se observa que esta posición varía en función del precursor metálico y del método de síntesis empleados.

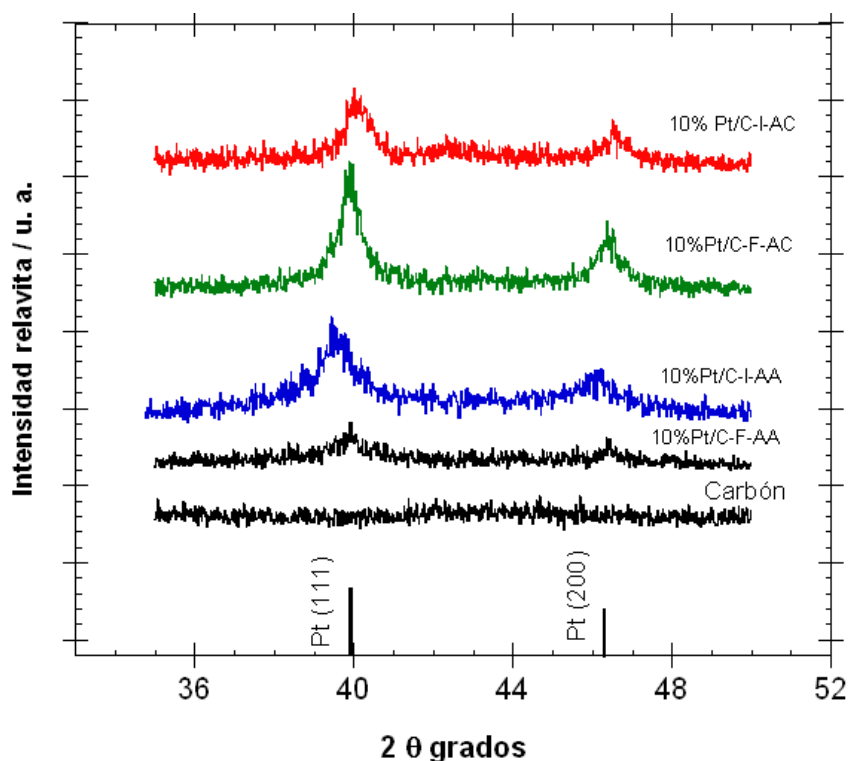


Figura 3.6 Patrones de Difracción de Rayos X de catalizadores de 10%Pt/C preparados por impregnación y fotodepósito.

Al utilizar H_2PtCl_6 , Pt/C-F-AC, el pico aparece más definido, mientras que con el $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$, Pt/F-AA, se observa sólo una débil señal en la posición esperada. Esta diferencia de intensidades se atribuye al tamaño de partícula aún cuando el ancho a la mitad del pico también depende de la cristalinidad y de la cantidad de material; mientras mayor sea su tamaño los picos son más definidos, siendo el caso contrario cuando las partículas son menores a los 100 nm, lo que ocasiona el ensanchamiento de éste. Es posible que el H_2PtCl_6 precursor favorece el tamaño del cristalito de Pt por encima de lo que se obtiene con el $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$, debido a que su formación es dos veces más rápida. Por otra parte, existe un efecto en el tamaño de las partículas según el método de síntesis utilizado, ya que con el mismo precursor de platino, (H_2PtCl_6), la definición de los picos es mejor con el método fotoquímico en comparación al obtenido por impregnación.

En la Figura 3.7 se muestra el patrón de DRX del catalizador 10%Pt/C-CVD preparado por depósito químico en fase vapor (CVD). El difractograma del Pt/C-CVD (M5) se obtuvo en un rango más amplio de 30 a 90 2θ grados. Se observan tres fases cristalográficas del Pt: Pt(111), Pt(220) y Pt(311), en las posiciones esperadas de acuerdo a la base de datos JCPDS^[6].

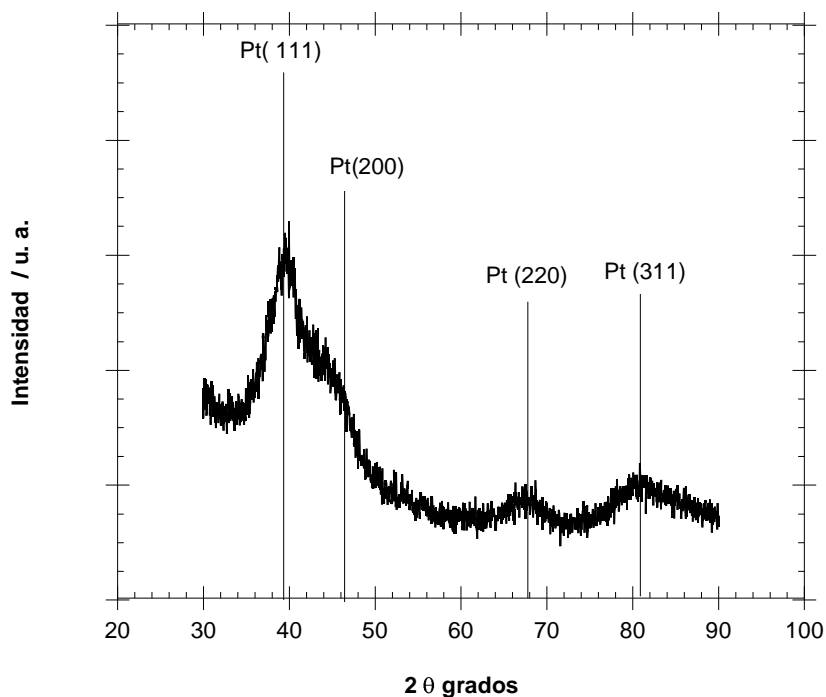


Figura 3.7 Patrones de Difracción de Rayos X del catalizador de 10%Pt/C-CVD preparados por depósito químico en fase vapor.

3.1.3 Microscopia electrónica de barrido y transmisión de los catalizadores Pt-C

3.1.3.1 SEM de los catalizadores Pt/C sintetizados por foto-depósito

En la figura 3.8 se muestran las imágenes de SEM y los resultados de EDS de la síntesis fotoquímica de los catalizadores de 10%Pt/C-F-AC y 10%Pt/C-F-AA (M2 y M4). La morfología de los catalizadores corresponde a aglomerados de partículas de platino con dimensiones de tamaño de 50 a 100 nm. Los resultados de EDS, indican que los catalizadores (M2) y (M4) presentan una cantidad promedio de platino de 4.1 and 3.7 wt. % Pt.

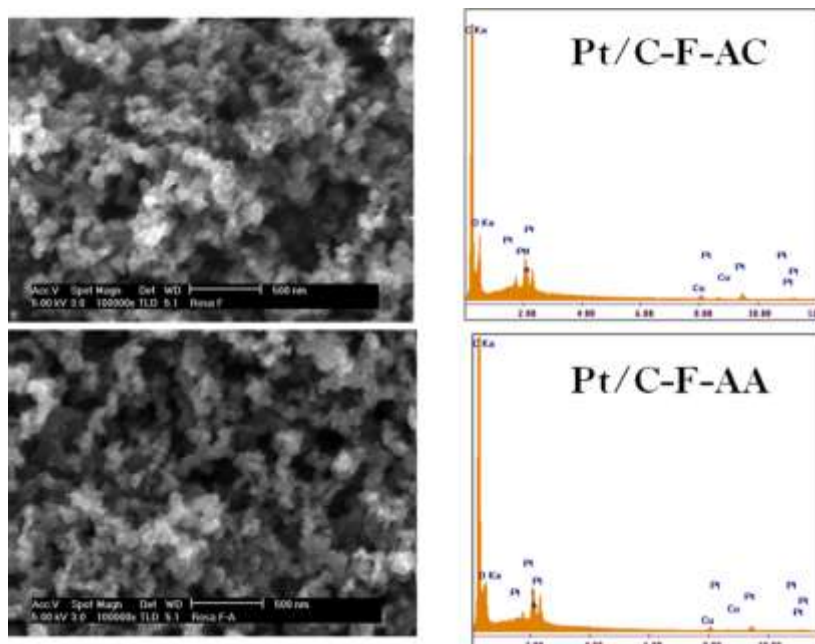


Figura 3.8 Imágenes de SEM y EDS de los catalizadores (a)10%Pt/C-F-AC y (b)10%Pt/C-F-AA

3.1.3.2 TEM de los catalizadores Pt/C sintetizados por foto-depósito y CVD

La figura 3.9 muestra las micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores sintetizados por el método de fotodepósito químico 10%Pt/C-F-AC (M3) y 10%Pt/C-F-AA (M4). En las imágenes se observa que la morfología de las partículas de platino es globular. Las imágenes superiores, corresponde al catalizador 10%Pt/C-F-AC (M3), se puede ver que el tamaño de las partículas varía entre 1-20 nm y su dispersión no es homogénea en toda la superficie del carbón. Las micrografías inferiores corresponden al catalizador 10%Pt/C-F-AA (M4), se observa que el tamaño de las partículas de platino es más pequeño entre 2-4 nm, con una dispersión más uniforme de las partículas de platino en el soporte. En lo que respecta al carbón Vulcan, es cuasi-esférico con diámetros entre 30-60 nm.

En la Figura 3.10 se muestra la distribución del tamaño de las partículas de los catalizadores (a)10%Pt/C-F-AC y (b)10%Pt/C-F-AA obtenidas mediante el escaneo de las micrografías de TEM. Se encontró que el 90% del total de partículas del catalizador de Pt/C-F-AC tiene un tamaño de partícula de 2-10 nm, mientras que el catalizador Pt/C-F-AA presenta un tamaño de partícula más pequeño entre 2-6 nm, teniendo este último una distribución más estrecha. El tamaño promedio calculado de las partículas de Pt es de 9.8 nm para aquellas preparadas con H_2PtCl_6 y 5.2 nm con $C_{10}H_{14}O_4Pt$. Esto coincide con lo obtenido por DRX, donde se observaron los efectos de la velocidad de reacción en el incremento de tamaño de partícula debido al tipo de precursor empleado.

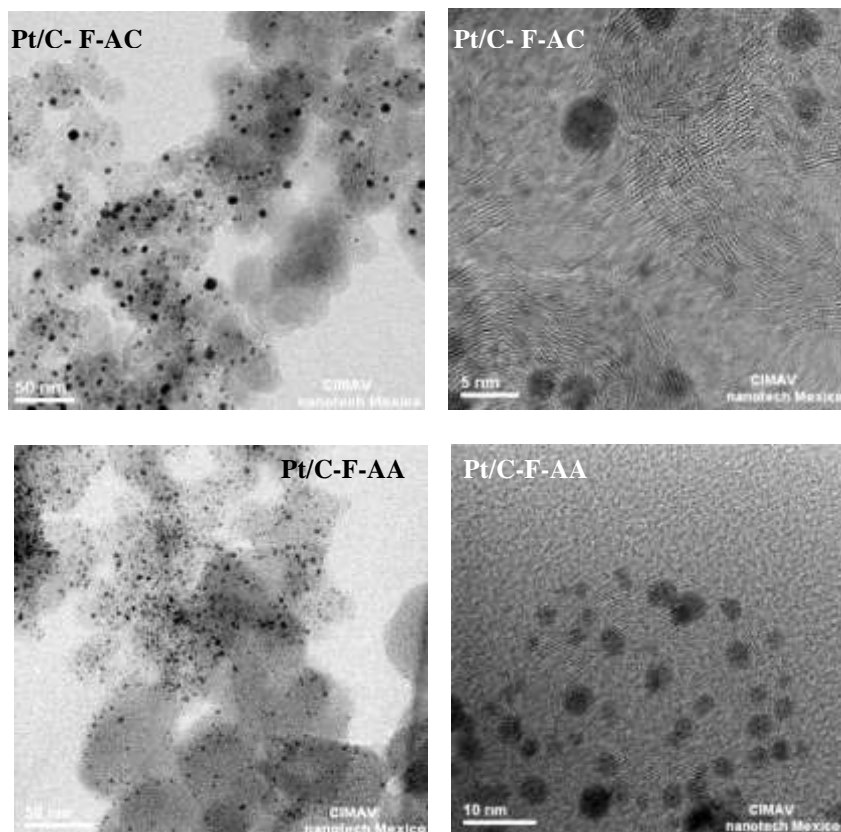


Figura 3.9 Imágenes de TEM de los catalizadores 10%Pt/C-F-AC y 10%Pt/C-F-AA sintetizados por el método de fotodépósito H_2PtCl_6 y $C_{10}H_{14}O_4Pt$ como precursores.

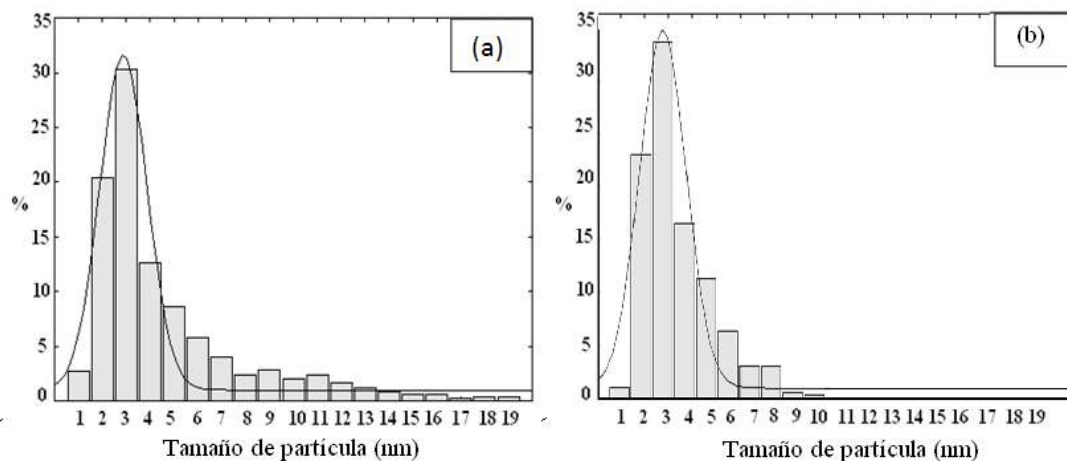


Figura 3.10 Distribución del tamaño de partículas de los catalizadores 10%Pt/C-F-AC y 10%Pt/C-F-AA sintetizados por el método de foto deposición en fase líquida utilizando H_2PtCl_6 (a) y $C_{10}H_{14}O_4Pt$ (b), respectivamente.

En la Figura 3.11 se muestran las imágenes de TEM y la distribución del tamaño de partícula del catalizador 10%Pt/C-CVD (M5), preparado por el método de depósito químico en fase vapor. Se observa que el tamaño de partícula esta entre 2-5 nm. La distribución de las partículas de Pt sobre el

carbón es mayor al utilizar el método de depósito químico en fase vapor, comparado con el de impregnación y foto-depósito.

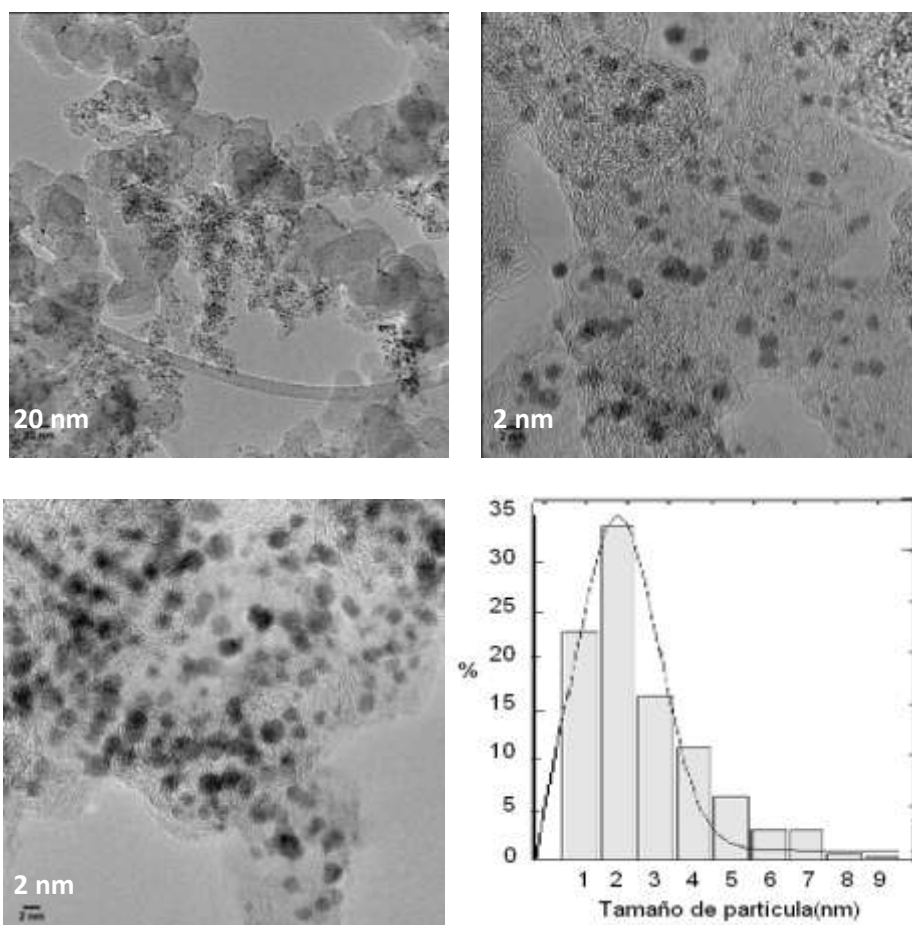


Figura 3.11 Imágenes TEM del catalizador 10%Pt/C-CVD sintetizado por el método depósito químico en fase vapor y distribución del tamaño de partícula

3.1.4 Quimisorción de H_2

En la tabla 3.1 se indican los resultados de diámetro promedio de partícula, área metálica, y dispersión metálica obtenidos de la prueba de quimisorción de 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 y CVD, siendo menor cuando se utiliza $C_{10}H_{14}O_4Pt$ 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.

3.2 Caracterización por métodos electroquímicos

3.2.1 Voltametría Cíclica del Pt/C

La figura 3.12 presenta las curvas de voltametría cíclica de activación, a 100 mV s^{-1} desde un potencial de 0 a 1.6 (ENH)/V para los catalizadores de 10%Pt/C que se obtuvieron por distintos métodos de síntesis (impregnación y foto-depósito) y utilizando los diferentes precursores. Los voltamogramas indican el comportamiento característico del platino, mostrando que las mejores respuestas son los compuestos que se sintetizaron utilizando como precursor al $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$. Al comparar ambos métodos de preparación utilizando el mismo precursor, se observa que el mejor método de síntesis fue el de foto-depósito. Los voltamogramas de los compuestos de Pt/C-I-AC (M1) y Pt/C-F-AC (M2), 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.

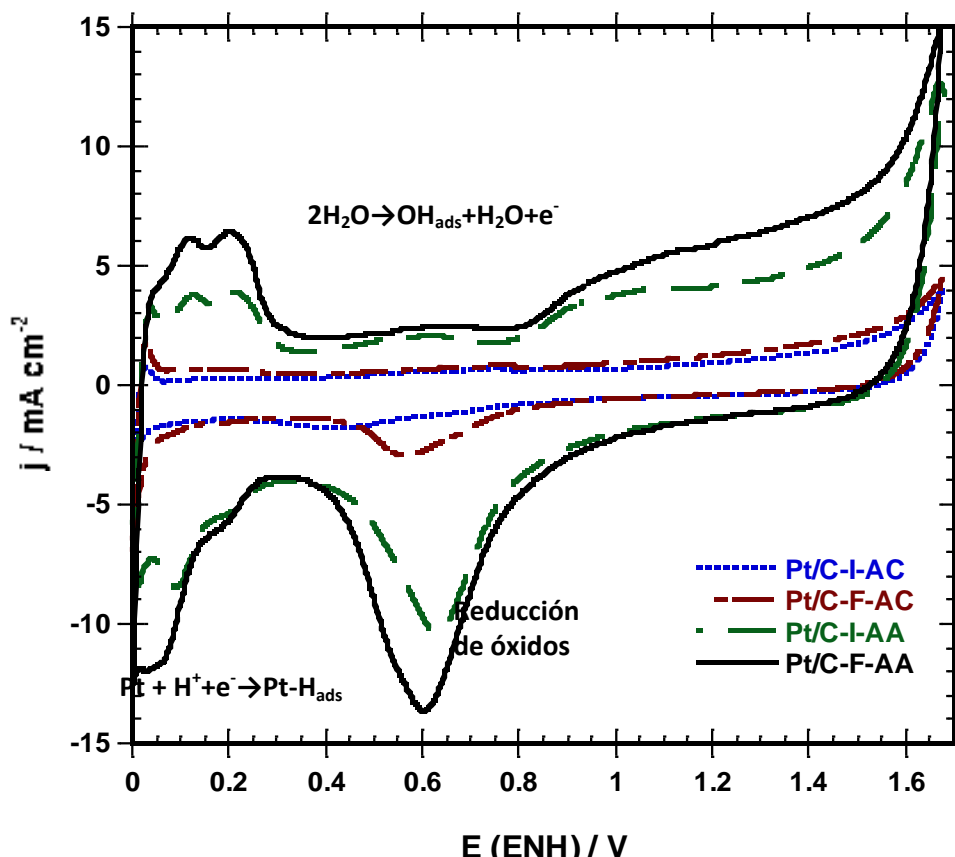


Figura 3.12 Voltamogramas cíclicos de los compuestos de a) 10%Pt/C utilizando impregnación y foto-depósito en fase líquida como técnicas de síntesis y H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ como precursores. El electrolito fue H_2SO_4 0.5 M a 100 mV s^{-1} a 25°C

Se utilizó un rango de potencial de 0.0-1.6 V (ENH), sin embargo a un potencial de 1.6 V (ENH) el carbón se corroe y las partículas de platino tienden a aglomerarse, es por ello que los siguientes estudios se realizaron en el potencial de 0.0-1.2 V (ENH).

En la Figura 3.13-(a), se observan los voltamogramas cíclicos de los materiales 10%Pt/C-CVD (M5) preparado depósito químico en fase vapor y se midió nuevamente el 10%Pt/C-F-AA (M4) a un potencial de 0-1.2 (ENH)/V, ambos materiales fueron preparados con acetil-acetonato de platino variando el método de preparación (foto-depósito y CVD). Se observa que el 10%Pt/C-F-AA (M4) presenta una respuesta más favorable para la reducción de óxidos, comparado con el material 10%Pt/C preparado por depósito en fase vapor. Así mismo, se observa que la densidad de corriente observada en el pico de reducción de óxidos, esta en función del potencial aplicado (Figura 3.13-(b)).

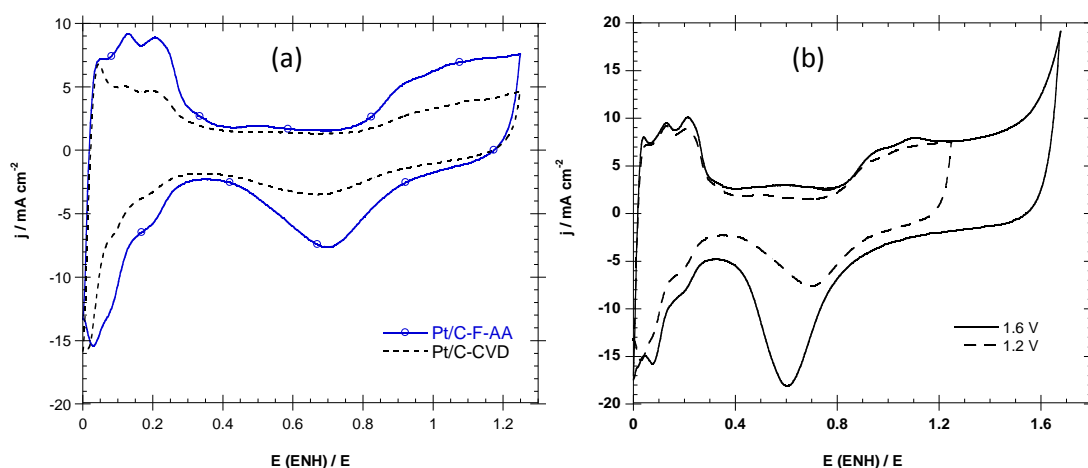


Figura 3.13 (a) Voltamogramas cíclicos de los compuestos de 10%Pt/C-F-AA y 10%Pt/C-CVD preparado por depósito químico en fase vapor. (b) Voltamograma cíclico del Pt/C-F-AA evaluado a diferente potencial electroquímico. El electrolito fue H_2SO_4 0.5 M a 100 mV s^{-1} a 25°C

En la Figura 3.14, se muestran las curvas de polarización de los catalizadores de (a) 10%Pt/C-F-AC y (b) 10%Pt/C-F-AA sintetizados por foto-depósito químico con los precursores H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$. En ambas figuras se pueden apreciar tres zonas, una a bajos potenciales, 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, ω . A altos potenciales, 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, se observa una mayor densidad de corriente cuando se utiliza $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ como precursor de Pt.

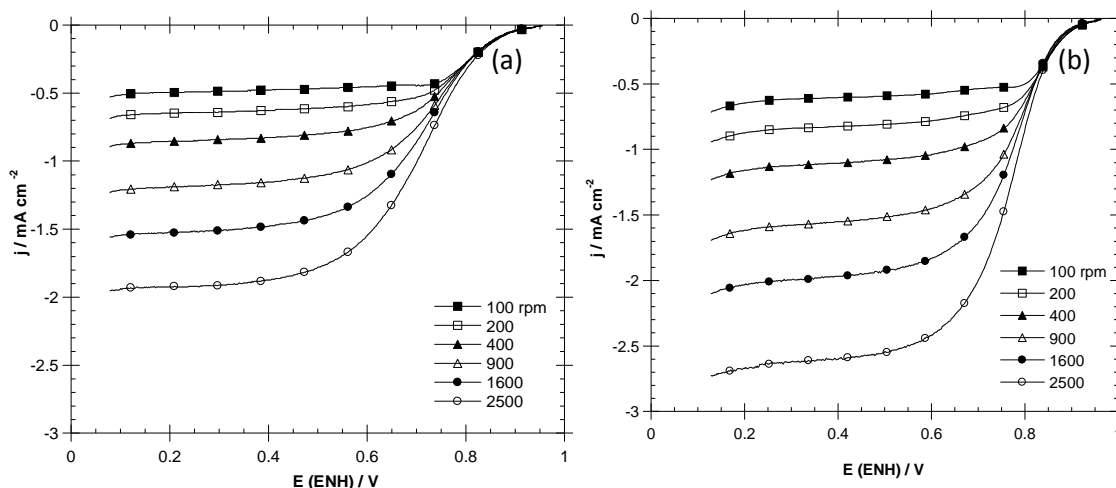


Figura 3.14 Voltametría lineal de los compuestos sintetizados por foto-depósito químico: a) 10%Pt/C-F-AC, b) 10%Pt/C-F-AA, preparados con H_2Cl_6Pt y $C_{10}H_{14}O_4Pt$. En H_2SO_4 0.5 M a 5 mV s^{-1} .

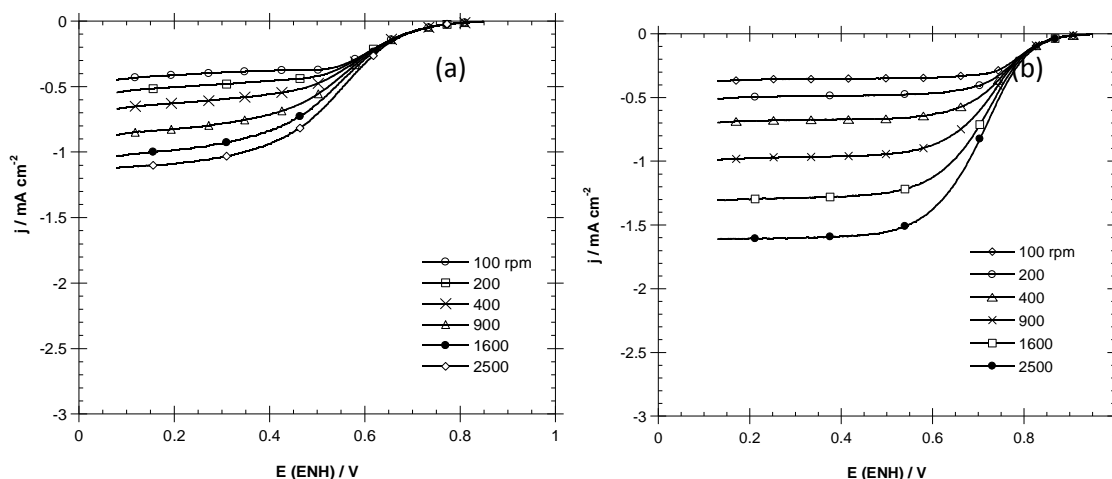


Figura 3.15 Voltametría lineal de los compuestos sintetizados por el método de impregnación: a) 10%Pt/C-I-AC, b) 10%Pt/C-I-AA, preparados con H_2PtCl_6 y $C_{10}H_{14}O_4Pt$. En H_2SO_4 0.5 M a 5 mV s^{-1} .

En la Figura 3.15 se muestran las curvas de polarización para los compuestos de (a) 10%Pt/C-I-AC y (b) 10%Pt/C-I-AA sintetizados por el método de impregnación con H_2PtCl_6 y $C_{10}H_{14}O_4Pt$ como precursores de platino. Se observa que al utilizar el H_2PtCl_6 , se obtiene una zona de difusión menos definida y 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 generando que la meseta de difusión este inclinada y definida en un rango de potencial menor. Sin embargo, cuando se utiliza el $C_{10}H_{14}O_4Pt$, las tres zonas de trabajo descritas anteriormente se definen claramente, así mismo se observa una mayor densidad de corriente cuando se utiliza $C_{10}H_{14}O_4Pt$ como precursor de Pt.

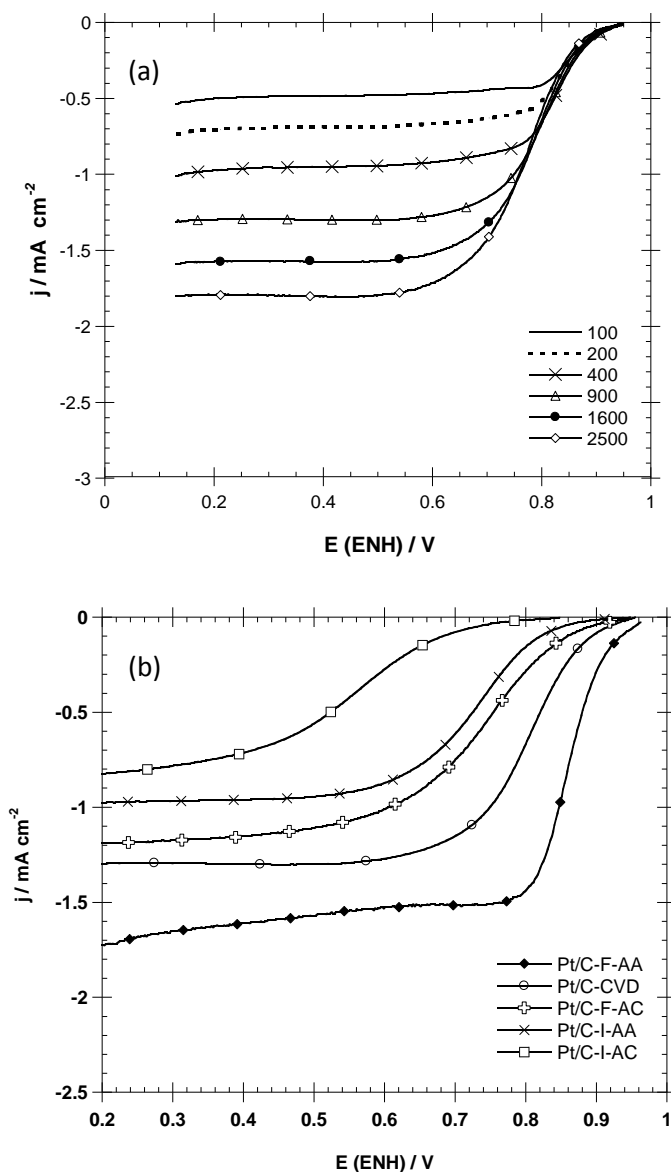


Figura 3.16 a) Voltametría lineal del catalizador 10%Pt/C-CVD preparados con C₁₀H₁₄O₄Pt. b) RRO a 900 rpm sobre los diferentes catalizadores preparados de 10%Pt/C. En H₂SO₄ 0.5 M a 25°C y 5mVs⁻¹.

En la Figura 3.16 (a) se muestran las curvas de polarización del 10%Pt/C-CVD preparado con C₁₀H₁₄O₄Pt. Se observa una respuesta similar a los catalizadores preparados por el método de foto-depósito químico. Sin embargo, se observa que la densidad de corriente en el catalizador de 10%Pt/C-CVD es menor comparado con el 10%Pt/C-F-AA. Es importante realizar un estudio de caracterización (EDS, absorción atómica, etc.) para determinar la cantidad real de Pt presente en las muestras. Los resultados de voltametría lineal de las figuras 3.14-3.16, indican que hay menor cantidad de Pt en las muestras preparadas por impregnación y CVD, respecto a las preparadas por foto-depósito. En la figura 3.16-(b), se compara la respuesta de voltametría lineal a 900 rpm de los catalizadores preparados de Pt/C, se observa que el Pt-C-F-AA es el material que presenta mejor respuesta electroquímica para la RRO mostrando el mayor potencial a circuito abierto y mayor densidad de



corriente, seguido del material Pt-C-CVD, ambos materiales preparados con $C_{10}H_{14}O_4Pt$, es por ello que los siguientes estudios se realizador utilizando estos dos métodos de preparación (foto-depósito y CVD) y $C_{10}H_{14}O_4Pt$.

La densidad de corriente total, j , mostrada en las figuras 3.14- 3.16, 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 limite, 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 al 5% w en 60 μ l de alcohol), ecuación 3.1.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} + \frac{i}{j_f} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (3.1)$$

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 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 v es la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [7].

En la Figura 3.17, se observa una relación semi-logarítmica para cada compuesto en H_2SO_4 0.5 M saturado de O_2 , denominadas pendientes de Tafel, las cuales 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 las figuras 3.14-3.16 utilizando la siguiente ecuación:

$$j_k = \frac{j j_L}{j_L - j} \quad (3.2)$$

En la tabla 3.2 se indica un resumen de los parámetros cinéticos (b , α y j_0) calculados para los catalizadores de platino. Los compuestos que se sintetizaron utilizando como precursor H_2PtCl_6 (Pt/C-I-AC y Pt/C-F-AC) muestran una pendiente de Tafel alrededor de -120 mV dec^{-1} , pero los compuesto sintetizados a partir del $C_{10}H_{14}O_4Pt$ (Pt/C-I-AA yPt/C-F-AA) presentan una pendiente de Tafel menor, alrededor de 70 mV dec^{-1} , además de un desplazamiento de la pendiente hacia potenciales más positivos, lo que indica que los compuesto sintetizados a partir del $C_{10}H_{14}O_4Pt$ tienen una mejor dispersión y el oxígeno presenta una mejor difusión entre los centros activos, siendo estos resultados consistentes con lo que se observo en las voltametrías lineales y resultados de microscopía.

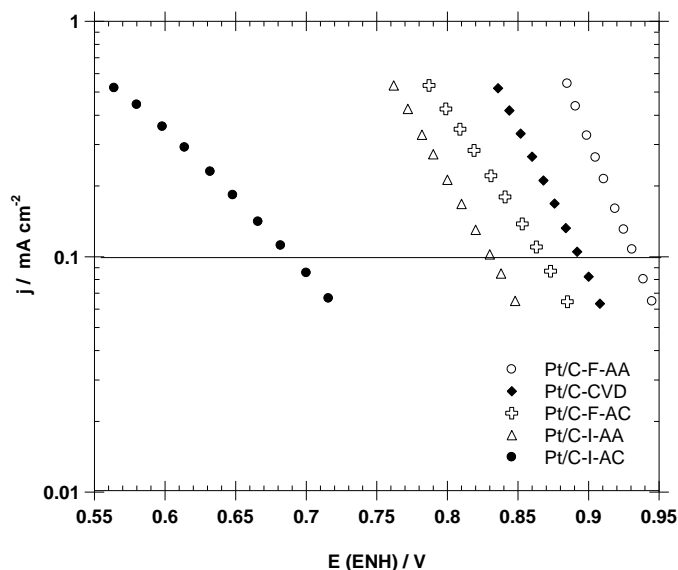


Figura 3.17 Pendientes de Tafel para compuestos de Pt/C sintetizados por impregnación, foto-depósito y CVD utilizando H_2PtCl_6 y $C_{10}H_{14}O_4Pt$ como precursores.

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos de los catalizadores 10%Pt/C preparados por impregnación, foto-depósito y CVD.

Electrocatalizador	E_{ca} (ENH) / V	-b / mV dec ⁻¹	α	j_0 / mA cm ⁻²	Potencial / V $j = 0.1$ mA cm ⁻²
10%Pt/C-I-AC	0.83	127	0.46	6.62×10^{-6}	0.69
10%Pt/C-F-AC	0.95	118	0.49	9.69×10^{-5}	0.86
10%Pt/C-I-AA	0.96	74	0.79	4.20×10^{-6}	0.90
10%Pt/C-F-AA	0.96	73	0.79	5.04×10^{-6}	0.91
10%Pt/C-CVD	0.95	79	0.75	5.68×10^{-6}	0.89

3.2.3 CO stripping del Pt/C preparado por foto-depósito y CVD

En la Figura 3.18 se muestran los resultados de voltametría cíclica de la oxidación del CO sobre los catalizadores (a) Pt/C-CVD y (b) Pt/C-F-AA. El área superficial electroquímicamente activa (EAS_{CO}) de ambos catalizadores se determinó mediante la sustracción del segundo ciclo de voltametría cíclica, respecto al primer ciclo. El área determinada, corresponde a la oxidación de una monocapa de CO adsorbida (Q_{CO}), la cual se utilizó para determinar el EAS_{CO} de acuerdo a la ecuación 3.3 (Tabla 3.3):

$$EAS_{CO} = \frac{Q_{CO}}{0.420 \text{ mC cm}^{-2}} \quad (3.3)$$

Donde Q_{CO} es la carga de CO en mC determinada del área bajo la curva del pico de oxidación del CO, 0.420 mC cm^{-2} corresponde a una monocapa de CO adsorbida [9].

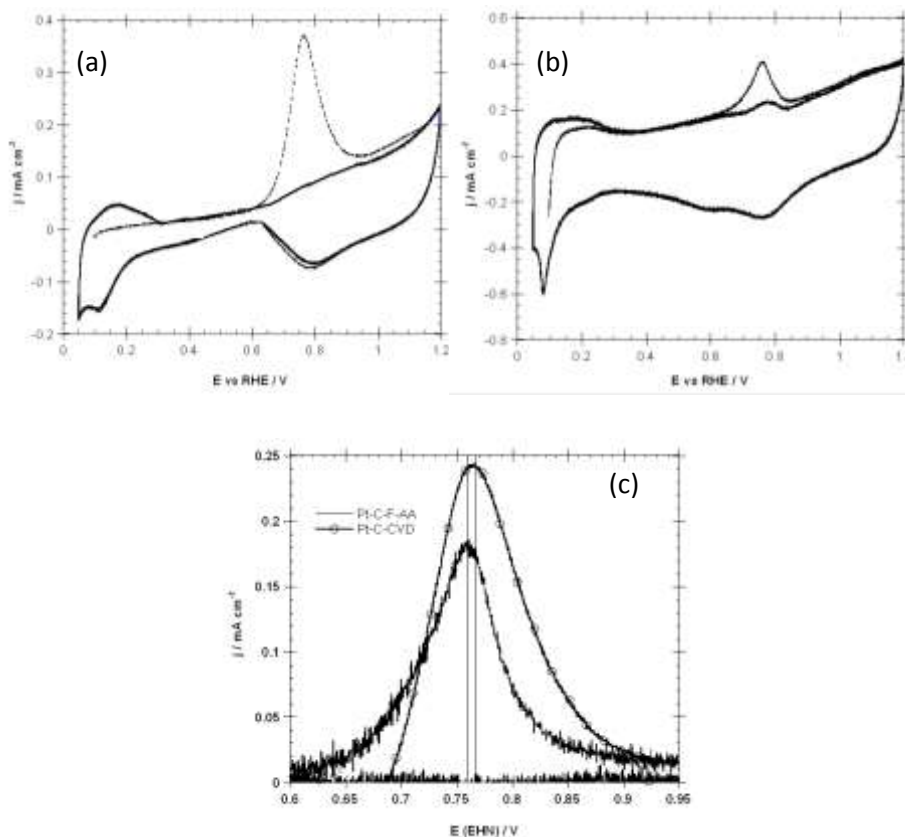


Figura 3.18 Voltametría cíclica de la oxidación de CO sobre (a) 10%Pt/C-CVD y (b) 10%Pt/C-F-AA. (c) comparación de los picos de oxidación de CO en H_2SO_4 0.5 M a 25°C y 5 mVs^{-1} .

En la tabla 3.3 se muestra el área electroquímicamente activa (EAS_{CO}) obtenida de la ecuación 3.3 para el Pt/C-CVD y Pt/C-F-AA (0.168 y 0.213 cm^2). El potencial del máximo de la curva de oxidación para ambos catalizadores Pt/C-CVD y Pt/C-F-AA, es prácticamente el mismo, 0.66 V (ENH) . La posición máxima del pico del CO stripping depende principalmente de la composición del material. La comparación de ambas curvas de oxidación de CO, se muestra en la gráfica 3.18 (c).

Tabla 3.3 Área superficial activa de los catalizadores de 10%Pt/C-F-AA y 10%Pt/C-CVD determinada por CO stripping (CO) y voltametría cíclica (H_{upd}).

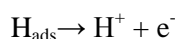
Electrocatalizador	Carga Q_{CO} (mC)	Área activa CO (cm^2)	Carga $Q_{H_{upd}}$ (mC)	Área Activa H_{upd} (cm^2)
10%Pt/C-F-AA	0.019	0.168	0.036	0.187
10%Pt/C-CVD	0.025	0.213	0.035	0.171

3.2.4 Área superficial activa por adsorción de hidrógeno (H_{upd})

El área superficial electroquímicamente activa (H_{upd}) de los catalizadores de Pt/C-CVD y Pt/C-F-AA se determinó mediante voltametría cíclica a través de la curva de corriente-potencial de la adsorción-desorción de una monocapa de hidrógeno. Utilizando la Figura 3.19, se realizó la integración de la corriente anódica, es decir el área bajo la curva de la desorción de hidrógeno entre 0.05 y 0.3 V (ENH), eliminando el área de la doble capa (área sombreada), se determinó el H_{upd} mediante la siguiente ecuación:

$$H_{upd} = \frac{1}{\nu} \int_{0.05}^{0.3} (j - j_{dl}) dE \quad (3.4)$$

donde ν es la velocidad de barrido (0.05 Vs^{-1}), j es la corriente, j_{dl} es la corriente asociada a la carga de la doble capa y dE es el cambio de potencial (0.05-0.3 V(ENH)). Teóricamente, el valor de la carga eléctrica utilizada para una monocapa de hidrógeno adsorbida es $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [10-11]. La carga necesaria para remover un átomo de hidrógeno es 1, de acuerdo a la siguiente reacción:



De acuerdo a los datos de la tabla 3.3, comparando el área electroquímica activa determinada bajo la curva de oxidación de CO respecto el área calculada por adsorción-desorción de hidrógeno, se observa que son similares de la misma magnitud, es decir ambas moléculas pueden ser utilizadas, para determinar el área activa de los catalizadores de platino.

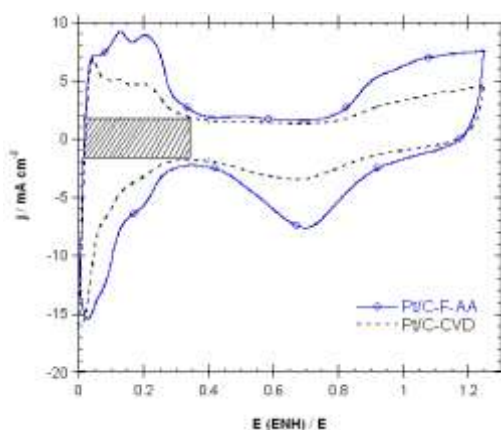


Figura 3.19 Voltametría cíclica de los electrocatalizadores 10%Pt/C-F-AA y 10%Pt/C-CVD obtenida en H_2SO_4 0.5 M, 25°C y 50 mVs^{-1} .

Para concluir, el efecto del método de síntesis utilizado (impregnación, foto-químico y CVD) así como el efecto del precursor utilizado (H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) influyen directamente en la actividad



electroquímica de los catalizadores de Pt/C en la RRO. La naturaleza de los precursores tiene una influencia directa en la cinética de reducción foto-química, y por lo tanto en el tamaño de partícula y dispersión en el carbón Vulcan. El método foto-químico y CVD, permiten obtener partículas de platino más pequeño y con mayor distribución comparado con el método de impregnación. Sin embargo, la mayor actividad electroquímica para la RRO, es mayor utilizando el método foto-químico [8].



3.3 Referencias

1. Crisafulli C., Scirè S., Giuffrida S., Ventimiglia G., *Applied Catalysis A: General*, 306, 51 (2006).
2. Einaga H., Harada M., *Langmuir*, 21, 2578 (2005).
3. Harada M., Einaga H., *Langmuir*, 22, 2371 (2006).
4. Yonglan Luo, *Materials Letters*, 62, 3758 (2008).
5. Chia-Shiang L., Maksudur K., Shawn L., *J. Colloid Interface Sci.* 299, 678 (2006).
6. Williams D. B., Carter C. B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, N.Y. (1999)
7. Bard A. J., *Electrochemical methods-Fundamentals and Applications*, cap. 9, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc (2000).
8. Ruiz Camacho B., Valenzuela M.A., Pola F., Miki-Yoshida M., Alonso-Vante N., González-Huerta R. G., *J. New Mat. Electrohem. Syst.*13, 183 (2010).
9. Vidakovic T. Christov M., Sundmacher K., *Electrochimica Acta*, 52, 5606 (2007).
10. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2 Electrocatalysis. John Wiley & Sons Inc (2003).
11. Doña Rodríguez J.M., Herrera Melián J. A. , Pérez Peña J., *J. of Chemical Education*, 77, 1194 (2000)



CAPITULO 4. EFECTO DEL CONTENIDO DE TiO₂ EN LA RRO

4.1 Catalizadores 10%Pt-TiO₂, 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por foto-depósito químico

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Pt-TiO₂ y Pt-TiO₂-C preparados por foto-depósito químico.

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión de los catalizadores Pt-TiO₂-C sintetizados por foto-depósito químico.

4.1.3 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-TiO₂-C preparados por foto-depósito químico.

4.1.4 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-TiO₂-C preparados por foto-depósito químico.

4.2 Catalizadores 10%Pt-TiO₂, 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por CVD

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Pt-TiO₂ y Pt-TiO₂-C preparados por CVD.

4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de los catalizadores Pt-TiO₂-C sintetizados por CVD.

4.2.3 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-TiO₂-C preparados por CVD.

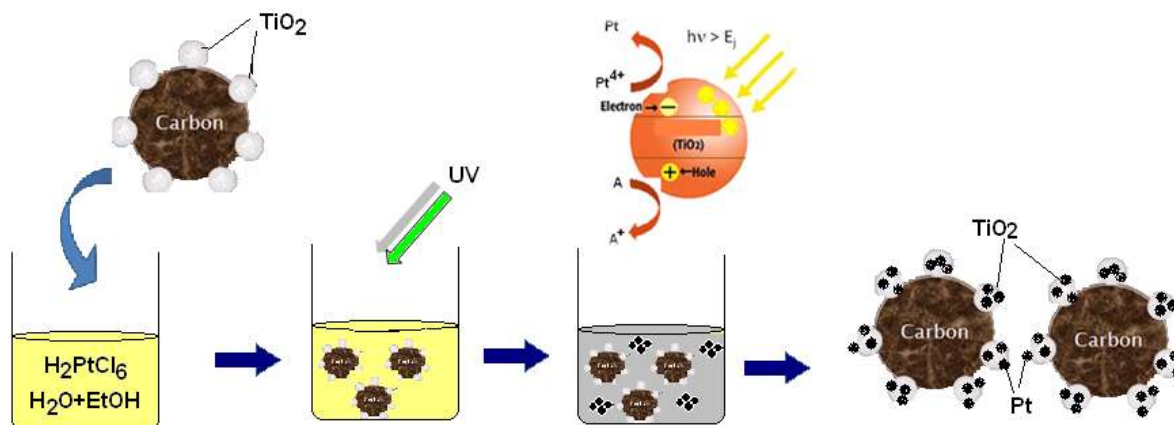
4.2.4 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por CVD.

4.3 Pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por foto-depósito y CVD.

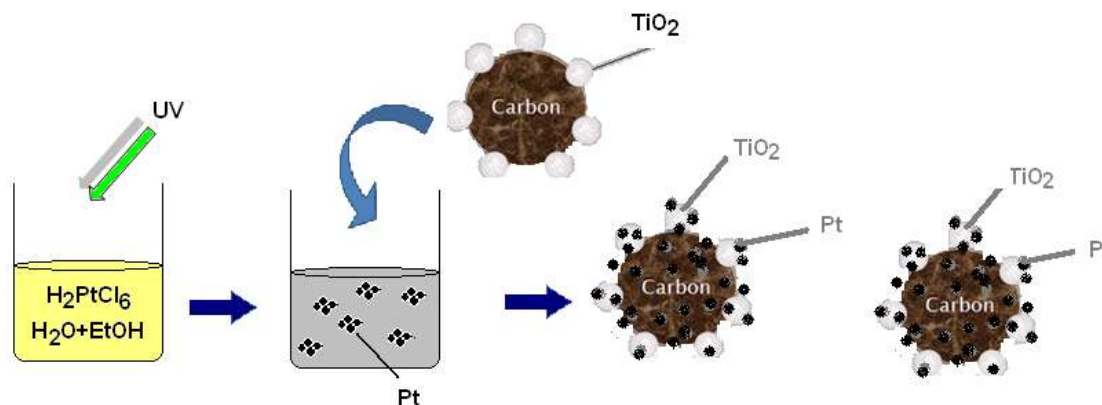
CAPITULO IV

4. EFECTO DEL CONTENIDO DE TiO_2 EN LA RRO.

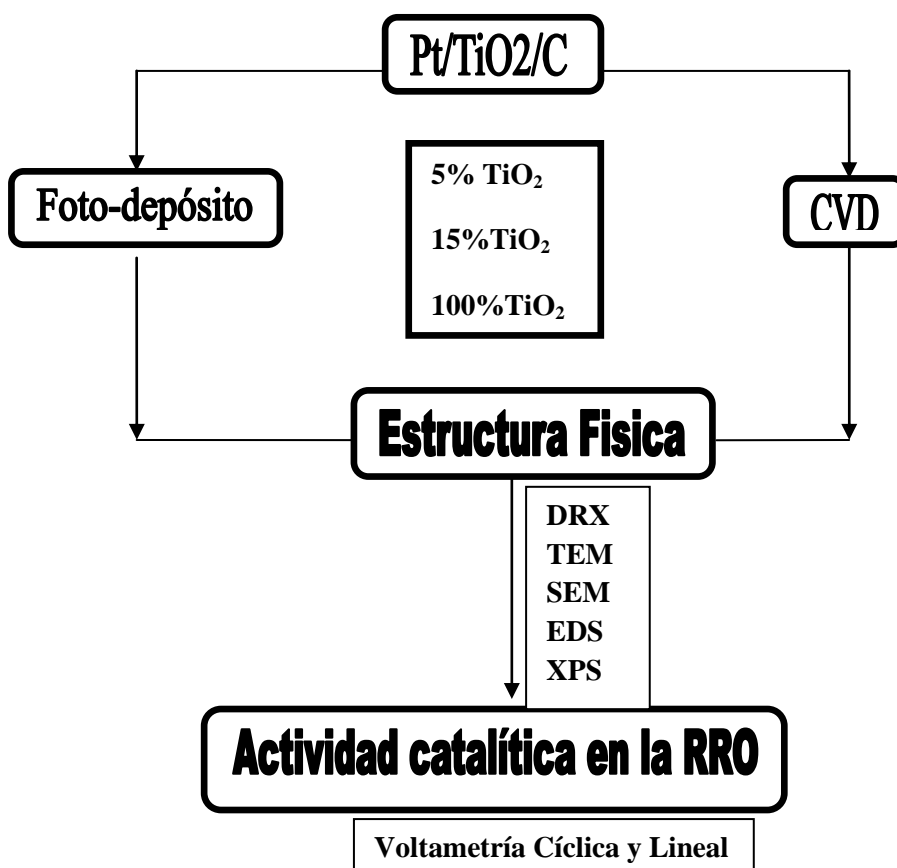
(1) Síntesis de electrocatalizadores de Pt- TiO_2 -C mediante **fotocatálisis**:



(2) Síntesis de electrocatalizadores de Pt- TiO_2 -C mediante **fotólisis**:



Se prepararon diferentes catalizadores de Pt/ TiO_2 /C variando el contenido de oxido y utilizando dos métodos de síntesis (Foto-depósito y CVD) con el objetivo de analizar el efecto del contenido como el tipo de síntesis, en las propiedades estructurales y de actividad catalítica para la RRO.



Esquema 4.1 Diagrama de análisis de resultados de los catalizadores de Pt/TiO₂/C con diferente contenido de óxido.

4.1 Catalizadores 10%Pt-TiO₂, 10%Pt-5%TiO₂-C y 10%Pt-15%TiO₂-C preparados por foto-depósito químico.

Los catalizadores de Pt/TiO₂/C preparados por foto-depósito químico con diferente contenido de óxido (5, 15 y 100% TiO₂) se describen en la tabla 4.1, de acuerdo a la potencia utilizada con las fuentes de irradiación (20, 112 y 259 W) y a la ruta de síntesis del sustrato TiO₂/C (A Y B). En la Ruta A, se lleva a cabo la hidrólisis del isopropóxido de titanio y posteriormente se adiciona el carbón Vulcan para formar el compuesto TiO₂-C-A, mientras que el Ruta B, la hidrólisis se lleva a cabo directamente sobre el carbón (TiO₂-C-B).

Tabla 4.1 Electrocatalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂/C preparados vía foto-química variando la potencia de lámpara de 20,112 y 259W.

Catalizador	% oxido en sustrato	Potencia de la lámpara, W	Síntesis del TiO ₂ /C *
10%Pt-TiO ₂ -112-A	100	112	Ruta B
10%Pt-15%TiO ₂ -C-112-A	15	112	Ruta A
10%Pt-15%TiO ₂ -C-112-B	15	112	Ruta B
10%Pt-15%TiO ₂ -C-20-B	15	20	Ruta A
10%Pt-5%TiO ₂ -C-259-B	5	259	Ruta B

*La ruta de síntesis del sustrato (A y B) se explica con más detalle en el capítulo II.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂/C preparados por foto-depósito químico.

En la Figura 4.1, se presentan los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados (1)10%Pt-15%TiO₂-C-112-A, (2)10%Pt-TiO₂-112-A, (3)10%Pt-15%TiO₂-C-112-B y (4) 10%Pt-5%TiO₂-20-B en el rango de $2\theta = 20-60^\circ$ a una velocidad de 2° min^{-1} . Se observa inicialmente que en los cuatro materiales sintetizado aparece un primer pico alrededor de $2\theta = 39.8^\circ$ que corresponde al plano cristalográfico del Pt (111), el cual se define mejor en el material (4) sintetizado con la lámpara de 20W, lo que significa un mayor tamaño de cristal respecto a los materiales sintetizados usando una potencial 112W. Por otro lado, se observa que los catalizadores (1) y (2), donde el TiO₂ se sintetizó por la ruta A, es decir donde se realiza primero la hidrólisis y posteriormente se adiciona el carbón, la estructura cristalina de estos materiales es mayor comparada con la que presentan los materiales (3) y (4), donde el TiO₂ se sintetizó por la ruta B. En el catalizador (2) Pt/TiO₂ se definen mejor los picos asociados a los planos cristalográficos de TiO₂ en su fase anatasa (101), (112), (200) y (211) alrededor de $2\theta = 25.3^\circ, 38.6^\circ, 48.1^\circ$ y 55.1° .

En la Figura 4.2, se presentan los resultados de DRX del catalizador (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B con el menor contenido de TiO₂, se observan cinco picos alrededor de $2\theta = 39.76^\circ, 46.24^\circ, 67.45^\circ, 81.28^\circ$ y 85.71° los cuales corresponden a las posiciones de los planos cristalográficos del Pt (111), (200), (220), (311) y (222). Cabe destacar que en el material (2) 10%Pt-15%TiO₂-C-112-B, también se observan los mismos picos pero con una menor definición.

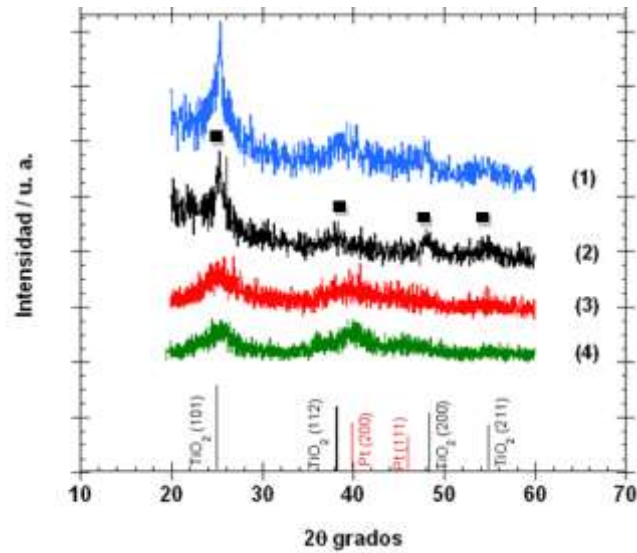


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores (1)10%Pt-15%TiO₂-C-112-A, (2)10%Pt-TiO₂-112-A, (3)10%Pt-15%TiO₂-C-112-B y (4) 10%Pt-5%TiO₂-20-B.

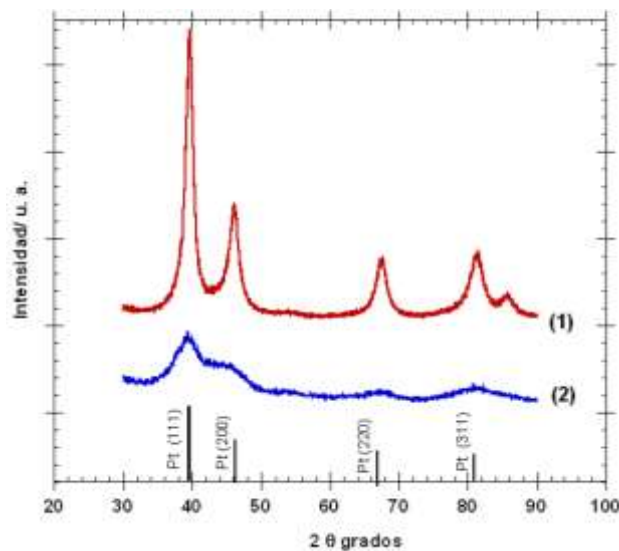


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos-X de los (1)10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (2)10%Pt-15%TiO₂-C-112-B, caracterizados de 30 a 90 2θ grados con una velocidad de 0.2 grados min⁻¹.

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión de los catalizadores Pt-TiO₂C sintetizados por foto-depósito químico.

En la Figura 4.3-a se observa una imagen de SEM del catalizador 10%Pt-15%TiO₂-C-20-B, preparado con la lámpara de 20W y la ruta de hidrólisis A, donde se puede apreciar una morfología uniforme formada por material de tamaño nanométrico a una magnificación de 20kX. En la Figura 4.3-b, se

muestra una imagen de campo claro de TEM, donde se observa que las nanopartículas de Pt se encuentran distribuidas homogéneamente sobre el sustrato TiO_2/C .

Se encontró que la mayoría de las nanopartículas tienen un tamaño promedio menor a 10 nm y la morfología de las partículas consiste básicamente de esferas irregulares. Para determinar la composición elemental de la muestra 10%Pt/15% TiO_2/C -20-B, y confirmar la presencia de TiO_2 , se realizaron varios análisis puntuales de espectroscopía dispersa de energía (EDS) en diferentes regiones de la muestra. En la figura 4.3-c, se presenta uno de los espectros EDS obtenidos, donde se encontró un 9.2% wt. Pt, 10% wt. Ti, 7.8% wt. O y 73% wt. C.

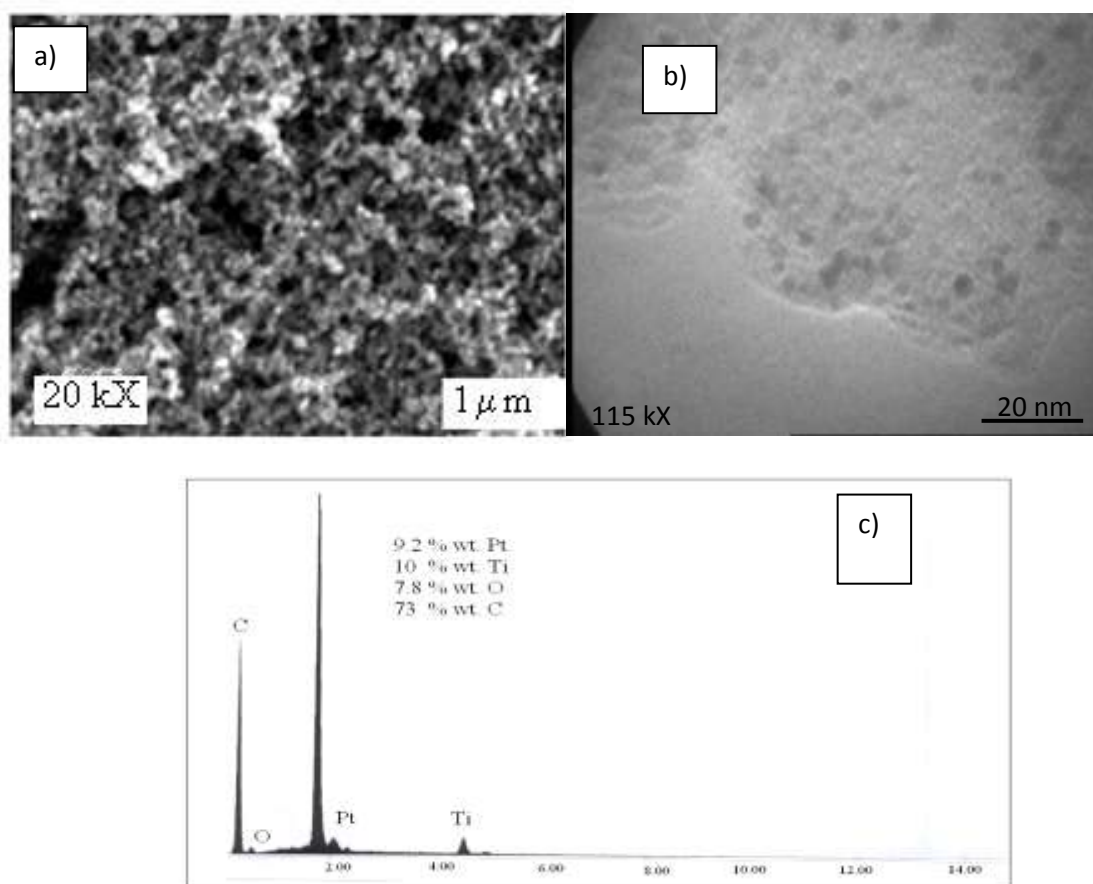


Figura 4.3 a) Imagen de SEM, b) imagen de TEM y c) análisis EDS del catalizador 10%Pt/15% TiO_2/C -20-B.

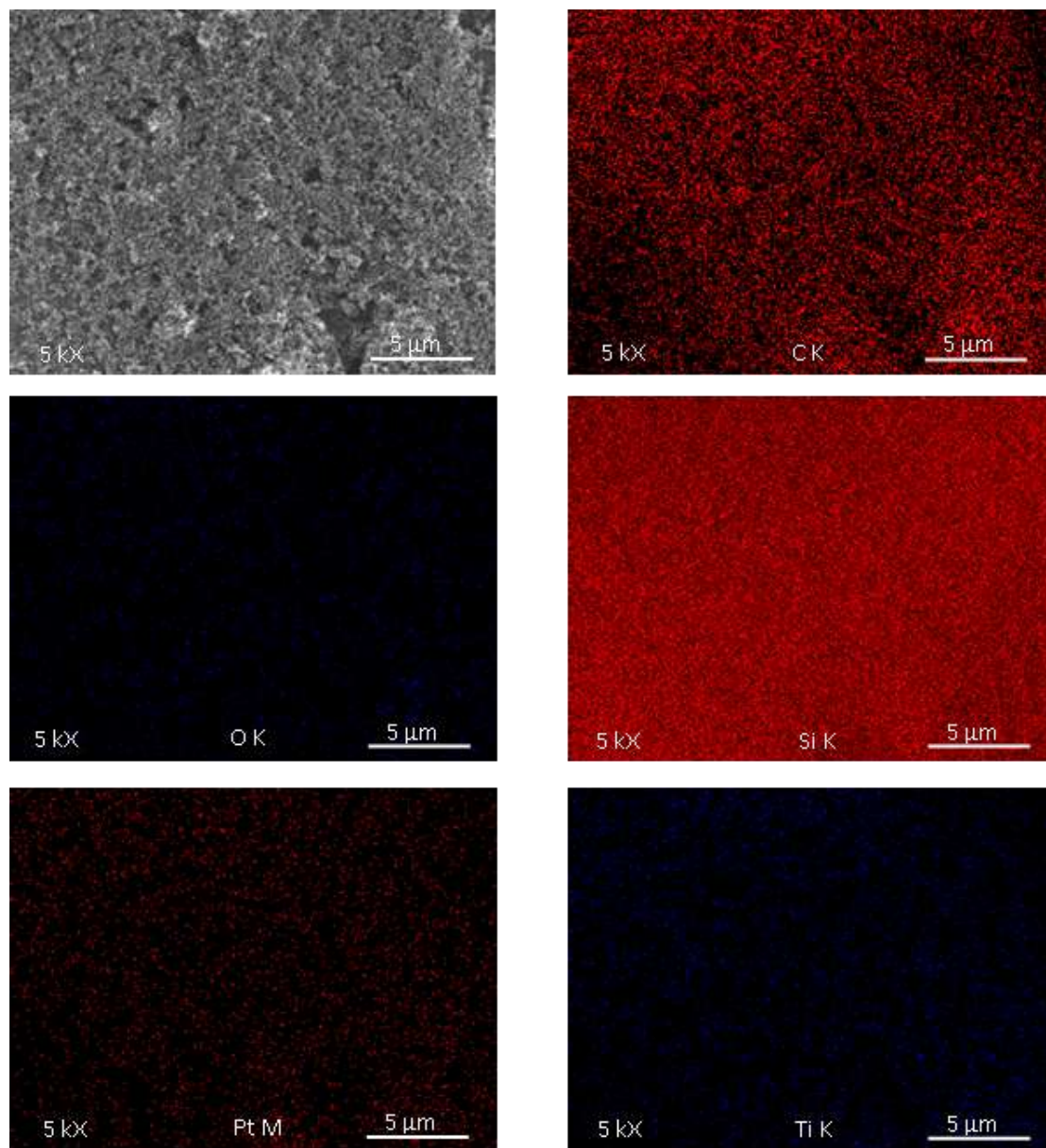


Figura 4.4 Imagen de SEM y análisis elemental mediante espectroscopía dispersa de energía del electrocatalizador 10%Pt/15%TiO₂/C-20-B

Para determinar la distribución de los elementos de la muestra 10%Pt/15%TiO₂/C-20-B se realizó un mapeo por análisis elemental mediante Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS). En la Figura 4.4, se muestra una imagen de SEM de la zona que se utilizó para realizar el mapeo, en donde las distribuciones del C, O, Ti y Pt corresponden a los elementos que componen la muestra, el silicio detectado se asocia a la lámina utilizada para soportar a la muestra. Se encontró un contenido 9.69, 3.92, 65 y 17.89 % en peso de Pt, O, C y Ti, respectivamente. Claramente se puede apreciar que estos elementos se encuentran bien dispersos en todo el material

En la Figura 4.5, se observan imágenes de campo claro y oscuro de TEM de la muestra 10%Pt/15%TiO₂/C-112-B sintetizada por foto-depósito con la lámpara de 112W, donde se puede apreciar que las nanopartículas de Pt presentan un tamaño promedio menor a 10 nm y se encuentran distribuidas homogéneamente sobre el sustrato TiO₂-C. Se observa que la morfología de las partículas permanece constante de esferas irregulares, independientemente de la potencia de la lámpara.

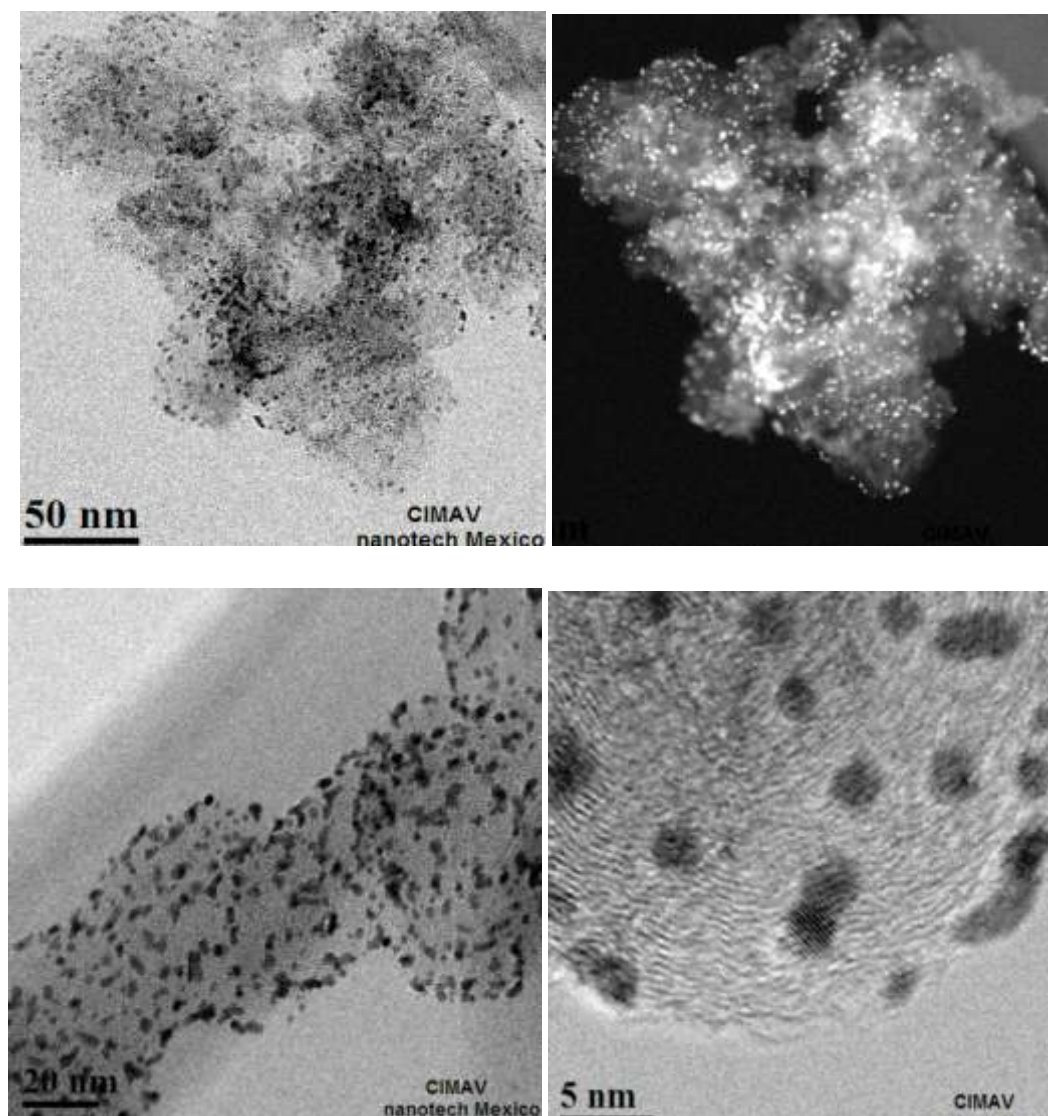


Figura 4.5 Imágenes de TEM en campo claro y campo oscuro del 10%Pt/15%TiO₂/C-112-B.

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes de TEM y EDS del 10%Pt/5%TiO₂/C-259-B, sintetizado mediante foto-catálisis (sección 2.1.4), utilizando 5% de TiO₂ y la lámpara de mayor potencia 259 W. Se observa que las nanopartículas de Pt se depositan selectivamente sobre los óxidos de TiO₂ y no sobre el carbón Vulcan, como ocurre en las muestras sintetizadas por fotólisis. Se puede apreciar que la distribución de las partículas de Pt-TiO₂ sobre el sustrato de carbón no es homogénea, en algunas imágenes se encontraron zonas medias dispersas y algunas zonas aglomeradas. Las partículas de Pt (d=0.39 nm) presentan un tamaño de partícula promedio de 5nm, las cuales se depositan en forma de aglomerados alrededor de las partículas de TiO₂ (d=0.35 nm).

4.1.3 Voltametría cíclica de los catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por foto.-depósito químico.

Para determinar la actividad catalítica de los diferentes materiales de Pt/TiO₂/C en la RRO y determinar si pueden ser utilizados en el cátodo de una pila de combustible, los materiales se depositaron en un electrodo de carbón vítreo, como electrodo de trabajo y se activaron en una celda electroquímica de tres electrodos mediante voltametría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M durante 20 ciclos de activación a una velocidad de 100 mV s⁻¹. En la Figura 4.7, se presenta el último ciclo de la prueba de activación obtenido sobre los diferentes catalizadores de Pt/TiO₂/C preparados por foto-depósito químico.

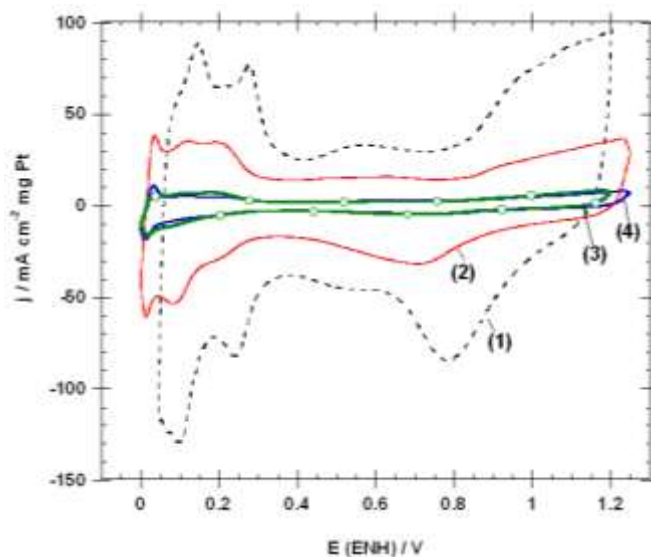


Figura 4.7 Voltametría cíclica de los catalizadores sintetizados (1)10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (2)10%Pt-15%TiO₂-112-B, (3)10%Pt-15%TiO₂-C-112-A, (4) 10%Pt-TiO₂-112-B en H₂SO₄ 0.5 M a 100 mV s⁻¹.

Los voltamogramas de la Figura 4.7 indican que los catalizadores sintetizados con diferentes concentraciones de óxido, presentan el comportamiento característico del platino. Sin embargo, los

catalizadores (1)10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (2)10%Pt-15%TiO₂-112-B sintetizados utilizando los sustratos preparados por la ruta B presenta la mayor densidad de corriente. Los materiales (3)10%Pt-15%TiO₂-C-112-A sintetizado utilizando el sustrato preparado por la ruta A, y (4) 10%Pt-TiO₂ muestran una baja densidad de corriente y el pico de reducción de oxígeno muy poco definido, respecto a los materiales (1) y (2).

Por otro lado, también se observa el efecto de la ruta de síntesis del sustrato TiO₂-C. La ruta A donde primero se lleva a cabo la hidrólisis del isopropóxido de titanio y posteriormente se adicionó el carbón, produce una baja distribución del TiO₂ en el carbón. Debido a que el TiO₂ es un semiconductor ($E_g=3.2$ eV), la adicción de un 15 wt. % de TiO₂ en los catalizadores Pt-TiO₂-C, respecto a un 5% TiO₂ se refleja en una disminución de la densidad de corriente. Lo cual esta asociado a la interacción semiconductor-carbón (TiO₂-C). Una forma de explicar este comportamiento se muestra en el esquema de energías de la Figura 4.8, antes y después del contacto entre el TiO₂ y el carbón.

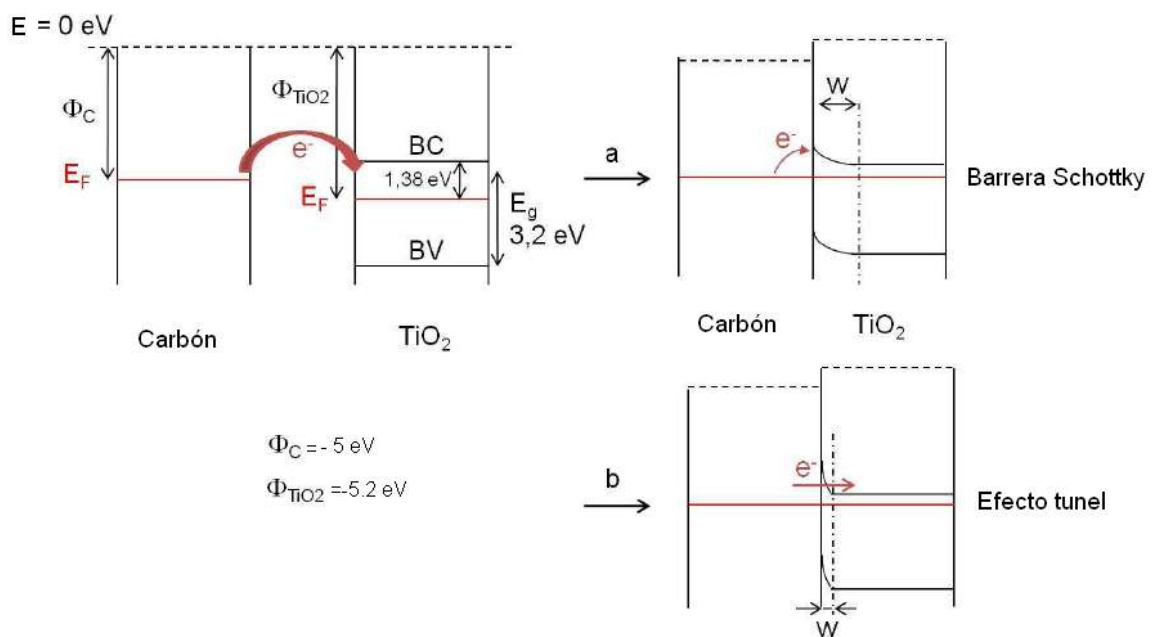


Figura 4.8 Esquema de niveles de energía del carbón y TiO₂ antes y después del contacto. BC= banda de conducción, BV= banda de valencia.

Antes de ponerse en contacto TiO₂-carbón, cada material tiene establecido su nivel de Fermi. Una vez que se ponen en contacto, se ponen en equilibrio ambas fases y en consecuencia los dos niveles de Fermi son iguales, debido a la interacción TiO₂-C (esquema (a)). Debido al contacto físico semiconductor-carbón, se forma una barrera Shottcky que bloquea la transferencia de electrones del carbón a la banda de conducción del TiO₂. Por el contrario, cuando ocurre una interacción química



TiO₂-C (esquema (b)), el contacto entre el carbón y el óxido dan lugar a una barrera con carga de espacio (w) mucho menor, donde la transferencia de electrones es posible gracias al túnel formado.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados de la Figura 4.7, se encontró que es importante realizar la síntesis Pt-TiO₂-C vía foto- catalítica, para lograr una interacción Pt-TiO₂ (SMSI-Strong Metal-Support Interaction) que modifique las propiedades electrónicas del Pt y se observe un incremento en la conductividad respecto a la obtenida con el Pt/C y respecto a los materiales Pt-TiO₂-C, sintetizados por fotólisis.

4.1.4 RRO sobre catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por foto.-depósito químico.

En la Figura 4.9 se muestran las curvas de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) sobre los compuestos de sintetizados (a) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (b) 10%Pt-15%TiO₂-112-B, (c) 10%Pt-15%TiO₂-C-112-A, (d) 10%Pt-TiO₂-112-B en H₂SO₄ 0.5 M. Las curvas se obtuvieron a partir de aplicar un potencial desde un valor de potencial a circuito abierto (E_{ca}) (Tabla 4.2) hasta a 0.2 V (ENH) a una velocidad de 5 mV s⁻¹, utilizando diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm), esto con el objetivo de analizar la región cinética o de transferencia electrónica entre 1.0-0.8 V (ENH) y la zona difusión o de transferencia de masa entre 0.6- 0.2 V (ENH). Se observa que los catalizadores (a) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B y (b) 10%Pt-15%TiO₂-112-B presentan una zona de transferencia electrónica y difusión bien definidas, mostrando mayor densidad de corriente cuando se utiliza el catalizador (a) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B con menor contenido de oxido.

Por otro lado, el material (d) 10%Pt-TiO₂-112-B que no contiene carbón, presenta una zona de difusión menos definida. Este comportamiento se relaciona con una baja distribución del catalizador sobre el soporte, que provoca una baja difusión del oxígeno hacia los centros activos es deficiente, por lo que la velocidad de reacción es más lenta generando que la meseta de difusión este inclinada y definida en un rango de potencial menor.

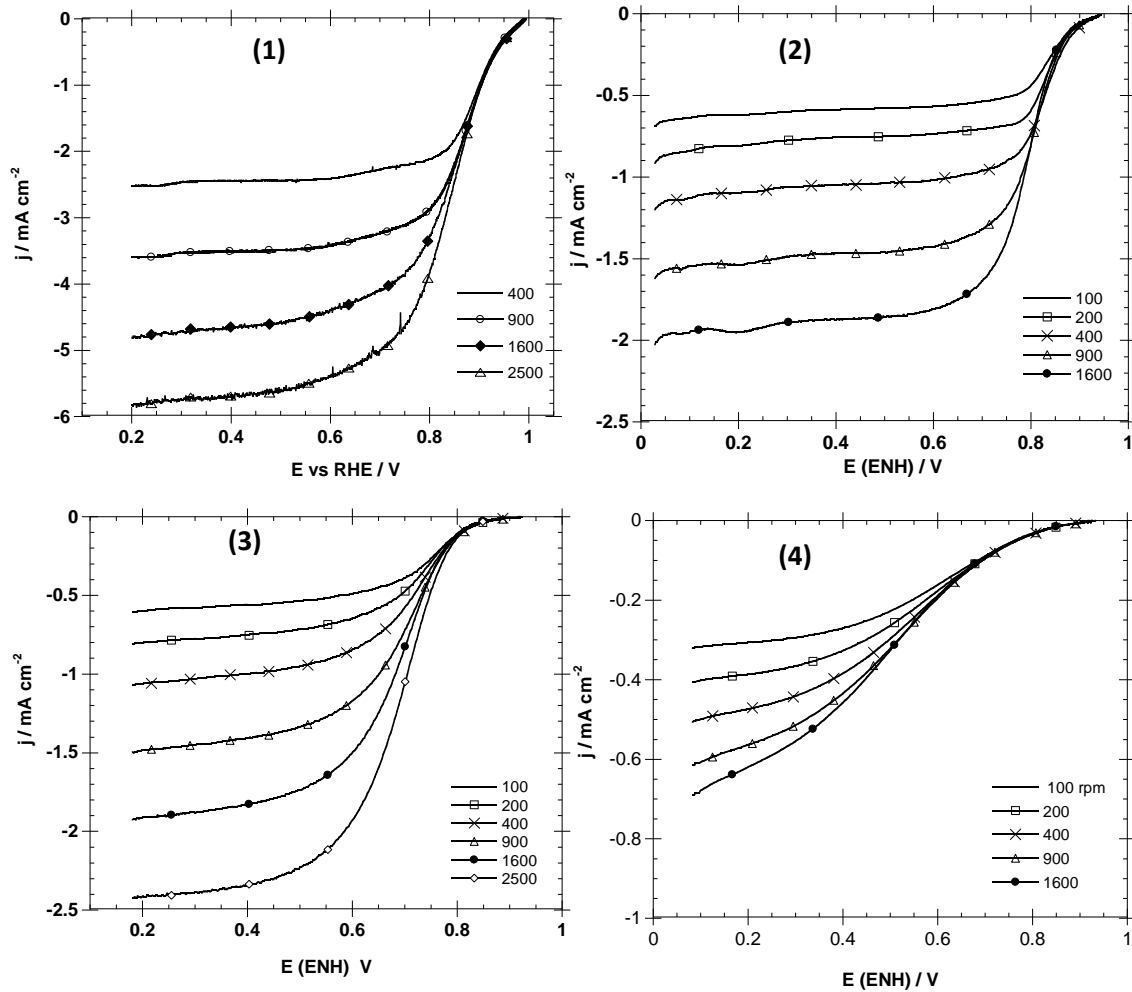


Figura 4.9 Reacción de reducción de oxígeno de los catalizadores sintetizados (a) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (b) 10%Pt-15%TiO₂-112-B, (c) 10%Pt-15%TiO₂-C-112-A y (d) 10%Pt-TiO₂-112-B en H₂SO₄ 0.5 M a una velocidad de 5 mV s⁻¹ a diferentes velocidades de rotación.

Si se compara la RRO sobre los diferentes catalizadores sintetizados a una misma velocidad de rotación de 900 rpm (Figura 4.10), se observa que el material con menor contenido de oxido (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B y sintetizado vía foto-catalítica presenta una transferencia electrónica más favorable para llevar a cabo la RRO. Los materiales (4) 10%Pt-TiO₂-112-B y (3) 10%Pt-15%TiO₂-C-112-A muestran una baja transferencia electrónica para la RRO, estos resultados coinciden con lo observado en las curvas de voltametría cíclica

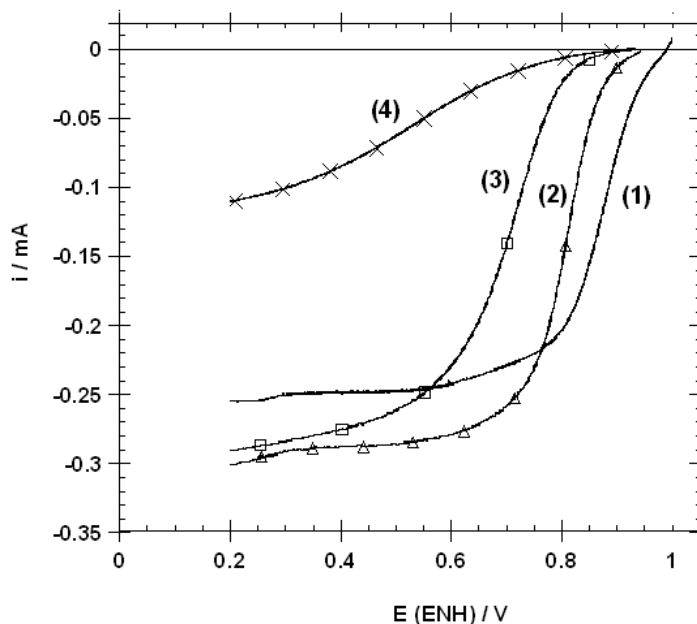


Figura 4.10 Voltametría lineal de los catalizadores sintetizados (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (2) 10%Pt-15%TiO₂-112-B, (3) 10%Pt-15%TiO₂-C-112-A y (4) 10%Pt-TiO₂-112-B en H₂SO₄ 0.5 M a una velocidad de 5 mV s⁻¹ y 900 rpm.

Para determinar el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno, se evaluó la cantidad de electrones transferidos en el proceso de control difusional entre 0.6-0.2 V (ENH), utilizando la siguiente ecuación y empleando los valores teóricos de coeficiente de difusión, $D = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, concentración, $C^o = 1.10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ y viscosidad cinemática $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ del oxígeno en un electrolito ácido^[1-2]:

$$j_L = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^o \quad (4.1)$$

Se compararon los datos obtenidos de las pendientes experimentales de los catalizadores con 5% y 15% de óxido, con la pendiente de las rectas teóricas para una transferencia de $n = 4e^-$ ($10.62 \text{ mA}^{-1} \text{ rpm}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$) y $n = 2e^-$ ($21.2 \text{ mA}^{-1} \text{ rpm}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$). Los resultados se presentan en la Tabla 4.2.

En la Figura 4.11 se presentan los gráficos de Koutecky-Levich de los catalizadores (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B y (2) 10%Pt-15%TiO₂-112-B, obtenidos a partir de la ecuación 4.1. Se observa que el catalizador con menor contenido de óxido (5%) presenta la menor pendiente ($9.4 \text{ mA}^{-1} \text{ rpm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) mostrando una inclinación similar a la pendiente de la recta teórica con una transferencia electrónica de cuatro electrones, lo que significa que la RRO sobre el catalizador (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B produce preferencialmente agua, respecto a la producción de peróxido. Resultados similares se obtuvieron con el catalizador (2) 10%Pt-15%TiO₂-112-B, mostrando una pendiente de $11.87 \text{ mA}^{-1} \text{ rpm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Sin embargo, cuando la RRO se lleva a cabo sobre los catalizadores 10%Pt-15%TiO₂-20-

B, 10%Pt-15%TiO₂-C-112-A y 10%Pt-TiO₂-112-B, se encontraron pendientes de 15-21 mA⁻¹ rpm⁻¹ cm⁻², que indican la formación de peróxido de hidrógeno preferencialmente, los valores se indican en la Tabla 4.2.

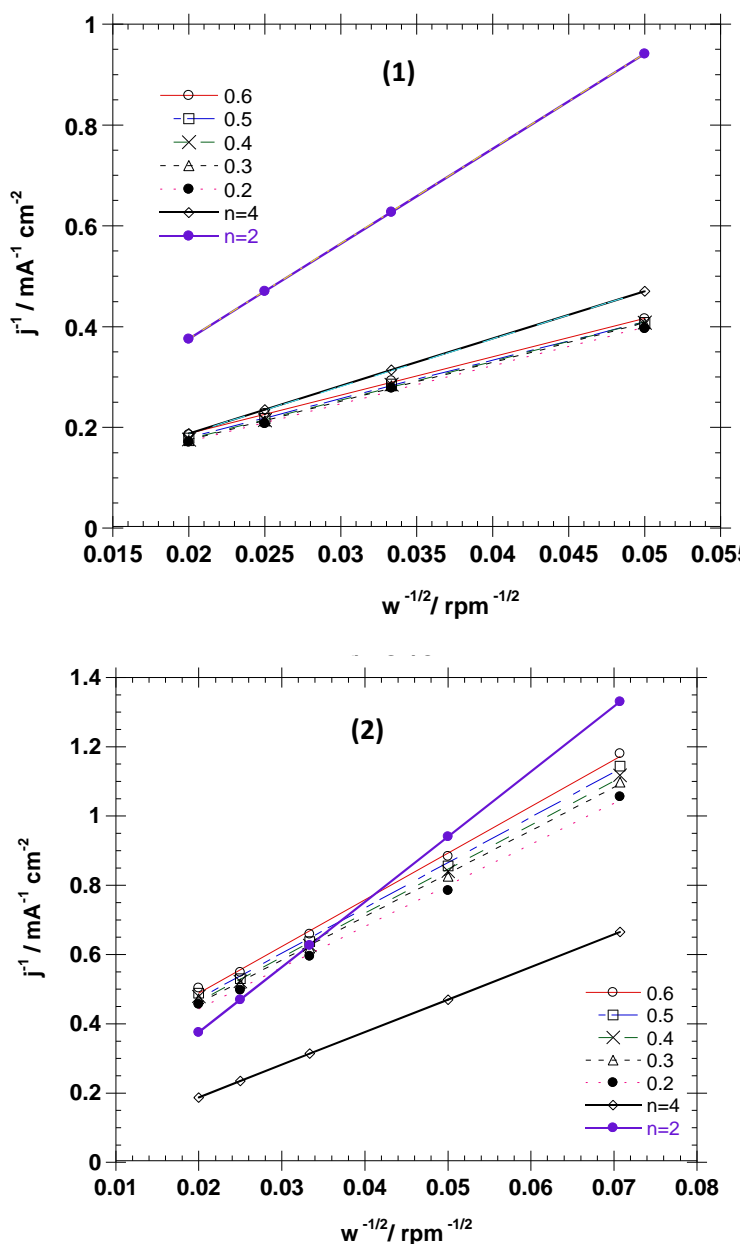


Figura 4.11 Gráficos de Koutecky –Levich para la RRO sobre los catalizadores (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-259-B y (2) 10%Pt-15%TiO₂-112-B.

En la Figura 4.12 (A), se observa las curvas de Tafel, las cuales se obtuvieron realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético a partir del cual se obtuvieron los parámetros cinéticos que se indican en la tabla 4.2. En este gráfico se observa una linealidad a bajos sobre-potenciales entre 0.5-1 V

(ENH) en la Figura 4.12 (B) se muestra un acercamiento de esta región, así como el ajuste exponencial de cada una de las curvas.

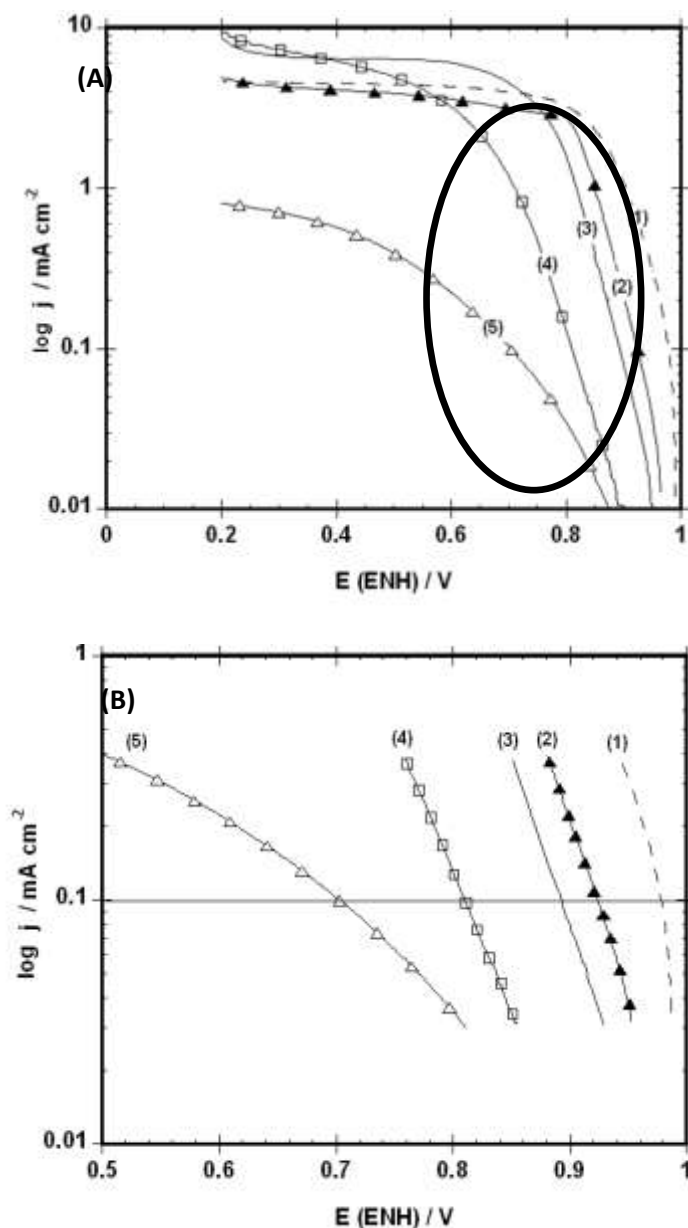


Figura 4.12 Grafico de Tafel de los catalizadores sintetizados por foto-depósito (1)10%Pt-5%TiO₂-C-259-B, (2)10%Pt-15%TiO₂-112-B, (3)10%Pt-15%TiO₂-C-20-B, (4) 10%Pt-15%TiO₂-112-A y (5) 10%Pt-TiO₂-112-B.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.2 se observa que el material con el menor contenido de TiO₂ presenta la mejor respuesta electroquímica, ya que presenta el menor sobre-potencial a circuito abierto ($E_{ca}=0.99$ V (ENH)), así mismo presenta el mayor potencial de 0.98 V (ENH) a una densidad de corriente de $j=0.1$ mA cm⁻², la pendiente de Koutecky-Levich sobre este material indica que la RRO se lleva a cabo preferencialmente por una ruta de 4e transferido, produciendo H₂O. Las pendientes de Tafel cercanas a 60 mV dec⁻¹, significa que la etapa determinante de la reacción es la transferencia de

un electrón bajo condiciones de adsorción de Temkin. Estos resultados, varían cuando se incrementa el contenido de TiO₂ y también dependen del método y las condiciones de síntesis utilizadas.

Tabla 4.2 Parámetros cinéticos de los catalizadores Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂/C preparados por foto-depósito

Electrocatalizador	E _{ca} (ENH) / V	-b mV dec ⁻¹	α	Pendientes Koutecky- Levich (mA ⁻¹ rpm ^{1/2})	E (V) j =0.1 mA cm ⁻²
10%Pt-5%TiO ₂ -C-259-B	0.99	50	1.2	9.4	0.98
10%Pt-15%TiO ₂ -C-112-B	0.96	69	0.85	11.87	0.92
10%Pt-15%TiO ₂ -C-112-A	0.92	87	0.67	15.46	0.81
10%Pt-15%TiO ₂ -C-20-B	0.95	72	0.82	16.95	0.89
10%Pt-TiO ₂ -112-A	0.93	-	-	21.24	0.7

De acuerdo con los resultados de DRX, TEM y actividad electrocatalítica, se observó que hay un efecto de la ruta de síntesis del sustrato, tanto en las propiedades físicas como de actividad catalítica, la ruta de síntesis B permite obtener un material con mayor actividad catalítica, debido a que el contacto químico TiO₂-C permite una mayor transferencia de los electrones del carbón hacia el TiO₂ aumentando la actividad, respecto al material sintetizado por la ruta A donde primero se forman el TiO₂ y posteriormente se pone en contacto con carbón, lo que genera una barrera Schocktty. También, es mayor la interacción (SMSI) del Pt-TiO₂ cuando la síntesis de las nanopartículas de Pt se lleva vía foto-catalítica directamente sobre el TiO₂ en forma selectiva. Y de acuerdo al estudio del porcentaje de oxido, el material que presenta mayor actividad preparado por foto-depósito químico es el material con 5% de semiconductor.

4.2 Catalizadores 10%Pt/TiO₂ 10%Pt/5%TiO₂/C y 10%Pt/15%TiO₂/C, preparados por CVD

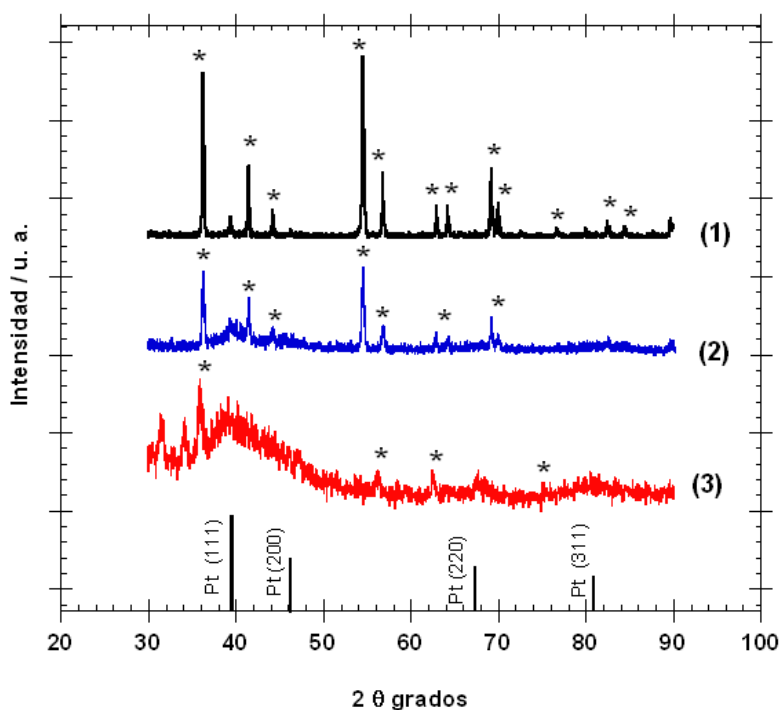
Tomando en cuenta los resultados de la sección anterior, se realizó un segundo estudio de actividad catalítica y propiedades físicas de catalizadores Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂/C, ahora utilizando depósito químico en fase vapor (CVD) como método de síntesis, variando el contenido de TiO₂ y utilizando nanopartículas de TiO₂ comercial. Los catalizadores sintetizados con diferente contenido de oxido mediante CVD, se clasificaron de acuerdo a la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂/C sintetizados por CVD

Catalizador	Método de síntesis	Porcentaje de óxido	Precursor
10%Pt-TiO ₂	CVD	100	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pt, TiO ₂
10%Pt-5%TiO ₂ -C	CVD	5	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pt, TiO ₂ , Carbón
10%Pt-15%TiO ₂ -C	CVD	15	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pt, TiO ₂ , Carbón

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Pt-TiO₂ y Pt/TiO₂/C preparados por CVD

En la Figura 4.14, se presentan los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados por CVD (1)10%Pt-TiO₂-CVD, (2)10%Pt-15%TiO₂-C-CVD y (3)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD en el rango de 30-90 2θ grados a una velocidad de 0.2° min⁻¹. Se observa que el (1)10%Pt-TiO₂-CVD, preparado con TiO₂ comercial fase rutilo, presenta mayor cristalinidad comparado con los materiales (2) y (3) que contiene solo 15 y 5% de TiO₂. Los picos cristalográficos que se observan en el material (1) corresponden al del TiO₂ fase rutilo, alrededor de 36.09, 39.19, 41.23, 44.05, 54.32, 56.64, 64.04, 65.48, 69.79, 72.41, 76.51 2θ grados asociados a los planos cristalográficos del TiO₂ (101), (200), (111), (210), (211), (220), (310), (221), (301) (311) (202), de acuerdo a la base de datos JCPDS (21-1276).


Figura 4.14 DRX de los catalizadores sintetizados (1)10%Pt/TiO₂-CVD, (2)10%Pt-15%TiO₂-C-CVD, (3)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD, caracterizados de 30 a 90 2θ grados con una velocidad de 0.2 grados min⁻¹.

Estos mismos picos se observan de una manera mas atenuada en los materiales (2) y (3) preparados con 15 y 5% de TiO_2 . En los tres materiales sintetizados se observa un pico alrededor de $39.8^\circ 2\theta$ grados que corresponde al Pt (111), el cual se define mejor en el material (3) 10%Pt-5% TiO_2 -C-CVD.

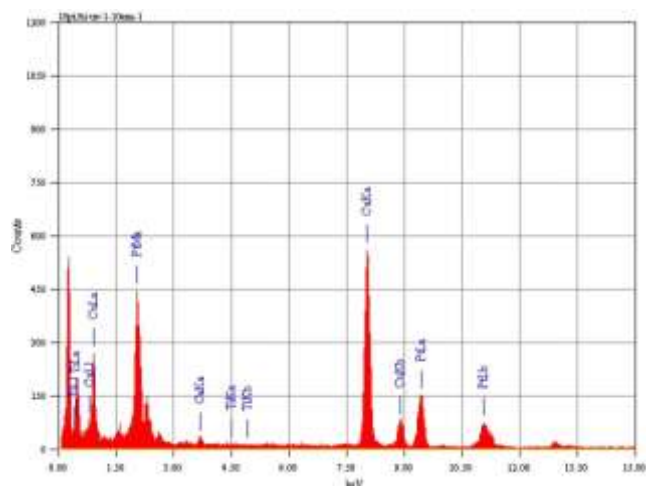
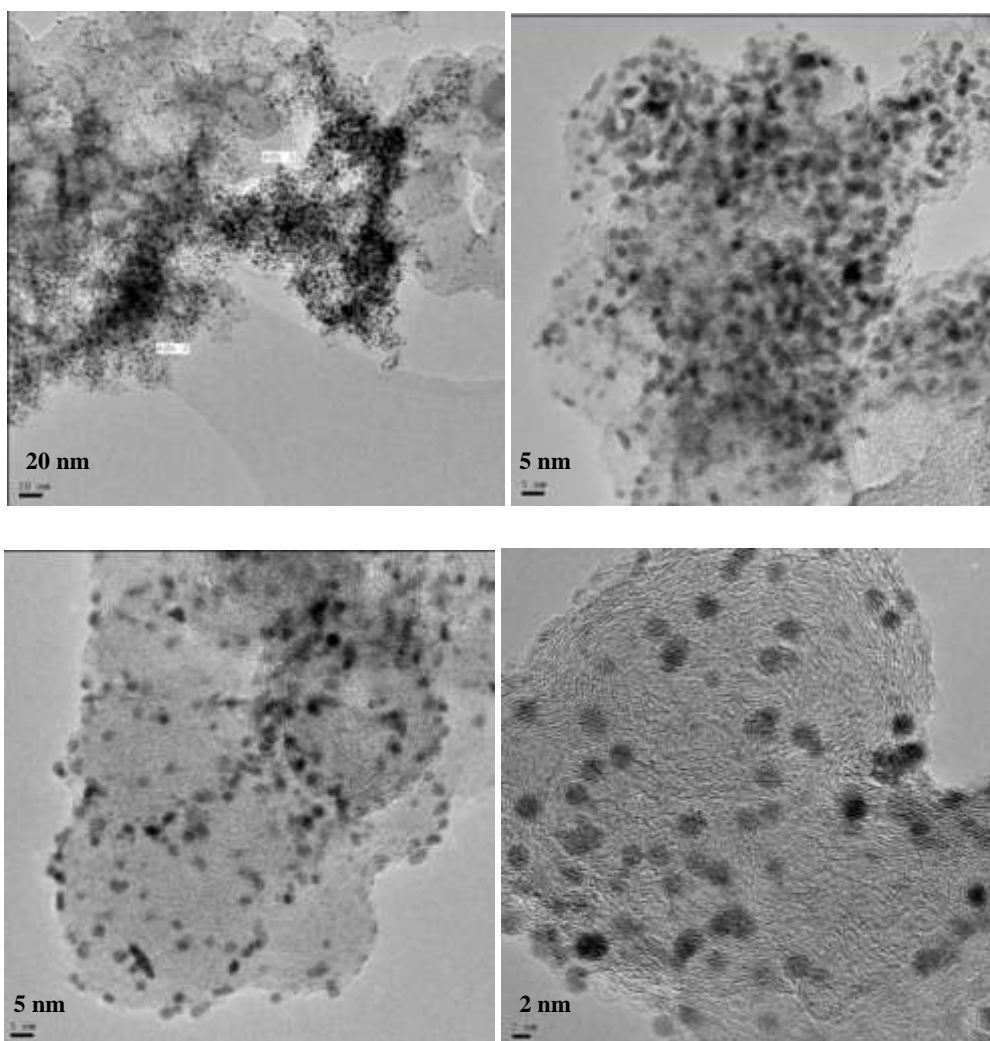


Figura 4.15 Imágenes de TEM y EDS en del 10%Pt/5% TiO_2 /C-CVD.

4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de los catalizadores Pt/TiO₂/C sintetizados por CVD

En la Figura 4.15 se muestran las imágenes de TEM y EDS del catalizador (3) 10%Pt/5%TiO₂/C-CVD sintetizado por CVD con el menor contenido de TiO₂.

Se observa que las nanopartículas de Pt tienen un tamaño promedio menor a 5 nm. Las nanopartículas de Pt se encuentran depositadas homogéneamente en el carbón Vulcan. Mediante espectroscopia dispersa de energía y en las imágenes de TEM no se detectaron partículas de TiO₂. Sin embargo, por DRX se logran observar algunos picos correspondientes al TiO₂

4.2.3 Voltametría cíclica de los catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por CVD

La Figura 4.16 muestra los voltamogramas cíclicos de los catalizadores sintetizados de Pt/TiO₂/C preparados por CVD con 5 y 15% de TiO₂, los cuales presentan el comportamiento característico del platino.

Resultados similares a los encontrados con el método de foto-depósito químico, fueron obtenidos con el método de síntesis CVD, donde se observa que el material (1)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD con menor contenido de TiO₂ presenta la mayor densidad de corriente, respecto al material (2) 10%Pt-15%TiO₂-C-CVD, lo cual significa que la actividad electrocatalítica de estos materiales depende principalmente del contenido de oxido, más que del método de preparación.

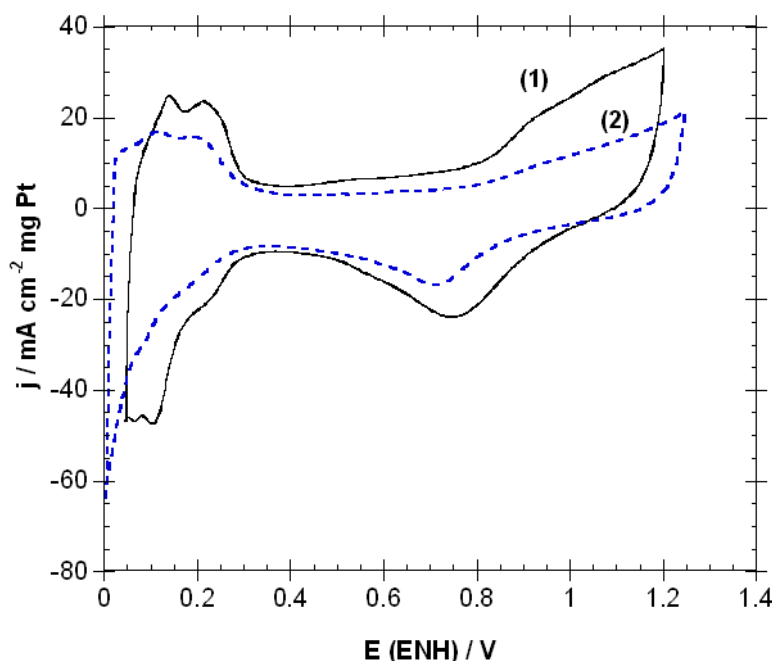


Figura 4.16 Voltametría cíclica de los catalizadores sintetizados (1)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD y (2)10%Pt-15%TiO₂-C-CVD en H₂SO₄ 0.5 M a 50 mV s⁻¹ y 25 °C.

4.2.4 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por CVD

En la Figura 4.17 se muestran las curvas de la RRO para los compuestos sintetizados por CVD (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-CVD, (2) 10%Pt-15%TiO₂-C-CVD. En la Figura 4.18, se compara la actividad electroquímica de ambos catalizadores a una velocidad de 900 rpm y se observa nuevamente el efecto del contenido del oxido en los materiales. Se encontró que la región de transporte cinético se favorece cuando se utilizan catalizadores con bajo contenido de TiO₂ como el material (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-CVD.

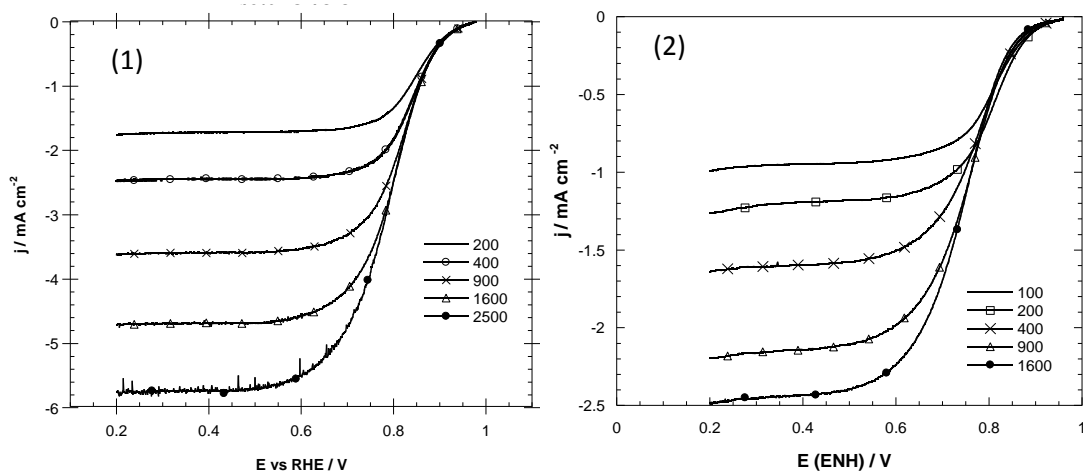


Figura 4.17 Voltametría lineal de los catalizadores sintetizados (1)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD, (2)10%Pt-15%TiO₂-C-CVD

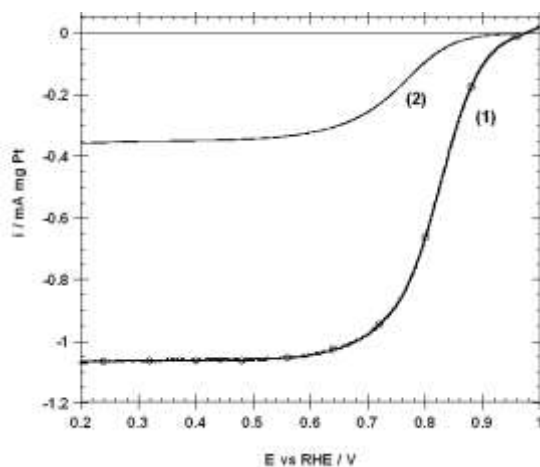


Figura 4.18 Voltametría lineal de los catalizadores sintetizados (1)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD, (2) 10%Pt-15%TiO₂-C-CVD en H₂SO₄ 0.5 M a 5 mV s⁻¹ y una velocidad de rotación de 900 rpm.

En la Figura 4.12 (A), se observa una relación semi-logarítmica de las pendientes de Tafel para ambos catalizadores preparados por CVD con 5 y 15% de oxido. En la tabla 4.3, se indica un resumen de los

parámetros cinéticos calculados a partir del ajuste exponencial de la curvas de Tafel, para los diferentes catalizadores de Pt-TiO₂-C preparados por CVD.

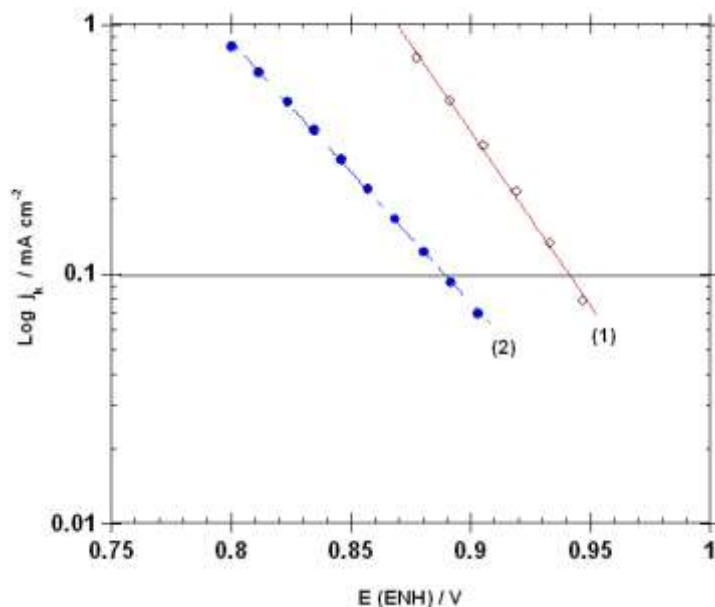


Figura 4.19 Grafico de Tafel de los catalizadores sintetizados por CVD (1)10%Pt-5%TiO₂-CCVD y (2)10%Pt-15%TiO₂CVD.

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos de los catalizadores Pt/TiO₂/C preparados por CVD.

Electrocatalizador	E _{ca} (ENH) / V	-b / mV dec ⁻¹	α	Koutecky-Levich slope (mA ⁻¹ rpm ^{1/2})	Potencial / V j = 0.1 mA cm ⁻²
10%Pt-15%TiO ₂ -C-CVD	0.96	95	62	10.72	0.89
10%Pt-5%TiO ₂ -C-CVD	0.98	72	82	11.2	0.94

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.3 se observa nuevamente que independientemente del método de síntesis utilizado, el material con el menor contenido de TiO₂ presenta la mejor respuesta electroquímica, ya que presenta el menor sobre-potencial a circuito abierto (E_{ca}=0.98 V (ENH)), así mismo presenta el mayor potencial de 0.94 V (ENH) a una densidad de corriente de j=0.1 mA cm⁻². La pendiente de Koutecky-Levich sobre ambos materiales preparados por CVD indica que la RRO se lleva a cabo preferencialmente por una ruta de 4e transferido, produciendo H₂O.

3.3 Pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt/5%TiO₂/C y 10%Pt/15%TiO₂/C preparados por foto-depósito y CVD.

En resumen, en la Figura 4.20 se observa el gráfico de las pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt/5%TiO₂/C y 10%Pt/5%TiO₂/C preparados por CVD y foto-depósito químico que presentaron la mejor respuesta electroquímica, donde se observa que utilizando un mismo método de síntesis, variando el contenido de oxido entre 5 y 15% en peso, la mejor respuesta electroquímica se obtiene con los catalizadores preparados con 5%. Por otro lado, al evaluar dos rutas de síntesis (foto-depósito químico y CVD) se encontró que el método de foto-depósito químico conduce a obtener materiales con mayor actividad electrocatalítica para la RRO, lo cual se atribuye a la interacción química que se logra entre el TiO₂-C y el Pt-TiO₂, respecto a la que se obtiene con el método de CVD.

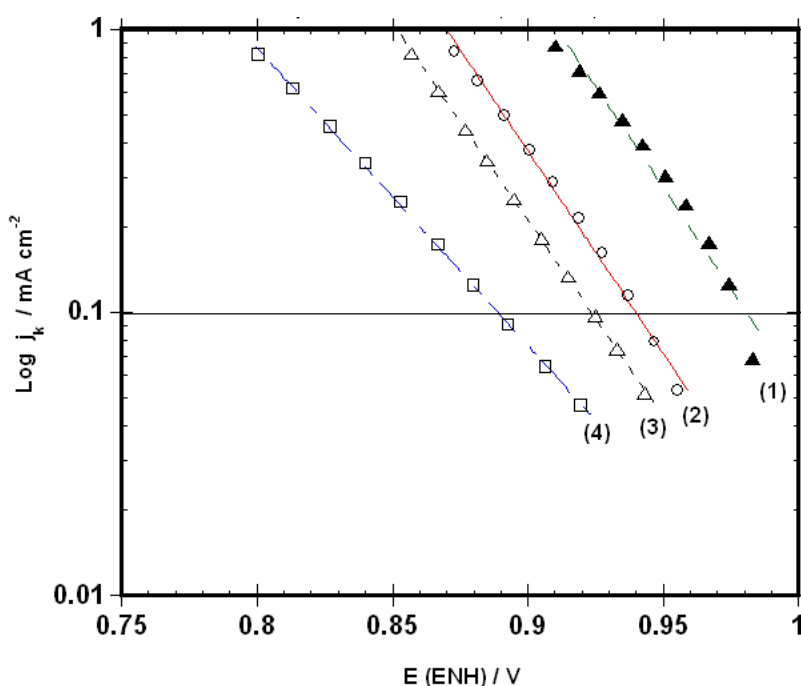


Figura 4.20 Grafico de Tafel de los catalizadores sintetizados por foto-depósito (1)10%Pt-5%TiO₂-C-259-B y (3)10%Pt-15%TiO₂-112-B. Por CVD (2)10%Pt-5%TiO₂-C-CVD y (4) 10%Pt-15%TiO₂-C-CVD.

Como conclusión de este capítulo, se observó el efecto del contenido de oxido, así como de la ruta de síntesis del sustrato TiO₂-C en la preparación de nanocompuestos Pt-TiO₂-C para ser utilizados en la RRO.

De acuerdo con los resultados de DRX, TEM y actividad electrocatalítica, se observó que la ruta de síntesis B del sustrato TiO₂-C, permite obtener un contacto químico TiO₂-C que provoca una mayor transferencia de electrones del carbón hacia el TiO₂, aumentando así la actividad catalítica. Por el contrario, el material sintetizado por la ruta A donde primero se forman el TiO₂ y posteriormente se



pone en contacto con carbón, genera un contacto físico $\text{TiO}_2\text{-C}$ que provoca una barrera Schottky disminuyendo la actividad electrónica. Lo mismo se observó con los sustratos $\text{TiO}_2\text{-C}$ formados por CVD.

Por otro lado, una mayor actividad catalítica es observada cuando aumenta la interacción (SMSI) del Pt-TiO_2 , es decir, cuando las nanopartículas de Pt se sintetizan vía foto-catalítica directamente sobre el TiO_2 y en forma selectiva, comparadas con la actividad que presenta las nanopartículas de Pt sintetizadas por fotólisis depositadas aleatoriamente sobre el carbón y TiO_2 .

De acuerdo al estudio del porcentaje de óxido, se observó que utilizando un mismo método de síntesis, variando el contenido de óxido entre 5 y 15% en peso, la mejor respuesta se obtiene con los catalizadores preparados con 5%.

En resumen, de los diferentes materiales sintetizados de $\text{Pt-TiO}_2\text{-C}$, el material que presenta mayor actividad electrocatalítica para la RRO, es el catalizador 10%Pt-5% $\text{TiO}_2\text{-C}$ -259-B preparado por foto-depósito químico con 5% de semiconductor.



CAPITULO 5. EFECTO DEL TIPO OXIDO (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) EN LA RRO.

5.1 Catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados por la ruta foto-catalítica

5.1.1 Caracterización Física

5.1.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) de catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.1.2 Microscopia electrónica de transmisión de catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.1.3 Espectroscopía FT-IR in-situ de la oxidación de CO sobre catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.1.4 Análisis TGA-DTA de los nanocompuestos 5%ZnO-C, 5% TiO_2 -C y 5% SnO_2 -C.

5.1.2 Caracterización Electroquímica

5.1.2.1 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.2.2 CO stripping de los catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.1.2.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-5%oxido-C.

5.2 Catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados por CVD.

5.2.1 Caracterización Física

5.2.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) de catalizadores Pt-5%oxido-C

5.2.1.2 Microscopia electrónica de transmisión de catalizadores Pt-C y Pt-5% TiO_2 -C

5.2.2 Caracterización electroquímica

5.2.2.1 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-5%oxido-C

5.2.2.2 CO stripping de los catalizadores Pt-5%oxido-C

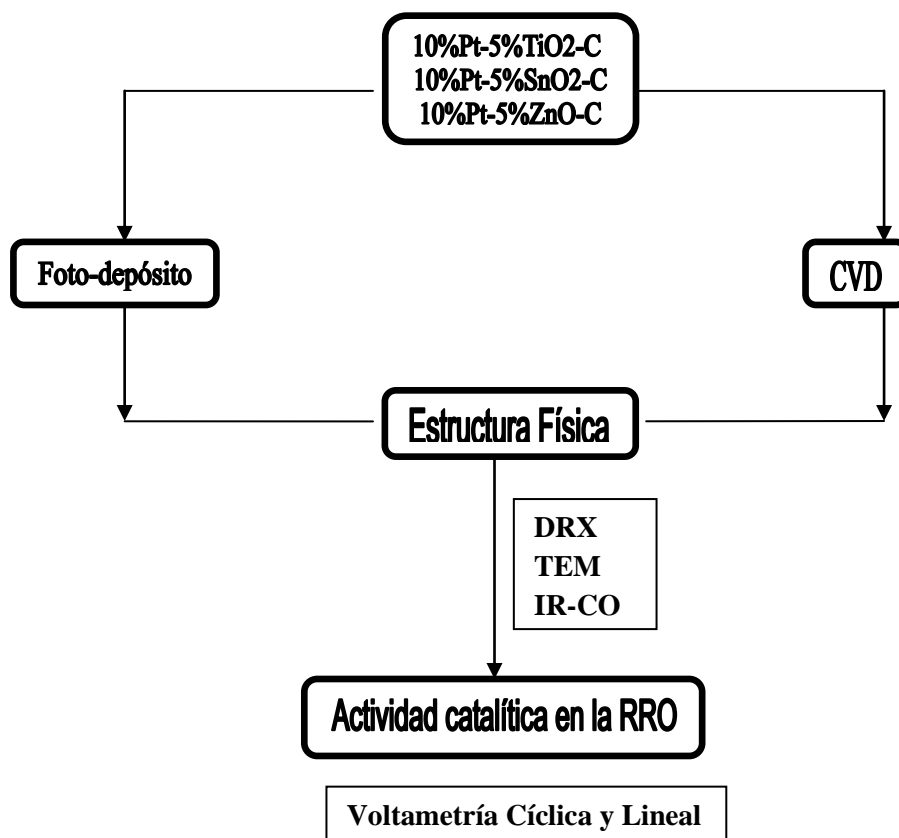
5.2.2.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-5%oxido-C

5.3 Pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt-C y 10%Pt-5%oxido-C preparados por foto-depósito y CVD.

CAPITULO V

5. EFECTO DEL TIPO OXIDO (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) EN LA RRO

En base a los resultados del capítulo 4, los catalizadores de 10%Pt-5% TiO_2 -C presentaron mayor actividad electrocatalítica para la RRO, respecto a los materiales con mayor contenido de óxido (10%Pt-5% TiO_2 -C 10%Pt- TiO_2). En este capítulo, se presentan los resultados de evaluación electroquímica obtenidos de diferentes materiales de 10%Pt-5%óxido-C preparados por foto-depósito químico y CVD, variando el tipo de óxidos utilizado: TiO_2 , SnO_2 y ZnO , para determinar sus propiedades físicas y electroquímicas para la RRO.



Esquema 5.1 Diagrama de análisis de resultados de los catalizadores de 10%Pt-5%óxido-C preparados por foto-depósito y CVD, utilizando tres diferentes óxidos TiO_2 , ZnO y SnO_2 .

5.1 Catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por la ruta foto-catalítica

En la tabla 5.1 se enlistan los catalizadores de 10%Pt-5%óxido-C preparados por el método de foto-depósito químico^[1], utilizando tres óxidos: TiO₂, SnO₂ y ZnO con diferente energía de banda prohibida (E_{bg} = 3.2, 3.7 y 3.3 eV). Los sustratos TiO₂-C-SG y SnO₂-C-SG se sintetizaron por el método sol-gel^[1-2], mientras que SnO₂-C-PP y ZnO-C-PP por precipitación^[3-4].

Tabla 5.1 Electrocatalizadores de 10%Pt-5%TiO₂-C, 10%Pt-5%SnO₂-C, 10%Pt-5%ZnO-C preparados por foto-depósito químico

Muestras	Catalizador	Ruta de síntesis del Pt	Síntesis del sustrato 5%óxido/C *
M1	10%Pt-5%TiO ₂ -C-SG	Foto-catalítica	Sol-Gel
M2	10%Pt-5%SnO ₂ -C-PP	Foto-catalítica	Precipitación
M3	10%Pt-5%SnO ₂ -C-SG	Foto-catalítica	Sol-Gel
M4	10%Pt-5%ZnO-C-PP	Foto-catalítica	Precipitación

*La ruta de síntesis del sustrato sol-gel y precipitación se explica en el capítulo experimental II.

5.1.1 Caracterización Física

5.1.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) de catalizadores Pt-5%óxido-C

En la Figura 5.1, se presentan los difractogramas de XRD de los catalizadores %Pt-5%TiO₂-C, 10%Pt-5%SnO₂-C, 10%Pt-5%ZnO-C preparados por depósito foto-catalítico comparados con el material 8%Pt-C preparado por la ruta de carbonilos^[5-7]. Se observa que los materiales sintetizados, presentan la estructura cristalina fcc del Pt, mostrando picos de diferente intensidad y anchura en las posiciones correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Sin embargo, no se detectaron los planos de las fases cristalográficas de los diferentes óxidos utilizados (TiO₂, ZnO o SnO₂), debido al porcentaje limitado de óxido (5%) para su detección por DRX; así mismo es necesario tratar térmicamente las muestras para incrementar la cristalinidad de los óxidos. El tamaño de cristalito de los catalizadores se determinó mediante la ecuación de Deybe-Scherrer, los resultados encontrados se muestran en la Tabla 5.2, como se puede apreciar en los difractogramas de la Figura 5.1, el tamaño de cristal más pequeño (2.9 nm) fue el obtenido con el catalizador Pt/C preparado por la ruta de carbonilos^[5-7], de los catalizadores sintetizados por foto-depósito químico, el 10%Pt-5%SnO₂-C-SG mostró el menor tamaño de cristal de 4.7 nm, mientras que el 10%Pt-5%TiO₂-C-SG, 10%Pt-5%SnO₂-C-PP y 10%Pt-5%ZnO-C-PP presentaron un tamaño de cristalito de 8.2, 7.3 y 8.3 nm, respectivamente.

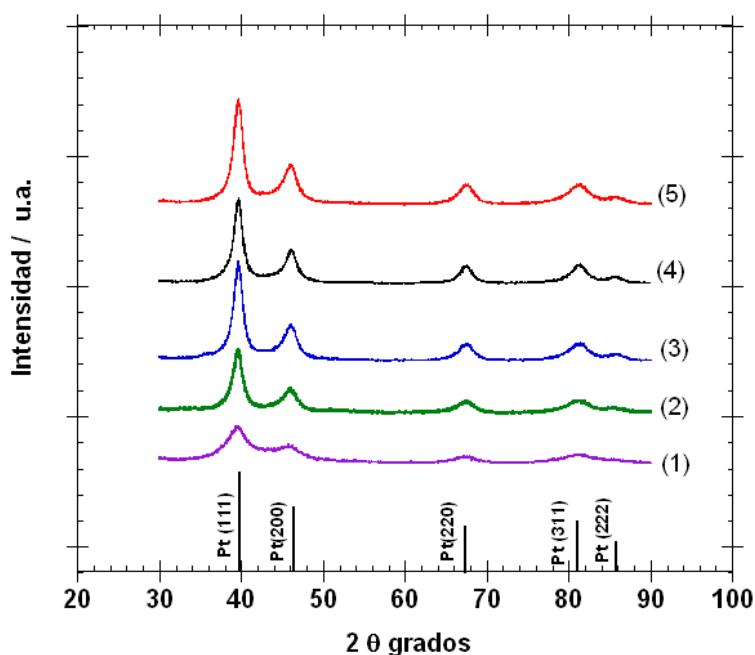


Figura 5.1 DRX de los catalizadores (1)8%Pt/C, (2) 10%Pt/5%SnO₂/C-SG, (3) 10%Pt/5%SnO₂/C-PP, (4) 10%Pt/5%TiO₂/C-SG y (5)10%Pt/5%ZnO/C-PP preparados por foto-depósito químico.

5.1.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de catalizadores Pt-5%óxido-C

Como ya se había mencionado en el capítulo cuatro, en las imágenes de TEM del catalizador 10%Pt-5%TiO₂-C (Figura 4.6) sintetizado mediante foto-depósito catalítico (sección 2.1.4), se encontró que las nanopartículas de Pt se depositan selectivamente sobre el óxido TiO₂ y no sobre el carbón Vulcan. Cuando se emplean óxidos SnO₂ y ZnO, también se observó el mismo comportamiento, es decir con todos los semiconductores se tiene un depósito selectivo de nanopartículas de platino.

En la figura 5.2 se presentan los resultados de TEM de los catalizadores. Se puede apreciar que la distribución de las partículas de Pt se realiza de forma selectiva sobre los óxidos. Sin embargo, aparentemente el óxido no se deposita de manera homogénea sobre el carbón. La menor dispersión del Pt se tuvo con el catalizador 10%Pt-5%SnO₂-C-SG cuando el SnO₂ se sintetiza por el método sol-gel.

Por el contrario, con el catalizador preparado por la ruta de carbonilos se observó una distribución homogénea de nanopartículas de Pt sobre carbón (Figura 5.3). La distribución del tamaño de las partículas de Pt fue del orden de 2 nm, un valor menor respecto al obtenido por foto-depósito catalítico. Estos resultados coinciden con el tamaño de cristal determinado por la ecuación de Scherrer para el Pt-C-CR.

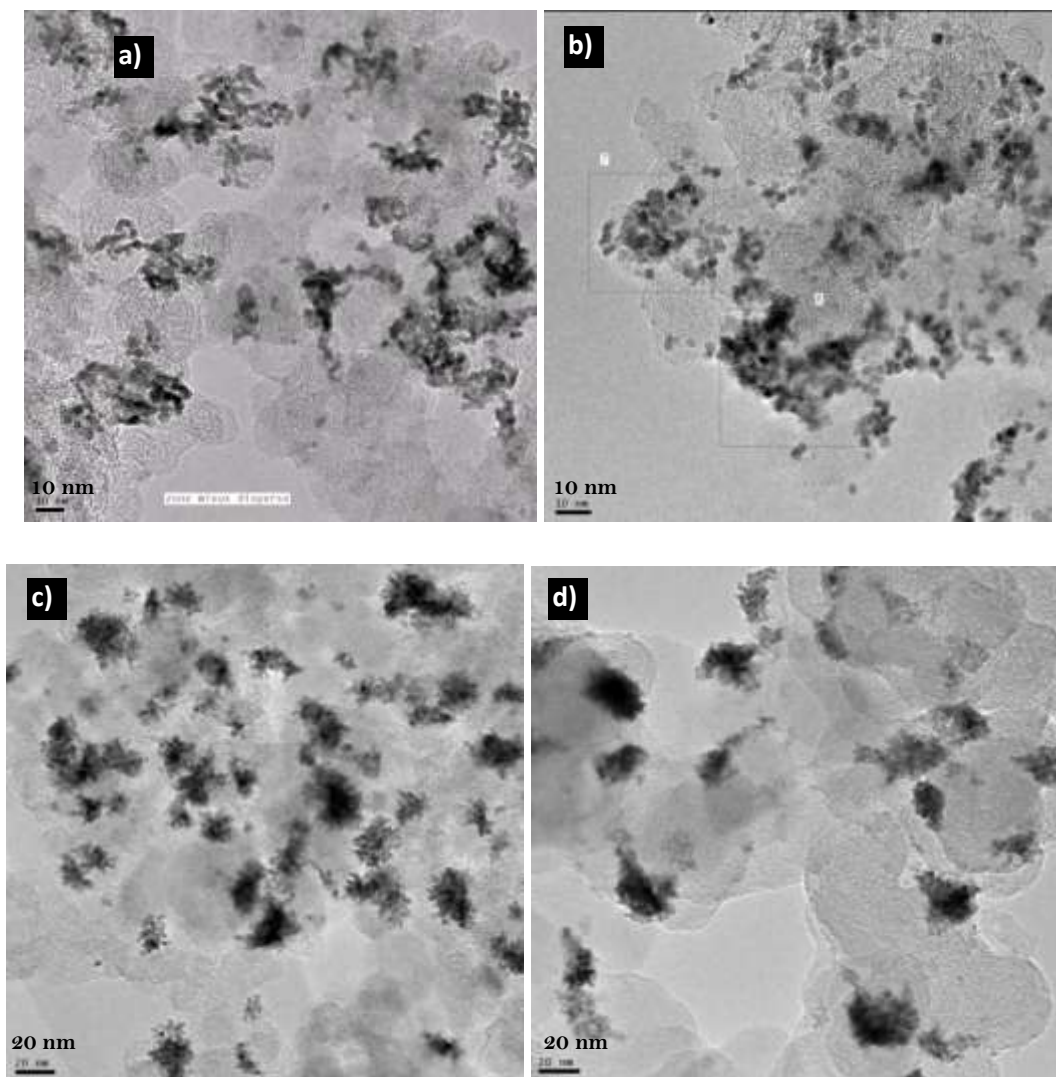


Figura 5.2 Imágenes TEM de los electrocatalizadores a) 10%Pt-5%TiO₂-C-SG, b) 10%Pt-5%ZnO-C-PP, c) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP y d) 10%Pt-5%SnO₂-C-SG sintetizados por la ruta fotocatalítica.

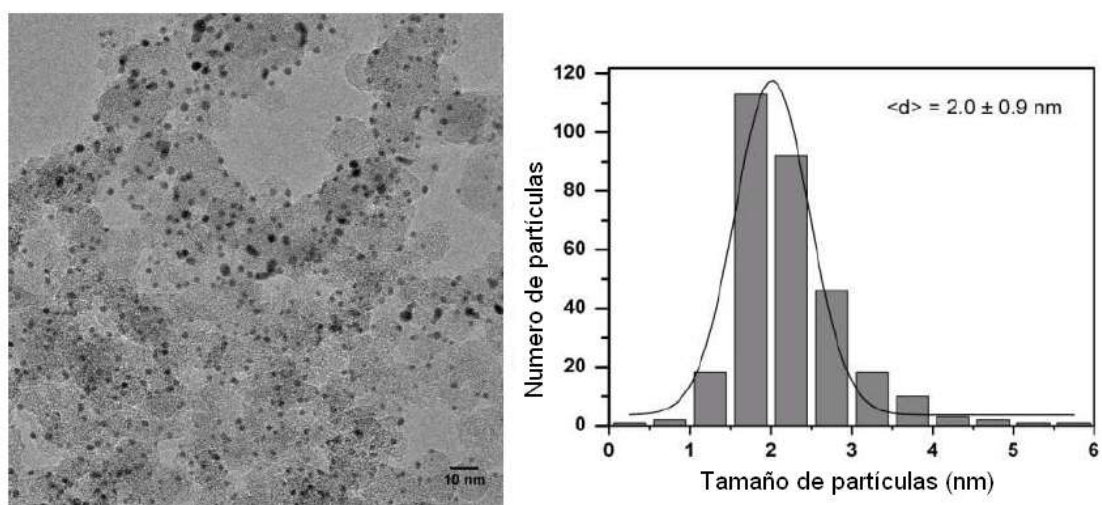


Figura 5.3. Imagen TEM del 8%Pt/C preparado por la ruta de carbonilos y distribución de nanopartículas de Pt ^[7].



5.1.1.3 Espectroscopía FT-IR in-situ de la oxidación de CO sobre catalizadores Pt-5%óxido-C

La espectroscopía infrarroja, cuyo uso ha sido propuesto desde los 80's para el estudio in-situ de interfaces electrodo/solución, aporta información sobre la identificación de especies químicas y posibles estructuras de las especies adsorbidas e intermediarios de reacción sobre un electrodo polarizado, así como los cambios de enlace, orientación y ambiente local. Con esta técnica puede detectarse el espectro de especies adsorbidas en cantidades correspondientes a fracciones de monocapa^[8].

Mediante la espectroscopía infrarroja se detectan las vibraciones intra-moleculares y estas proporcionan información química específica. Como la mayoría de los solventes, y en particular el agua, absorben la radiación infrarroja, se trabaja habitualmente en celdas especiales, en las cuales el electrodo de trabajo se coloca muy próximo a la ventana transparente; la capa de electrolito entre la superficie del disco y la ventana debe tener un espesor de entre 0.2 y 2 μm . El arreglo experimental más común incluye la reflexión especular de un haz de radiación IR desde la superficie del electrodo, el cual ha sido pulido previamente hasta obtener una superficie con acabado tipo espejo.

Las mediciones FTIR se realizaron en un espectrómetro Bruker IFS66 bajo condiciones de reflexión externa, utilizando un ángulo incidente de 65° . Se utilizó un detector MCT (mercurio, cadmio, telurio) con N_2 líquido y una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de oro policristalino de 5 mm de diámetro, en el cual se depositaron 10 μL de una suspensión acuosa de los catalizadores a analizar (8%Pt/C, 10%Pt-5% TiO_2 -C-SG, 10%Pt-5% SnO_2 -C-SG y 10%Pt- SnO_2 -C-PP). La oxidación de CO se realizó, burbujeando el gas por 5 minutos manteniendo un potencial de 0.1 V (ENH) para adsorber el CO. Posteriormente, se burbujeó N_2 gas por 30 min para eliminar el CO disuelto en el electrolito

(H_2SO_4 0.5 M). Y finalmente, se aplicó un barrido de potencial de 0.1 a 0.9 V (ENH) y se determinó por espectroscopía FTIR la interacción del CO-Pt (2058 cm^{-1}) y la formación del CO_2 -Pt (2343 cm^{-1}), respecto al potencial aplicado.

En la Figura 5.4-A y 5.4-B se presenta una serie de espectros FTIR de los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico, comparados con el 10%Pt-C-CR. Específicamente, en la figura superior 5.4-A se presentan los espectros FTIR obtenidos de la oxidación de CO a diferentes potenciales sobre el material 10%Pt-C-CR, preparado por la ruta de carbonilos, la banda alrededor de 2058 cm^{-1} fue asignada a la adsorción de CO_L en los sitios Pt^[9-11].

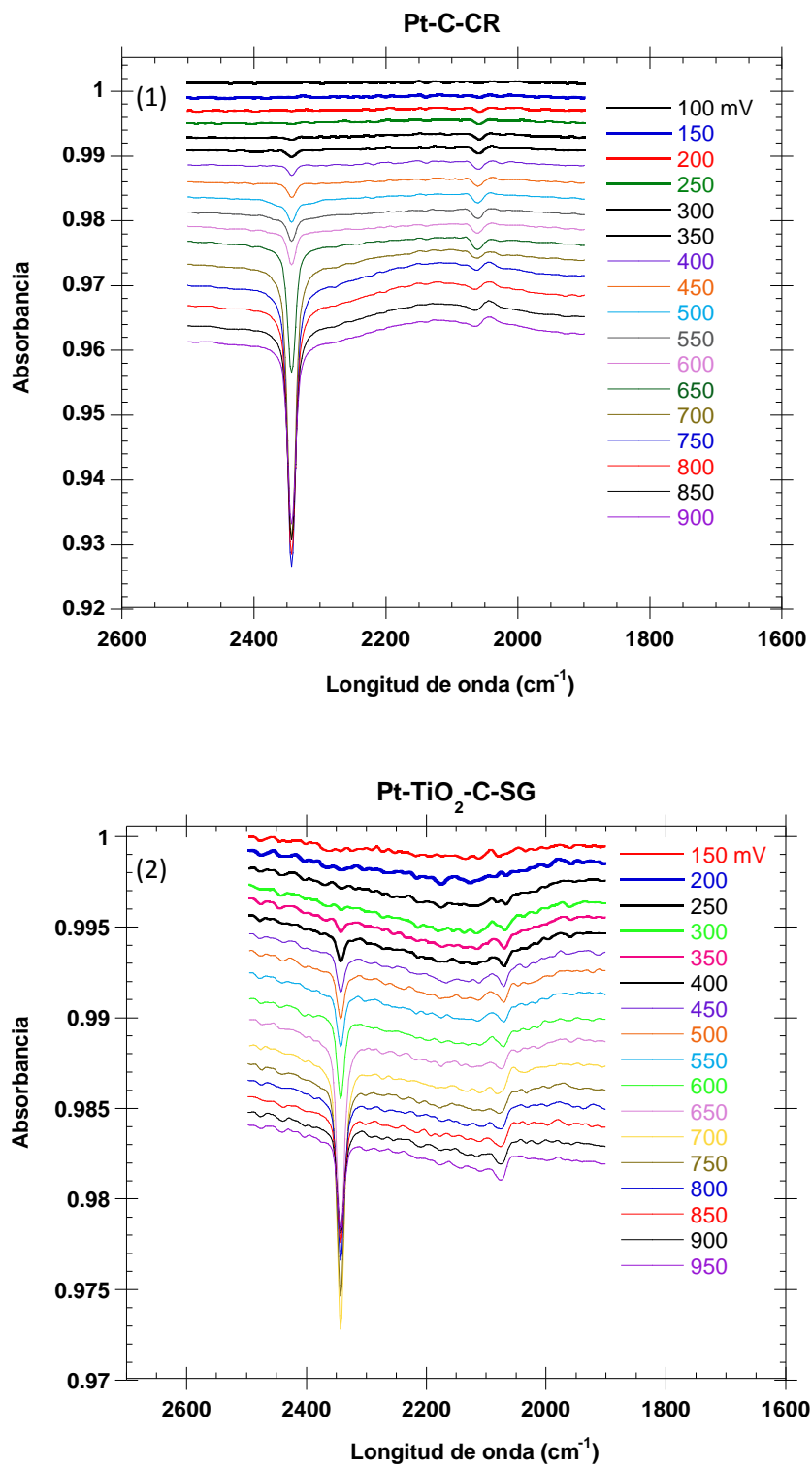


Figura 5.4-A Espectroscopía FT-IR en forma in-situ de la oxidación de CO en los electrocatalizadores (1) Pt-C-CR y (2) 10%Pt-5%TiO₂-C-SG en H₂SO₄ 0.5 M a 25°C sobre un electrodo de oro de Ø=5 mm, aplicando un potencial de 0.001V s⁻¹.

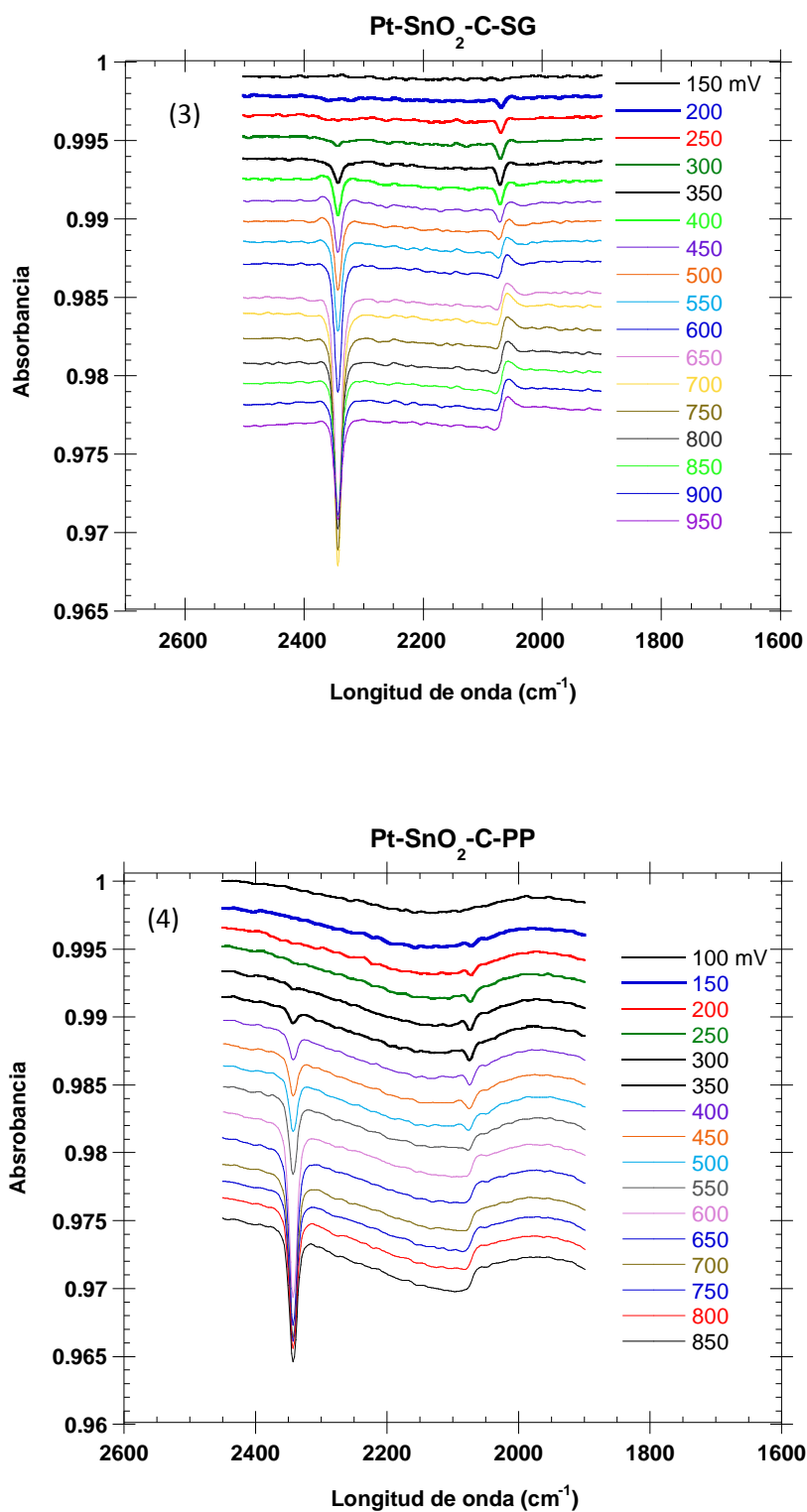


Figura 5.4-B Espectroscopía FT-IR en forma in-situ de la oxidación de CO en los electrocatalizadores (3) 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y (4) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP en H₂SO₄ 0.5 M a 25°C sobre un electrodo de oro de Ø=5 mm, aplicando un potencial de 0.001V s⁻¹.

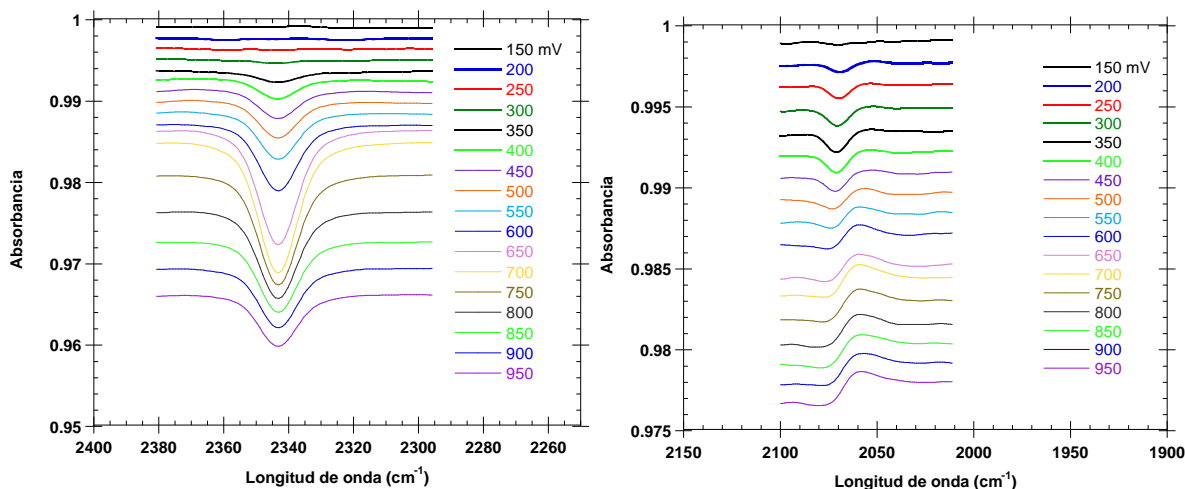


Figura 5.4-D Espectroscopía FT-IR en forma in-situ de la oxidación de CO en los electrocatalizadores 10%Pt-5%SnO₂-C-PP en H₂SO₄ 0.5 M a 25°C sobre un electrodo de oro de Ø=5 mm, aplicando un potencial de 0.001 V s⁻¹.

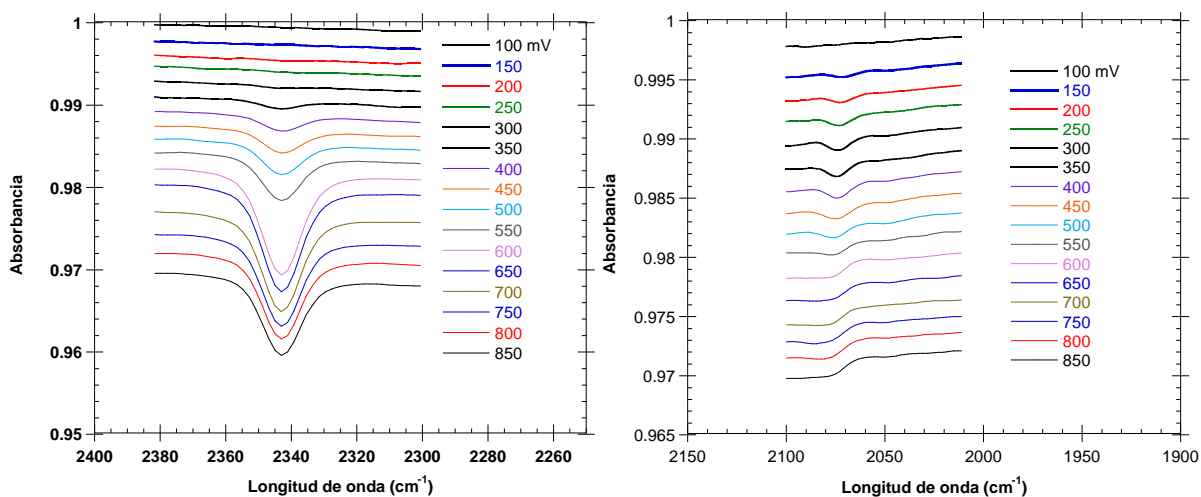


Figura 5.4-C Espectroscopía FT-IR en forma in-situ de la oxidación de CO en los electrocatalizadores 10%Pt-5%SnO₂-C-SG en H₂SO₄ 0.5 M a 25°C sobre un electrodo de oro de Ø=5 mm, aplicando un potencial de 0.001 V s⁻¹.

Los resultados de la espectroscopia IR en la adsorción de CO sobre electrodos de platino policristalino indican la formación de dos tipos de enlace del CO sobre el Pt, uno lineal y otro puenteado [12-13]. Los enlaces lineales (CO-Pt) se llevan a cabo sobre un átomo de Pt (111), mientras que los de tipo puenteado ocupan dos átomos de platino Pt(111) y Pt (100) [14-15]. Las señales lineales y de puente de estiramiento IR del enlace C-O sobre electrodos de Pt(111) son detectadas alrededor de 2020-2059 cm⁻¹ y 1780-1830 cm⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, de acuerdo a las señales IR de los catalizadores sintetizados el tipo de enlace C-O-Pt que se lleva a cabo es de manera lineal. Como es de esperarse,

cuando se aplica el potencial hasta un valor de 0.30 V (ENH), se observa la formación de una nueva banda alrededor de 2343 cm^{-1} , la cual es asignada al modo de vibración C-O del CO_2 , como productor de la electrooxidación del CO adsorbido. En el caso del catalizador 10%Pt-5%TiO₂-C-SG (Figura inferior 5.4-A) la banda del CO_L aparece alrededor de 2068-2070 cm^{-1} y la banda del CO₂ alrededor de 2343 aparece también a un potencial de 0.3 V (ENH). Los espectros FTIR de las muestras Pt-SnO₂-C-SG y Pt-SnO₂-C-PP muestran resultados similares al catalizador 10%Pt-5%TiO₂-C-SG.

Un análisis más detallado sobre el efecto promocional o ligando de las especies TiO₂ y SnO₂ sobre los átomos de Pt para la frecuencia de estiramiento del enlace C-O respecto al potencial aplicado se presenta en la Figura 5.5-(a), en la cual se encontró que los catalizadores Pt-óxido-C presentan una frecuencia de enlace mayor respecto a la que se obtiene con el Pt-C, esto significa que un enlace débil del CO en los sitios del Pt, lo cual es causado probablemente por la interacción química entre los átomos del Pt con el Ti y Sn, que produce una modificación electrónica en el Pt^[16]. El material 10%Pt-5%SnO₂-C presentó la mayor frecuencia de estiramiento de C-O, lo que significa que la presencia del Sn debilita la adsorción del CO en los sitios de Pt, comparados con las especies de Ti.

La Figura 5.5 (b) muestra la integración de la banda de CO₂ en función del potencial aplicado sobre 10%Pt-C y 10%Pt-5%óxido-C. Donde se puede apreciar que la formación de la banda de CO inicia a un potencial de 0.3V sobre el catalizador Pt-C y los nanocompósito Pt-óxido-C. Al integrar la banda de CO₂ de los diferentes materiales, se observa que en la s muestras de 10%Pt-5%óxido-C una formación máxima de la banda de CO₂ a un potencial de 0.7 V (ENH), a potenciales mayores a 0.7 V la formación de CO₂ empieza a reducir. En el caso de la muestra 10%Pt-C, la máxima formación de CO₂ se encuentra a un potencial de 0.9 V (ENH), lo que significa una mayor interacción de la banda CO con los átomos de Pt. Por lo tanto, en el catalizador 10%Pt-C es necesario aplicar valores de potencial mayores a 0.9 V para oxidar completamente el CO.

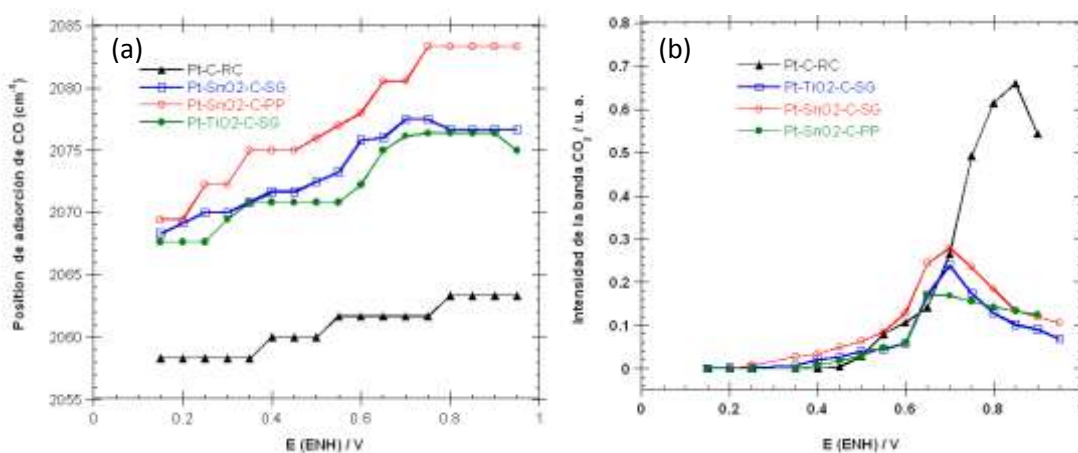


Figura 5.5 (a) Posición de la banda de CO y (b) Integración de la intensidad de la banda generada de CO₂ en función del potencial aplicado sobre los catalizadores 10%Pt/C y 10%Pt/5%óxido/C preparados por foto-dépósito químico.

5.1.1.4 Análisis TGA-DTA de los nanocompuestos 5%ZnO-C, 5%TiO₂-C y 5%SnO₂-C

En la figura 5.6-a y 5.6-b se presentan los resultados del estudio de estabilidad térmica mediante el análisis termogravimétrico TGA-DTA de los nanocompuestos sintetizados TiO₂-C, SnO₂-C y ZnO-C comparados con el carbón Vulcan.

En la figura 5.6-a se muestra el gráfico de pérdida de masa, respecto al incremento de la temperatura desde 25 a 800°C. A bajas temperaturas de 100°C se observa un pequeño porcentaje de pérdida de masa, asociado a la evaporación de agua. Cuando la temperatura se incrementa hasta 400°C, la pérdida de masa es entre 3 a 5 % con el siguiente orden decreciente: ZnO-C < SnO₂-C < TiO₂-C. A temperaturas mayores a 500°C se observa la oxidación de carbón. El 50% en peso de muestra permanece a 500 °C para el TiO₂-C, 550 °C para el ZnO-C y 560 °C para el SnO₂-C, mientras que en el carbón se observa a los 600 °C. Una vez que la temperatura alcanza los 800 °C, el % en peso observado es de 4.9, 4.9, 3.7 y 0.0% para el TiO₂-C, SnO₂-C, ZnO-C y carbón, respectivamente.

La figura 5.6-b presenta el gráfico de diferencial de temperatura respecto al incremento de temperatura. Se observó que el carbón presenta un pico exotérmico de oxidación del carbón alrededor de 631 °C. En el caso de los compósitos SnO₂-C y ZnO-C, la oxidación del carbón ocurre a 607 °C y 575 °C respectivamente, mientras que en el TiO₂-C ocurre a los 528 °C. Estas modificaciones de estabilidad térmica del carbón, se deben a la interacción oxido-carbón [2,7].

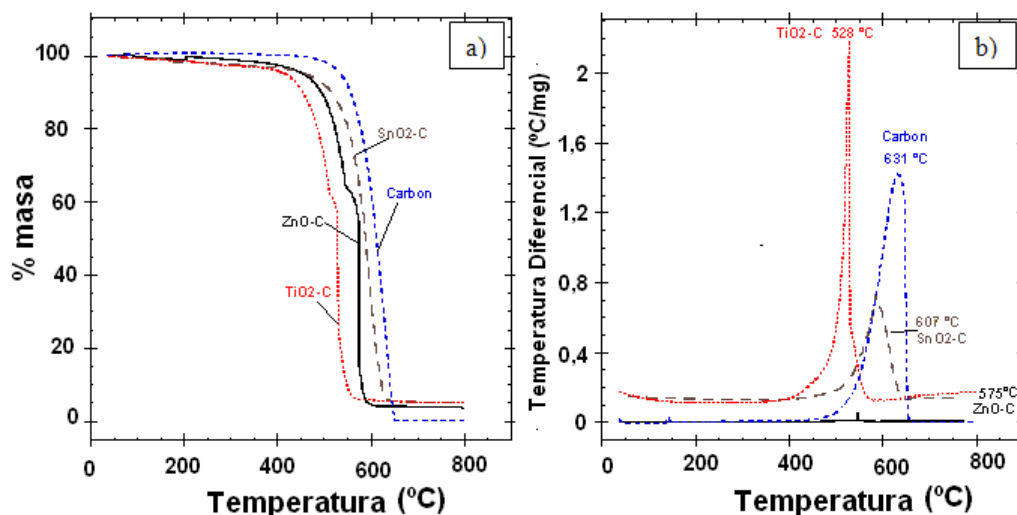


Figura 5.6 Análisis (a) DTA y (b) TGA de los diferentes compósitos ZnO-C, SnO₂-C y TiO₂-C comparados con el carbón Vulcan. Rampa de temperatura de 30 a 800°C en atmósfera de aire.

5.1.2 Caracterización Electroquímica

5.1.2.1 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-5%óxido-C

En la Figura 5.7 se observan los voltamogramas cíclicos obtenidos de los catalizadores 10%Pt-5%TiO₂-C-SG, 10%Pt-5%ZnO-C-PP, 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y 10%Pt-5%SnO₂-C-PP preparados por depósito foto-químico comparados con el material 10%Pt-C preparado por la ruta de carbonilos. Se observa los nanocompósitos sintetizados con diferente óxido, presentan la respuesta característica del Pt con mayor densidad de corriente comparados con el voltamograma obtenido del Pt-C, evaluado a las mismas condiciones.

El material que presenta mayor carga no-faradaica o carga de la doble capa es el material 10%Pt-ZnO-C-PP, respecto a los otros catalizadores sintetizados. Así mismo, se encontró que la intensidad del pico de reducción de óxidos (Pt-O) alrededor de 0.8 V (ENH) varía para los diferentes materiales sintetizados, observándose una mayor atenuación en el material Pt-C.

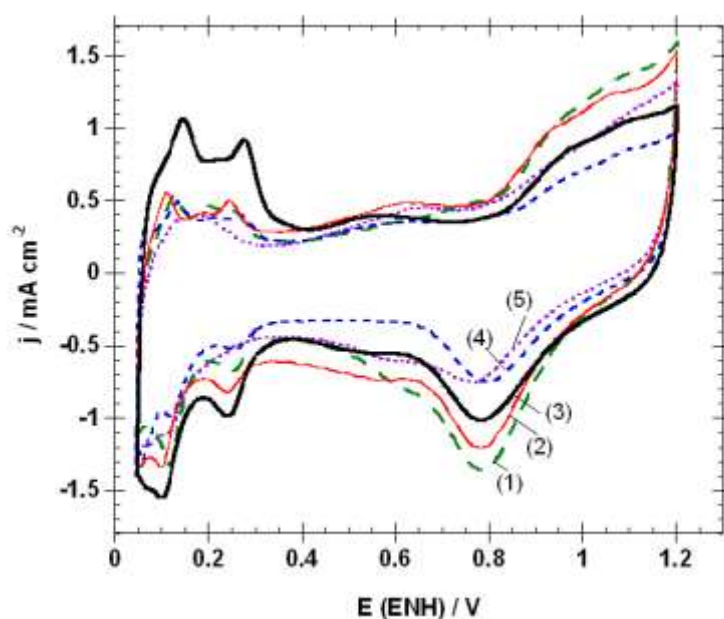


Figura 5.7 Voltametría cíclica sobre los electrocatalizadores (1)10%Pt-5%SnO₂-C-SG, (2) 10%Pt-5%ZnO-C-PP, (3)10%Pt-5%TiO₂-C-SG, (4) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP y (5) Pt/C en H₂SO₄ 0.5 M a 50 mV s⁻¹ y 25°C.

5.1.2.2 CO stripping de los catalizadores Pt-5%óxido-C.

El método de adsorción de CO sobre los electrodos de 10%Pt-C y 10%Pt-5%óxido-C de Pt, se llevó a cabo para determinar el área superficial electroquímicamente activa (EAS_{CO}). Los experimentos fueron llevados a cabo en las mismas condiciones: H₂SO₄ (0.5 M) como electrolito, 5 minutos de

saturación con CO manteniendo un potencial de 0.1 V (ENH) para adsorber una monocapa de CO en el Pt, correspondiente a 0.420 mC cm^{-2} y posteriormente se burbujeo N_2 por 15 minutos para eliminar el CO disuelto en el electrolito. Se aplicaron dos ciclos de voltametría cíclica desde 0.05 V hasta 1.2 V (ENH). En la Figura 5.8 se presentan los resultados del primer ciclo de oxidación de CO, la carga de CO en mC (Q_{CO}) se determinó determinada del área bajo la curva del pico de oxidación del CO mediante la sustracción del segundo ciclo respecto al primero. Los valores de Q_{CO} se utilizaron para determinar el EAS_{CO} mediante la ecuación 3.3, los valores obtenidos de EAS_{CO} se especifican en la Tabla 5.2:

$$\text{EAS}_{\text{CO}} = \frac{Q_{\text{CO}}}{0.420 \text{ mC cm}^{-2}} \quad (3.3)$$

En la Figura 5.8, se observa que la presencia de los átomos de Ti, Sn y Zn en los materiales de 10%Pt-5%óxido-C modifica la adsorción y la fuerza de enlace del CO en los átomos de Pt. Un primer resultado a resaltar, es que la oxidación de CO se favorece a potenciales menores en los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C, respecto al catalizador 10%Pt-C.

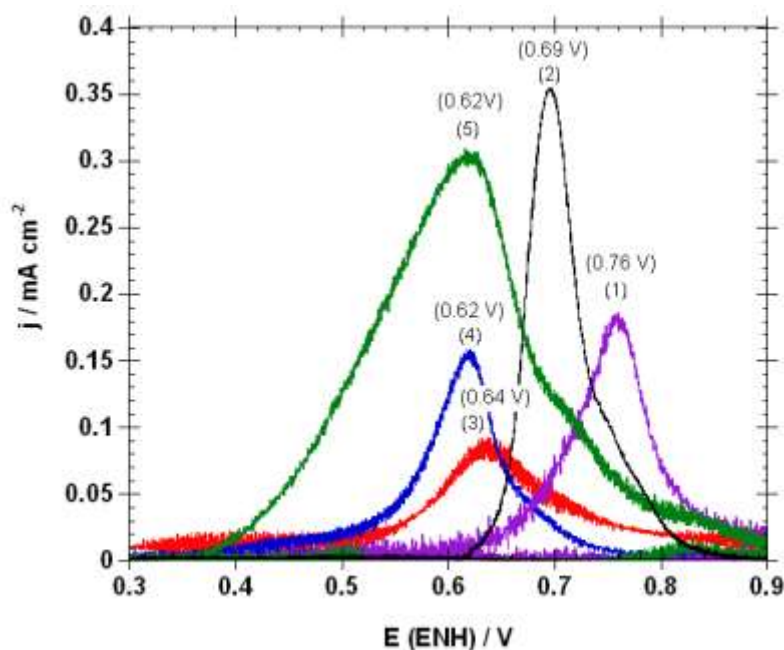


Figura 5.8 Oxidación de CO sobre los electrocatalizadores (1) 8% Pt/C, (2) 10%Pt-5%TiO₂-C-SG, (3) 10%Pt-5%ZnO-C, (4) 10%Pt-5%SnO₂-C-SG en y (5) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP H₂SO₄ 0.5 M saturado de CO a una velocidad de 5 mVs^{-1} y 25°C . 0.420 mC cm^{-2} corresponde a una monocapa de CO adsorbida^[8].

Un segundo resultado a destacar, es la cantidad de CO oxidado sobre los diferentes materiales de 10%Pt-5%óxido-C, es decir se observa una variación significativa en la cantidad de carga eléctrica requerida para remover una monocapa de CO adsorbido en la superficie de estos materiales con 5% óxido. A pesar de que los experimentos se realizaron en las mismas condiciones experimentales, se observa que dependiendo del óxido presente en los electrodos, es la cantidad de CO oxidado. Estudios recientes indican que la máxima saturación obtenida en electrodos de Pt poli-cristalino es alrededor de 90% de una monocapa, considerando que una molécula de CO es absorbido por cada átomo de platino. Se observa que los catalizadores de 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y 10%Pt-5%SnO₂-C-PP, que tienen presentes átomos de Sn favorecen la oxidación de CO a potenciales bajos de 0.62 V (ENH) respecto a los requeridos con el Pt-C. Asimismo, se observa que con el 10%Pt-5%SnO₂-C-PP oxida una mayor fracción de monocapa de CO adsorbida respecto a los otros materiales. Estos resultados coinciden con lo observado en los análisis de IR-CO, donde se observa que este material presenta mayor vibración del enlace C-O, indicando una baja interacción con el Pt.

5.1.2.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt-5%óxido-C

En la Figura 5.9 se presenta la comparación de la respuesta electroquímica obtenida para la RRO sobre los diferentes catalizadores sintetizados de 10%Pt-5%Óxido-C a una misma velocidad de rotación de 900 rpm comparados con el Pt-C. Se observa que el material 10%Pt-5%TiO₂-C-SG presenta una transferencia electrónica mayor para llevar a cabo la RRO, seguido de los catalizadores 10%Pt-5%SnO₂-C y 10%Pt-5%ZnO-C, los cuales presentan transferencia electrónica mayor que el Pt-C

En la Figura 5.10, se observan las curvas de Tafel, las cuales se obtuvieron realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético a partir del cual se obtuvieron los parámetros cinéticos que se indican en la tabla 5.2.

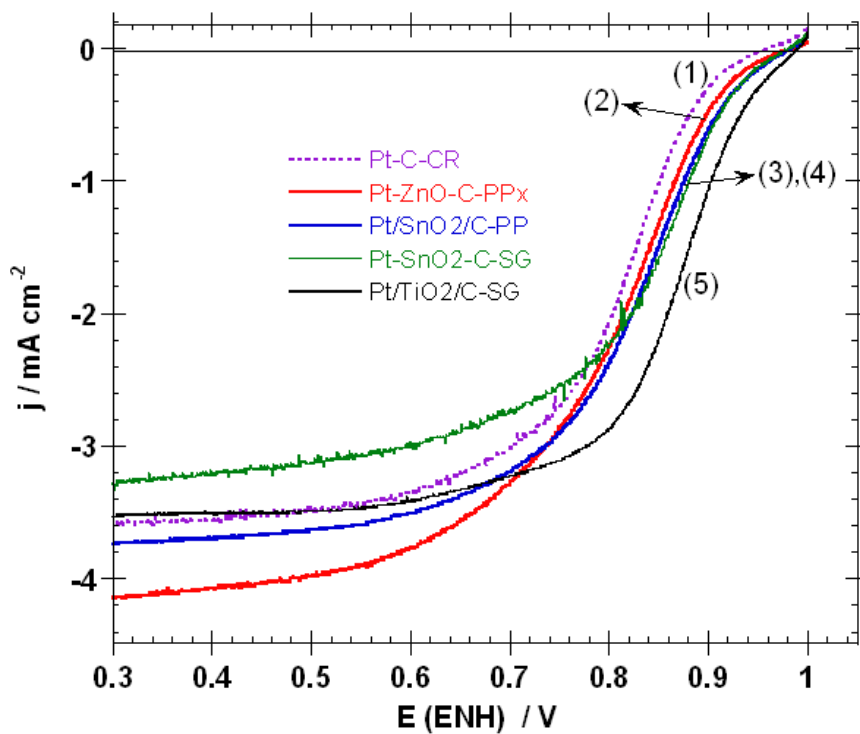


Figura 5.9 Reacción de reducción de oxígeno sobre los electrocatalizadores (1) 8%Pt/C, (2) 10%Pt-5%ZnO-C (3) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP, (4) 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y (5) 10%Pt-5%TiO₂-C-SG en H₂SO₄ 0.5 M a una velocidad de rotación de 900 rpm y 5mVs⁻¹. T=25°C.

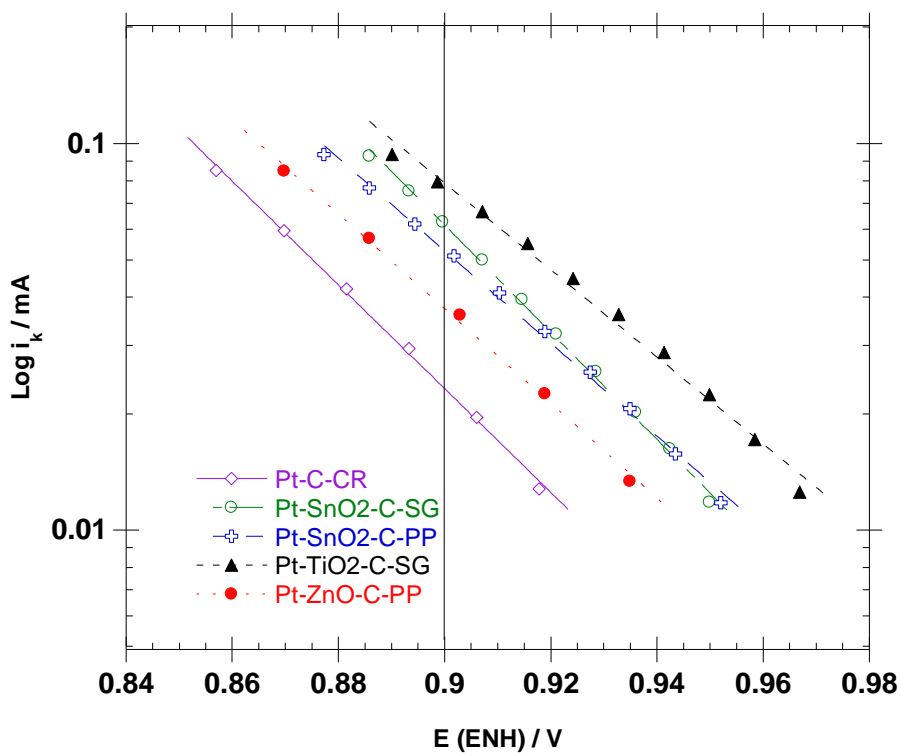


Figura 5.10 Grafico de Tafel de los catalizadores sintetizados por foto-depósito químico 10% Pt/C y 10%Pt-5%óxido-C.



De acuerdo a los resultados de la Tabla 5.2 se observa que el material 10%Pt-5%SnO₂-C-SG presenta la mayor densidad de corriente de 143.06 mA cm⁻²_{CO} a un potencial de 0.9 V (ENH). Teóricamente los valores de pendiente de Tafel varían entre 120 y 60 mV dec⁻¹, valores menores a 30 mV (a 25°C) experimentalmente no han sido observados, mientras que pendientes de Tafel mayores a 120 mV (a 25°C) se presentan en materiales que presentan un arreglo complejo o muestran películas de óxidos o barreras extras, de otro tipo^[13]. Valores bajos de pendientes de Tafel se observan cuando se favorece la transferencia electrónica y mejoran la energía de activación incrementando la velocidad de reacción, como se observa para los cuatro catalizadores sintetizados, los cuales presentan pendientes de Tafel de 70 a 80 mV dec⁻¹. Los resultados obtenidos del gráfico de Koutecky-Levich, indican que el mecanismo de la RRO sobre los electrodos preparado se lleva a cabo por una transferencia electrónica de cuatro electrones (n=4e⁻) al determinarse una pendiente de Koutecky-Levich de 105-107 en mA⁻¹ rpm^{1/2}, respecto al valor teórico (b=100.7 mA⁻¹ rpm⁻¹)^[1], para los muestras de Pt/C, Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C.

Tabla 5.2 Parámetros cinéticos de los catalizadores 10%Pt/C y 5%Pt-5%oxido-C preparados por foto-depósito.

Electrocatalizador	EAS _{CO} (cm ²)	-b mV dec ⁻¹	Tamaño de cristal (nm)	Pendiente Koutecky- Levich (mA ⁻¹ rpm ^{1/2})	j _k a 0.9 V (ENH) (mA cm ⁻² _{CO})
8%Pt-C-CR	0.75	74	2.9	106.88	30.94
10%Pt-5%TiO ₂ -C-SG	0.83	72	8.2	107.65	95.19
10%Pt-5%SnO ₂ -C-SG	0.43	72	4.7	107.13	143.06
10%Pt-5%SnO ₂ -C-PP	1.8	71	7.3	105.72	29.33
10%Pt-5%ZnO-C-PP	0.35	80	8.3	86.42	89.5

5.2 Catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados por CVD.

Con el objetivo de analizar el efecto de un segundo método de síntesis (CVD) en la preparación de catalizadores 10%Pt-5%oxido-C para la RRO y comparar la respuesta electroquímica con un material 10%Pt-C preparado a las mismas condiciones (CVD), se prepararon cuatro materiales adicionales, utilizando los óxidos estudiados por el método foto-químico. En la tabla 5.3 se especifican los

catalizadores de 10%Pt-5%óxido-C preparados por CVD^[17]. Los precursores utilizados fueron $C_{10}H_{14}O_4Pt$ (Aldrich), nanopartículas de TiO_2 , SnO_2 y ZnO comerciales.

Tabla 5.3 Electrocatalizadores de Pt-C y Pt-5%óxido-C sintetizados por CVD

Catalizador	Pendiente Koutecky-Levich ($mA^{-1} rpm^{1/2}$)	EAS_{CO} (cm^2)	$b / mV dec^{-1}$	$E (ENH) / V a$ $i_k=0.01 mA$	Posición del pico de oxidación de CO
10%Pt-C-CVD	98.3	0.87	75	6.68×10^{-6}	0.76
10%Pt-5% TiO_2 -C-CVD	112.01	4.16	75	1.05×10^{-6}	0.77
10%Pt-5% SnO_2 -C-CVD	116.19	0.21	120	6.82×10^{-6}	0.78
10%Pt-5% ZnO -C-CVD	76.58	1.62	122	3.45×10^{-6}	0.77

5.2.1 Caracterización Física

5.2.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) de catalizadores Pt-5%óxido-C

En la Figura 5.11 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores de 10%Pt-C-CVD y 10%Pt-5%óxido-C-CVD preparados por CVD. Se observa que los cuatro materiales sintetizados por CVD presentan una estructura cristalina, mostrando los planos cristalográficos del Pt (111), (200), (220) y (311) con diferente intensidad. El material Pt/C presenta mayor intensidad en las señales del Pt fcc, mientras que el Pt-ZnO-C es el material con menor intensidad en los picos cristalográficos tanto del Pt como del ZnO (100), (002) (101) (110) (103), de acuerdo a la base de datos JCPDS 36-1451^[18]. También se observan los planos cristalográficos del SnO_2 (fase casiterita) mostrando dos picos representativos de esta fase aproximadamente a 34 y 52° theta correspondientes a los planos SnO_2 (101) y SnO_2 (211) de acuerdo a la base de datos JCPDS 41-1451^[19]. Cabe mencionar, que a pesar de tener un contenido de 5% de óxido, se observa claramente la cristalinidad de los óxidos en los catalizadores, debido principalmente a que se utilizaron óxidos comerciales, los cuales ya presentan la cristalinidad. La posición de los planos cristalográficos tanto del Pt como de los óxidos, permanecen en sus posiciones de 2theta, lo que significa que no existe alguna aleación o la interacción Pt-óxido es débil.

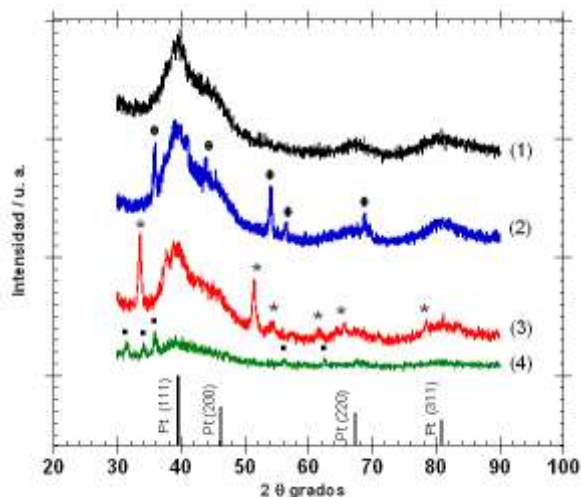


Figura 5.11 DRX de los catalizadores (1)10%Pt/C, (2) 10%Pt/5%TiO₂/C, (3) 10%Pt/5%SnO₂/C y (4)10%Pt/5%ZnO/C preparados por CVD Planos cristalográficos del •ZnO, *SnO₂ y TiO₂.

5.2.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de catalizadores Pt-C y Pt-5%TiO₂-C sintetizados por CVD.

En la Figura 5.12 se muestran las imágenes de TEM de los catalizadores 10%Pt-C-CVD y 10%Pt/5%TiO₂/C-CVD sintetizados por CVD. Se observa que en ambos materiales se obtuvieron nanopartículas de Pt con un tamaño promedio menor a 5 nm. En el caso del material Pt-C-CVD las nanopartículas de Pt se encuentran distribuidas de una manera más homogénea comparadas con el catalizador Pt-TiO₂-C-CVD.

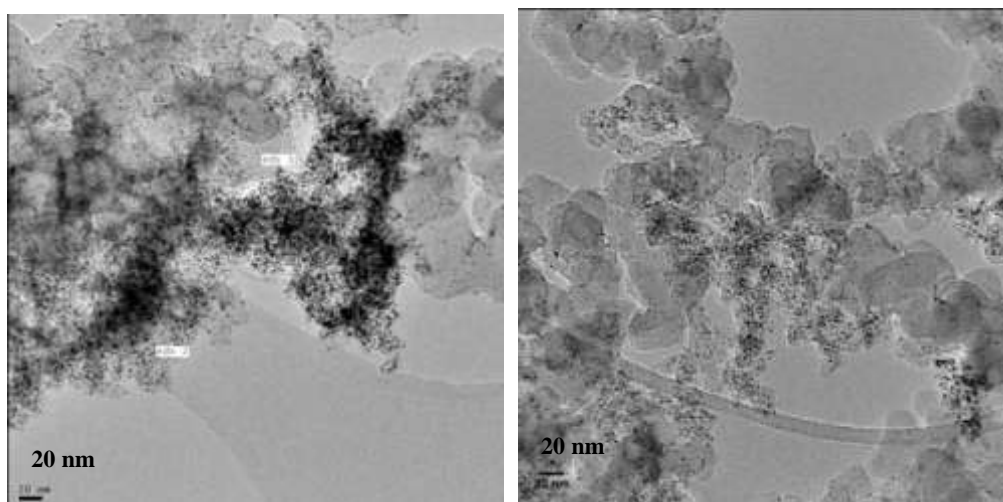


Figura 5.12 Imágenes de TEM del (a) 10%Pt/5%TiO₂/C-CVD y (b)10%Pt-C-CVD

5.2.2 Caracterización electroquímica

5.2.2.1 Voltametría Cíclica de los catalizadores Pt-5%óxido-C.

Un resultado electroquímico sobresaliente encontrado en los catalizadores de Pt-5%óxido-C preparados por CVD, fue la respuesta electroquímica obtenida cuando se utiliza como óxido al TiO_2 , respecto a los otros dos óxidos (SnO_2 y ZnO) y al Pt/C. En la Figura 5.13 se observan los voltamogramas cíclicos obtenidos de los catalizadores 10%Pt-5% TiO_2 -C-CVD, 10%Pt-5% SnO_2 -C-CVD y 10%Pt- ZnO -C-CVD preparados por CVD comparados con el 10%Pt-C-CVD preparado por la misma ruta de síntesis. Se observa la respuesta característica del Pt en todos los materiales sintetizados y una mayor densidad de corriente es obtenida con el catalizador 10%Pt- TiO_2 -C. Estos resultados están relacionados con el área electroquímicamente activa superficial ($\text{EAS}_{(\text{CO})}$) obtenida por CO stripping, los cuales se presentan en la Tabla 5.3.

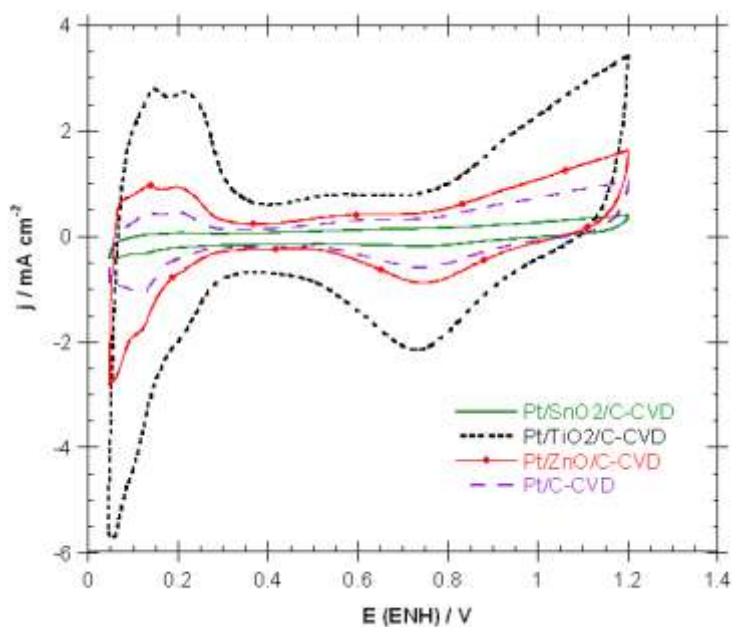


Figura 5.13 Voltametría cíclica sobre los electrocatalizadores 10%Pt/C y 10%Pt/5%óxido/C preparados por CVD en H_2SO_4 0.5 M a 50 mV s^{-1} y 25°C .

5.2.2.2 CO stripping de los catalizadores Pt-5%óxido-C

En la Figura 5.14 se presentan los resultados de CO stripping, donde se encontró que el Pt- TiO_2 -C-CVD requiere una mayor carga electrónica para oxidar una monocapa de CO adsorbida, lo que significa un área electroquímica superficial más grande (4.16 cm^2), comparada con el EAS obtenido con el Pt/C-CVD, Pt- SnO_2 -C-CVD y Pt- ZnO -C-CVD de 0.87 , 0.21 y 1.62 cm^2 .

Estos resultados se pueden atribuir a una mayor distribución del Pt en la superficie del catalizador Pt-TiO₂-C-CVD respecto al obtenido con Pt-SnO₂-C-CVD y Pt-ZnO-C-CVD, lo cual podría corroborarse con TEM de los catalizadores Pt-SnO₂-C-CVD y Pt-ZnO-C-CVD. También se relaciona tanto a la cantidad real de Pt en (% wt.) en las muestras preparadas por CVD y en a la interacción del Pt-Ti, respecto a los otros enlaces de Pt-Sn y Pt-Zn. En la Figura 5.15 se observa que en los materiales Pt-5%oxido-C-CVD se dificulta la oxidación de CO, ya que comparado con el Pt/C se requiere aplicar un potencial mayor a 0.76 para lograr una oxidación completa. El valor de potencial del máximo de la curva de oxidación se presenta en la Tabla 5.3.

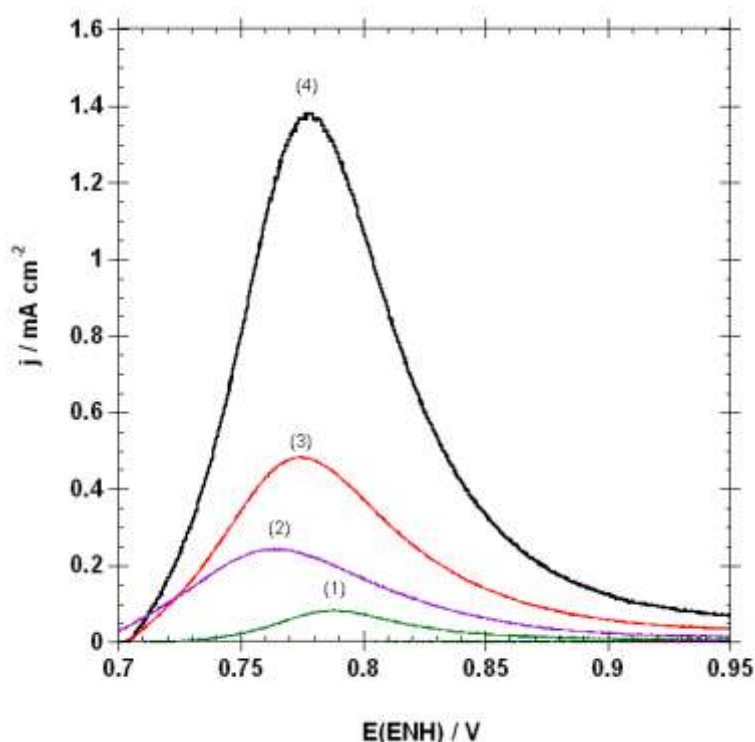


Figura 5.14 Oxidación de CO sobre los electrocatalizadores preparados por CVD (1) 10%Pt-5%SnO₂-C-CVD, (2) 10%Pt/C-CVD, (3) 10%Pt-5%ZnO-C-CVD, (4) 10%Pt-5%TiO₂-C-CVD en H₂SO₄ 0.5 M saturado de CO a una velocidad de 5mVs⁻¹ y 25°C.

5.2.2.3 Reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores Pt/5%oxido/C

En la Figura 5.15 se presenta la comparación de la respuesta electroquímica obtenida para la RRO sobre los diferentes catalizadores sintetizados por CVD de Pt-5%Oxido-C a una misma velocidad de rotación de 900 rpm comparados con el Pt-C-CVD. Se observa que el material Pt-5%TiO₂-C-CVD presenta una transferencia electrónica favorecida para llevar a cabo la RRO, seguido del catalizador

Pt-C-CVD, mientras que los catalizadores Pt-5%SnO₂-C-CVD y 10%Pt-5%ZnO-C-CVD, muestran una actividad electroquímica deficiente para la RRO.

En la Figura 5.16, se observan las curvas de Tafel, las cuales se obtuvieron realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético a partir del cual se obtuvieron los parámetros cinéticos que se indican en la tabla 5.3

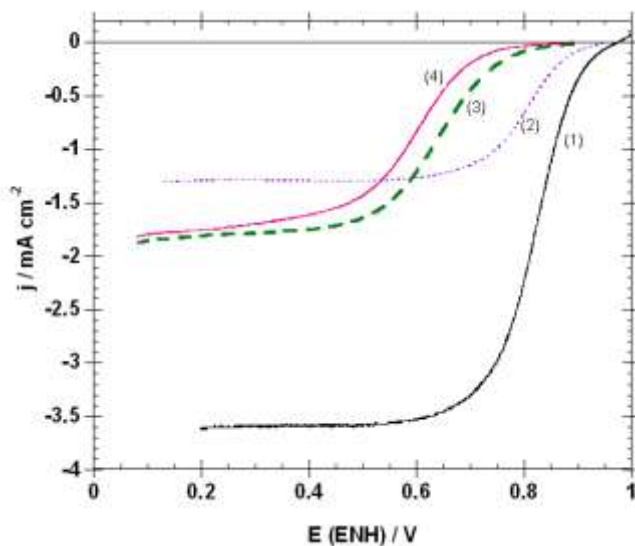


Figura 5.15 Reacción de reducción de oxígeno sobre los electrocatalizadores (1) 10%Pt-5%TiO₂-C-CVD (2)10%Pt/C-CVD, (3) 10%Pt-5%SnO₂-C-CVD y (4) 10%Pt-5%ZnO-C-CVD en H₂SO₄ 0.5 M a una velocidad de rotación de 900 rpm y 5mVs⁻¹. T= 25°C.

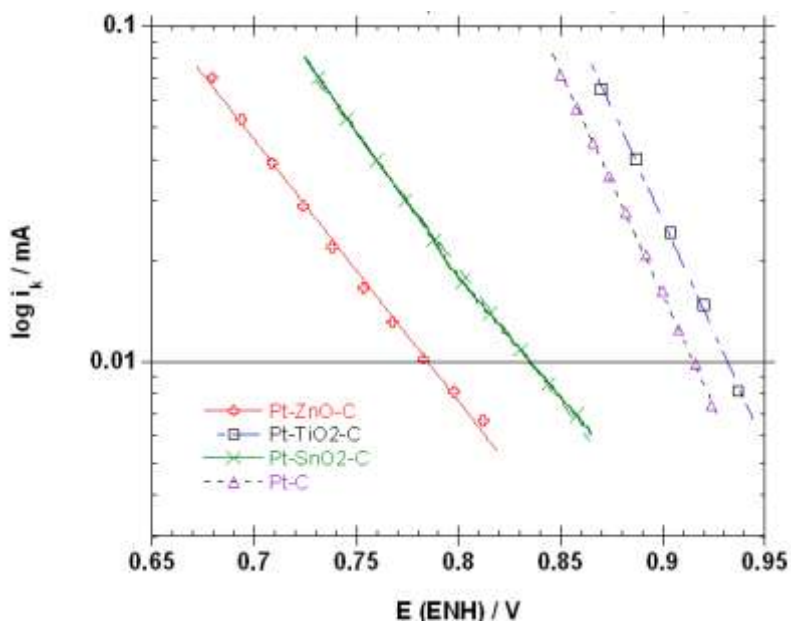


Figura 5.16 Grafico de Tafel de los catalizadores sintetizados por CVD 10% Pt/C y 10%Pt-5%oxido-C.

5.3 Pendientes de Tafel de los catalizadores 10%Pt-C y 10%Pt-5%óxido-C preparados por foto-depósito y CVD.

En la Figura 5.17 se comparó la actividad electrocatalítica para la RRO sobre los catalizadores 10%Pt-C y 10%Pt-5%TiO₂-C preparados por CVD y foto-depósito químico que presentaron la mayor respuesta electroquímica mediante el gráfico de Tafel, donde se encontró que independientemente del método de síntesis utilizado, los catalizadores que contienen 5% de TiO₂, tienen una respuesta electroquímica mayor respecto al Pt-C.

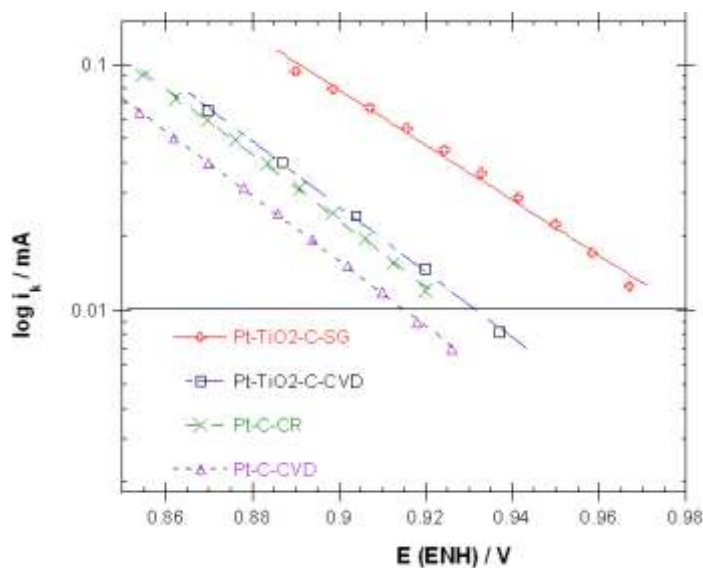


Figura 5.17 Gráfico de Tafel de los catalizadores 10% Pt/C y 10%Pt-5%TiO₂-C sintetizados por foto-depósito químico y CVD.

Al analizar la actividad catalítica de los compuestos 10%Pt-5%TiO₂-C preparados por ambas rutas de síntesis (foto-depósito químico y CVD) se encontró que el método de foto-depósito químico conduce a materiales con mayor actividad para la RRO, respecto al mismo material preparado por CVD. Estos resultados están asociados a la interacción química que se logra entre el TiO₂-C y el Pt-TiO₂, mediante depósito foto-catalítico

En las Figuras 5.18-(a) y 5.18-(b), se presentan los gráficos de Tafel de los catalizadores 10%Pt-5%SnO₂-C y 10%Pt-5%ZnO-C comparados con el 10%Pt-C preparados por CVD y foto-depósito químico, respectivamente. Como se observa en estos gráficos, cuando se comparan la actividad catalítica de los materiales que contienen óxido, preparados por foto-depósito químico, presentan una respuesta más favorable cinéticamente para la RRO comparados con el Pt-C. Sin embargo, cuando se utiliza el método CVD, se obtiene una respuesta menos favorable cuando se tiene la presencia de los óxidos en los catalizadores comparados con el Pt-C, esto se debe principalmente a la interacción Pt-C y a la baja distribución de los sitios activos de Pt que se obtiene por el método CVD.

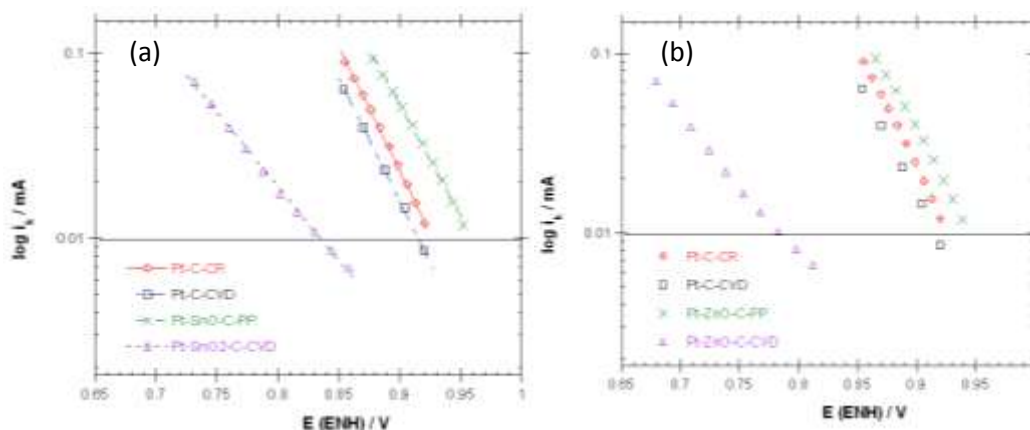


Figura 5.18 Grafico de Tafel de los catalizadores (a)10%Pt-5%SnO₂-C y (b) 10%Pt-5%ZnO-C comparados con el 10)Pt-C, sintetizados por foto-depósito químico y CVD.

En este capítulo, se estudio el efecto de tres diferentes óxidos (TiO₂, SnO₂ y ZnO) en la RRO utilizando dos métodos de síntesis foto-depósito químico y CVD de catalizadores de 10%Pt-5%óxido-C. Se estudiaron sus propiedades físicas y actividad electroquímica.

Como conclusiones, de los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por foto-depósito se observo mediante DRX que los materiales presentan la estructura cristalina del Pt fcc, sin mostrar los picos característicos de los óxidos, los cuales presentan un tamaño de partícula entre 5-8 nm. Mediante microscopía electrónica se confirmó el tamaño de partícula y se observó que las nanopartículas de Pt se depositan selectivamente sobre los óxidos y no sobre el carbón. También se observó la baja distribución de los óxidos en el carbón.

En los espectros IR-CO se observó que el enlace que forma el CO sobre los átomos de Pt (111) es lineal, de acuerdo a la posición de las señales IR o bandas de estiramiento del C-O localizadas alrededor de 2020-2059 cm⁻¹. También se encontró que los que los catalizadores Pt-óxido-C presentan una frecuencia de enlace mayor respecto a la que se obtiene con el Pt-C, esto significa un enlace débil del CO en los sitios del Pt, lo cual es causado probablemente por la interacción química entre los átomos del Pt con el Ti y Sn, que produce una modificación electrónica en el Pt. El material 10%Pt-5%SnO₂-C presentó la mayor frecuencia de estiramiento de C-O, lo que significa que la presencia del Sn debilita la adsorción del CO en los sitios de Pt, comparados con las especies de Ti y Zn.

Los resultados de IR-CO se confirmaron mediante la técnica de CO stripping, donde se encontró que la oxidación de CO se favorece a potenciales menores en los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C, respecto al catalizador 10%Pt-C. Los catalizadores de 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y 10%Pt-5%SnO₂-C-PP, que tienen presentes átomos de Sn favorecen la oxidación de CO a potenciales bajos de 0.62 V (ENH) respecto a los requeridos con el Pt-ZnO-C, Pt-TiO₂-C y Pt-C.



Se encontró que de los diferentes materiales preparados por foto-depósito químico, el material 10%Pt-5%TiO₂-C presenta una transferencia electrónica mayor para llevar a cabo la RRO, comparados con el Pt-SnO₂-C, Pt-ZnO-C y Pt-C. Con el objetivo de analizar el efecto de un segundo método de síntesis (CVD) en la preparación de catalizadores 10%Pt-5%óxido-C para la RRO, se encontró que los materiales preparados por foto-depósito presentan propiedades electroquímicas más favorables para la RRO comparado con los resultados encontrados por CVD.

En resumen, de los diferentes materiales sintetizados (Pt-TiO₂-C, Pt-SnO₂-C y Pt-ZnO-C) por CVD y fotodepósito, los materiales preparados por depósito foto-catalítico muestran mayor actividad electroquímica comparados con los materiales sintetizados por CVD. De los diferentes óxidos utilizados, el catalizador Pt-TiO₂-C preparado por fotodepósito, mostró la mayor respuesta electrocatalítica RRO.



5.4 Referencias

1. Timperman L., Feng Y.J. Vogel W. Alonso-Vante N., *Electrochimica Acta* 55, 1778, (2010).
2. Vogel W., Timperman L., Alonso-Vante N., *Appl. Catal. A: General* 377, 167 (2010).
3. Zhu Y., Zhou T., *Applied Physics A* 92, 275 (2008).
4. Silva D.F., Geraldés A. N., Oliveira A., Pino E.S., Linardi M., Spinacé E.V. , Macedo W. A.A., Ardison J.D., *Materials Science and Engineering B* 175, 261 (2010).
5. Alonso-Vante N., *Fuel Cells*, 6, 182 (2006).
6. Yang H., Alonso-Vante N., Leger J.-M., Lamy C., *J. Phys.Chem. B*, 108, 1938 (2004).
7. Timperman Laure “Materiaux electrocatalytiques nanostructures pour la reduction de l’oxigen molecularie et tolerants aux polluants” Theses Ph. D., Université de Poitiers, 2010.
8. Arvia A.J. y Giordano M.C. Introducción a la electrocatálisis, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba Argentina (1983).
9. Gouxion Wang, Tatsuya Takeguchi, Toshiro Yamaka, Ernee Noryana Muhamad, Motofumi Mastuda, Watau Ueda, *Applied Catalysis B: Enevironmental* 98 (2010) 86-93.
10. E. R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso Vante, *Surface Science* 603 (2009) 1892-1899.
11. E. R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso Vante, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 5963-5699.
12. Ross, P. N. *Electrochim. Acta*, 36,2053 (1991).
13. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2 Electrocatalysis. John Wiley & Sons Inc (2003).
14. K. Konoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York (1992)
15. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York (1980)
16. Stamecnkovic V. R., Arenz M., Lucas C. A., Gallager M. E., Ross P. N., Markovic N. M. J. *Am Chem. Soc.* 125, 2736 (2003).
17. Choy K.L., *Progress in Materials Science* 48, 52 (2003).



18. Yan Z., Yingxue Z., Applied Physics A 92, 275 (2008)
19. Ararat-Ibarguen C.E., Montengro A., Rodríguez-Paéz J.E., Urresta Aragón J. Quím. Nova Vol. 30, No. 7 1578 (2007).



CAPITULO 6. ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS Pt-óxido-C.

6.1 Pruebas de estabilidad electroquímica de los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico

6.1.1 Área electroquímica activa (H_{upd}) en función del número de ciclos de voltametría

6.1.2 Estabilidad del óxido de zinc (ZnO) en medio ácido.

6.1.3 Reacción de reducción de oxígeno en función del número de ciclos de voltametría

6.2 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol sobre los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico.

6.2.1 Oxidación de metanol mediante voltametría cíclica.

6.2.2 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol.

6.3 Oxidación de hidrógeno sobre los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico

6.4 Referencias

CAPITULO VI

6. ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS Pt-oxido-C

6.1 Pruebas de estabilidad electroquímica de los catalizadores 10%Pt-5%oxido-C preparados por depósito foto-catalítico

Las pruebas de estabilidad electroquímica mediante voltametría cíclica se realizaron para determinar la durabilidad de los catalizadores sintetizados de 10%Pt-5%oxido-C respecto al catalizador 10%Pt/C. Esta prueba consiste en la aplicación de barridos de potencial de 0.05 a 1.2V durante 3500 ciclos de voltametría cíclica a una velocidad de $50 \text{ mVs}^{-1[1-2]}$. Utilizando los voltamogramas, se determinó la pérdida de área superficial (H_{upd}) respecto al número de ciclos y se compararon los diferentes materiales. En las Figuras 6.1-6.3 se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos a 500, 1000, 2000, 3000 y 3500 ciclos de voltametría cíclica en medio ácido H_2SO_4 0.5M sobre el 10%Pt-C y los materiales 10%Pt-5%oxido-C, preparados por depósito foto-catalítico, donde se observa la pérdida de densidad de corriente en todas las muestras en función del número de ciclos.

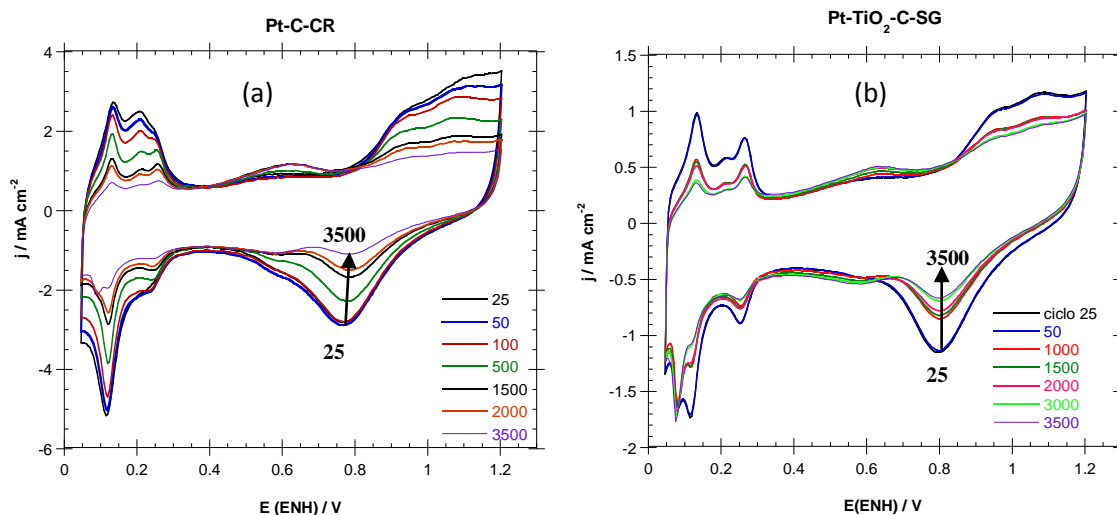


Figura 6.1. Estabilidad electroquímica del catalizador (a) 10%Pt-C-CR y (b) 10%Pt-5%TiO₂-C-SG durante 3500 ciclos de voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M, atmósfera de N_2 a una velocidad de 50 mV s^{-1} . $T = 25^\circ\text{C}$.

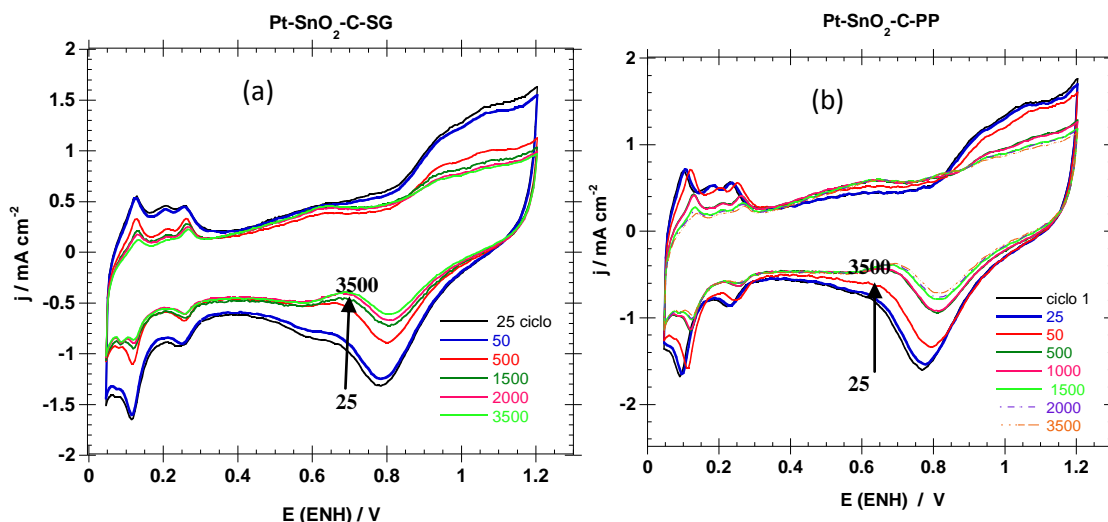


Figura 6.2. Estabilidad electroquímica del catalizador (a) 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y (b) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP durante 3500 ciclos de voltametría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M, atmósfera de N₂ a una velocidad de 50 mV s⁻¹. T= 25°C.

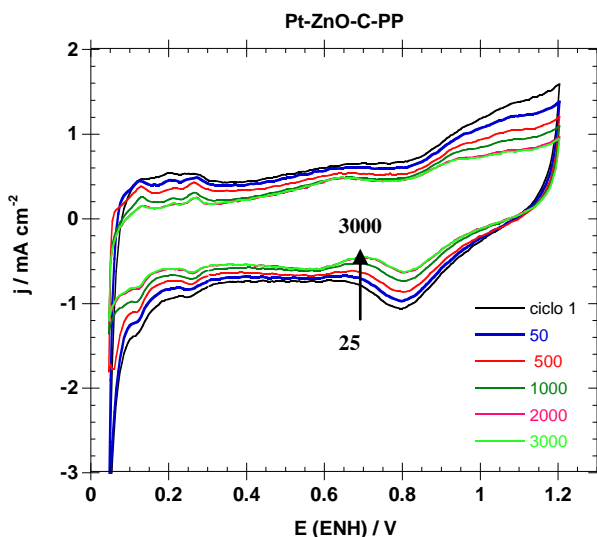


Figura 6.3. Estabilidad electroquímica del catalizador 10%Pt-5%ZnO-C-PP durante 3500 ciclos de voltametría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M, atmósfera de N₂ a una velocidad de 50 mV s⁻¹. T= 25°C.

6.1.1 Área electroquímica activa (H_{upd}) en función del número de ciclos de voltametría.

Con el objetivo de cuantificar la cantidad de pérdida de densidad de corriente en función del número de ciclos aplicados, se determinó el área superficial electroquímica activa (H_{upd}) mediante las curvas de corriente-potencial de la adsorción-desorción de una monocapa de hidrógeno para cada uno de los catalizadores utilizando las curvas de las Figuras 6.1-6.3. Se realizó la integración de la corriente anódica, es decir el área bajo la curva de la desorción de hidrógeno entre 0.05 y 0.3 V (ENH), eliminando el área de la doble capa, mediante la siguiente ecuación:

$$H_{upd} = \frac{1}{\nu} \int_{0.05}^{0.3} (j - j_{dl}) dE \quad 6.1$$

donde ν es la velocidad de barrido (0.05 Vs^{-1}), j es la corriente, j_{dl} es la corriente asociada a la carga de la doble capa y dE es el cambio de potencial ($0.05\text{-}0.3 \text{ V(ENH)}$). Teóricamente, el valor de la carga eléctrica utilizada para una monocapa de hidrógeno adsorbida es $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [3-4]. La carga necesaria para remover un átomo de hidrógeno es 1, de acuerdo a la siguiente reacción:



Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Área superficial electroquímica activa (EAS H_{upd}) de los catalizadores preparados por depósito foto-catalítico 10%Pt-5%óxido-C y 10%Pt-C a diferentes ciclos de voltametría cíclica.

Número de ciclo	Pt-C-RC EAS (cm^2)	Pt-TiO ₂ -C-SG EAS (cm^2)	Pt-SnO ₂ -C-SG EAS (cm^2)	Pt-SnO ₂ -C-PP EAS (cm^2)	Pt-ZnO-C-PP EAS (cm^2)
25	1.00	1.00	1.0000	1.00	1.00
50	0.86	0.97	0.92	0.96	0.91
1000	0.49	0.89	0.70	0.69	0.36
1500	0.29	0.88	0.55	0.63	0.24
2000	0.25	0.86	0.55	0.62	0.22
3000	0.15	0.80	0.51	0.56	0.21

En la Figura 6.4 se muestra la pérdida de EAS H_{upd} de los catalizadores sintetizados por depósito foto-catalítico en función de los ciclos de voltametría aplicados. Los catalizadores 10%Pt-5%TiO₂-C-SG, 10%Pt-5%SnO₂-C-PP y 10%Pt-5%SnO₂-C-SG son electroquímicamente más estables que los materiales 10%Pt-5%ZnO-C-PP y 8%Pt-C-CR. Se observa que EAS H_{upd} del 8%Pt-C decrece rápidamente con el incremento del número de ciclos, mostrando una pérdida de EAS H_{upd} del 90% a los 3500 ciclos aplicados, mientras que el 10%Pt-5%ZnO-C-PP al final de la prueba de estabilidad electroquímica mostró una pérdida de 80% del EAS H_{upd} . Los materiales 10%Pt-5%TiO₂-C-SG y 10%Pt-5%SnO₂-C-PP mostraron mayor resistencia electroquímica a esta prueba de estabilidad, mostrando una pérdida de área superficial menor de 30 y 40%, respectivamente.

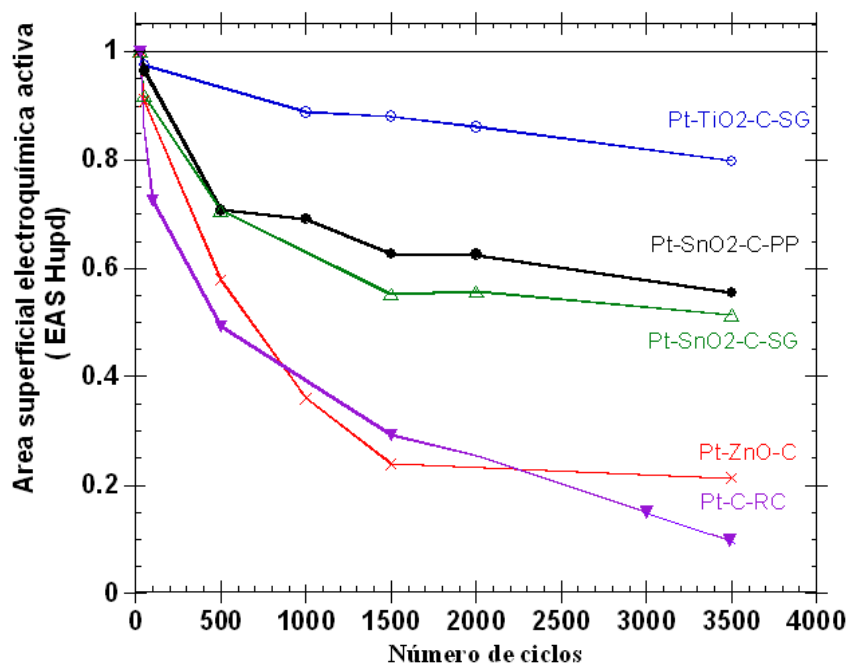


Figura 6.4. Comparación de la pérdida de área superficial electroquímica activa de los diferentes catalizadores 10%Pt-5%óxido-C comparados con el 10%Pt-C a diferentes ciclos de voltametría cíclica.

6.1.2 Estabilidad del óxido de zinc (ZnO) en medio ácido mediante absorción atómica.

Tabla 6.2 Resultados de absorción atómica del Zinc

Muestras	Preparación	Concentración de ZnO (mg/L)	Concentración determinada	% de Zn disuelto en H ₂ SO ₄ 0.5 M
ZnO	10 mg de ZnO en 10 mL H ₂ SO ₄ 0.5 M	1000	830	83%
ZnO-C	10 mg de 5%ZnO-C en 10 mL H ₂ SO ₄ 0.5 M	50	5.44	13%

Debido a la baja estabilidad electroquímica que presentó el material 10%Pt-5%ZnO-C, similar al 8%Pt-C, se realizó un análisis de absorción atómica del Zinc para determinar la estabilidad del óxido de zinc en el medio ácido (H₂SO₄ 0.5M) donde se llevan a cabo las pruebas electroquímicas. En la Tabla 6.2, se presentan los resultados obtenidos. Se utilizó una muestra de 5%ZnO-C, la cual se mantuvo en ácido sulfúrico 0.5 M por 192 h (alrededor de una semana) a temperatura ambiente. Se encontró un porcentaje de 13% disuelto de ZnO en la solución ácida.

6.1.3 Reacción de reducción de oxígeno en función del número de ciclos de voltametría

De acuerdo a los resultados de estabilidad electroquímica, los catalizadores 10%Pt-5%TiO₂-C-SG, 10%Pt-5%SnO₂-C-PP y 10%Pt-5%SnO₂-C-SG son electroquímicamente más estables comparados con el 10%Pt-5%ZnO-C-PP y 8%Pt-C-CR. Se obtuvo sobre los materiales más estables las curvas de RRO a diferentes ciclos de voltametría cíclica (500, 1000, 2000, 3000 y 3500 scans), saturando el electrolito con oxígeno y realizando la voltametría lineal a 900 rpm. Los resultados obtenidos de la RRO a diferentes ciclos de voltametría cíclica se presentan en la Figura 6.6, donde se observó el efecto negativo que presentan las muestras en la región tanto de transferencia electrónica, como másica, cuando existe una pérdida de área superficial activa. Se observa la pérdida de actividad en los catalizadores sintetizados en función del número de ciclos de voltametría aplicados.

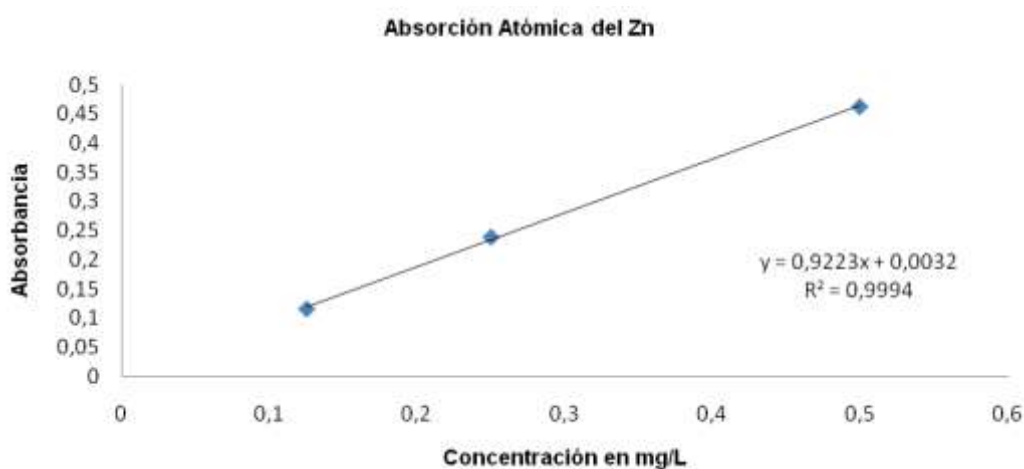


Figura 6.5 Curva de calibración del análisis de absorción atómica

En la Figura 6.7 se aprecia un gráfico de la pérdida de potencial medio en función del número de ciclos de voltametría aplicados. Se observa que Pt-SnO₂-C-SG, es electroquímicamente más estable para llevar a cabo la RRO después de 3500 ciclos, presenta la menor pérdida de potencial medio respecto al Pt-TiO₂-C-SG y Pt-C-CR

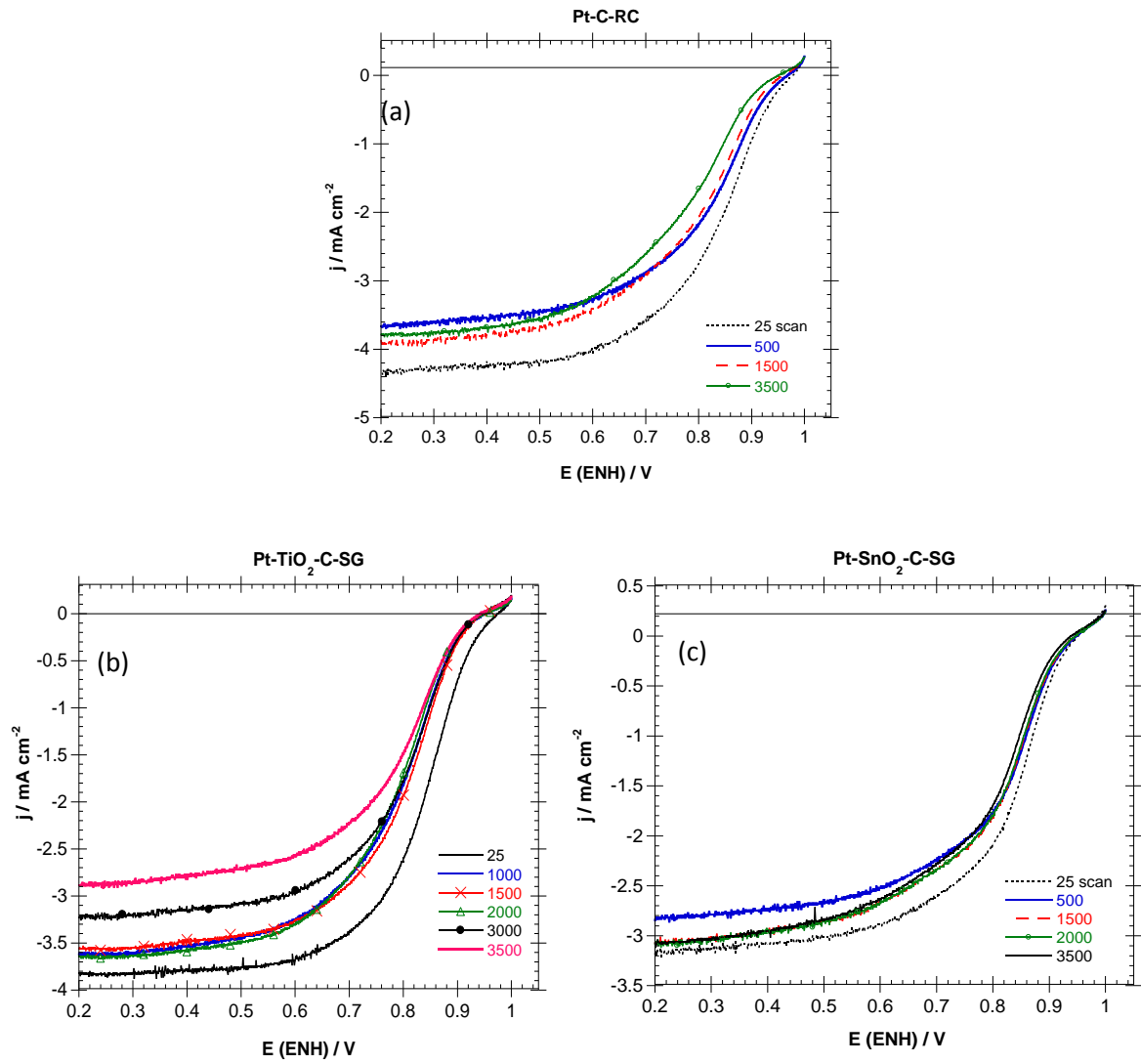


Figura 6.6 Curvas de RRO sobre los catalizadores (a) 8%Pt-C, (b) 10%Pt-TiO₂-C y (c) 10%Pt-SnO₂-C-SG en H₂SO₄ 0.5 M a 5 mV s⁻¹ obtenidos a diferentes ciclos durante las pruebas de estabilidad electroquímica.

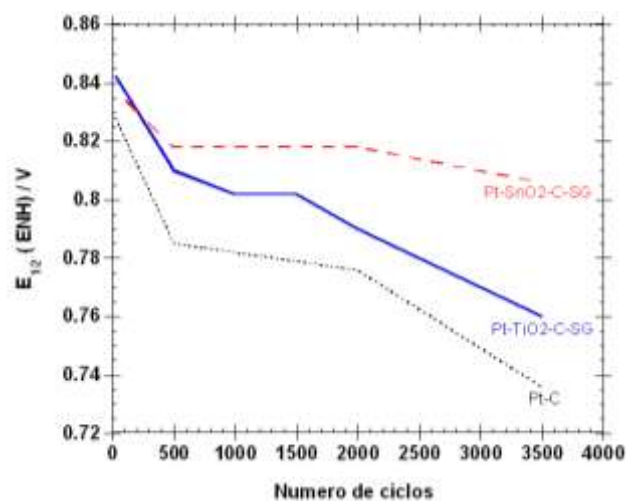


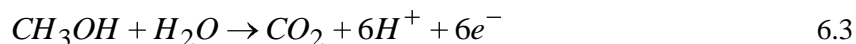
Figura 6.7. Potencial medio ($E_{1/2}$) de las curvas de ORR en función del número de ciclos de voltametría cíclica.



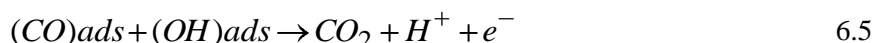
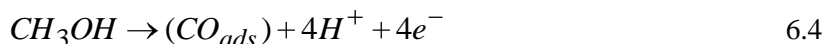
6.2 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol sobre los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico.

En los últimos años la celda de combustible de metanol directo ha cobrado una gran importancia, ya que a diferencia de la celda de combustible de membrana de intercambio protónico de H₂ presentan la ventaja de que el metanol es alimentado directamente, sin necesidad de un proceso de reformado como ocurre con el hidrógeno. Sin embargo, el proceso de oxidación de metanol da lugar a la formación de intermediarios como el CO y CO₂, estos se adsorben en la superficie del catalizador bloqueando los sitios activos. Por esta razón, al utilizar una celda de hidrogeno, es necesario disponer de catalizadores resistentes al envenenamiento o tolerantes a la presencia de estos intermediarios y al metanol.

La reacción de electro-oxidación de metanol en medio ácido, se intercambian seis electrones por molécula de acuerdo a la siguiente ecuación 6.3 ^[5].



Es importante desarrollar un catalizador selectivo a la reacción de reducción de oxígeno, aun cuando se tenga presente una pequeña cantidad de metanol. El platino es uno de los electrocatalizadores más eficientes para llevar a cabo ambas reacciones: oxidación de metanol y reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, en la oxidación de metanol se envenena fácilmente con los productos de deshidrogenación parcial de metanol (ecs. 6.4-6.5).



Lo mismo ocurre, cuando se lleva a cabo la RRO en presencia de trazas de metanol. En los últimos años, se han investigado materiales catalíticos diferentes al platino, i.e. calcogenuros a base de Ru, en la RRO para evaluar el efecto de la presencia de metanol sobre la selectividad (Alonso_Vante et al^[6-7]). Recientemente se han reportado estudios con catalizadores a base de Pt decorados con óxidos metálicos como RuO₂-IrO₂^[8], MgO^[9], CeO₂^[10], WO₃^[11], TiO₂^[12], ZrO₂^[13] y SnO₂^[14]. Con el afán de contribuir en esta área de investigación, se midió la tolerancia a bajas concentraciones de metanol (CH₃OH 0.5M), sobre los catalizadores a base de 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico para la RRO en medio ácido en presencia de metanol.

6.2.1 Oxidación de metanol mediante voltametría cíclica.

En la Figura 6.8 se presentan los resultados de voltametría cíclica de los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C comparados con el 8%Pt-C utilizando un electrolito de H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5M a

25°C entre 0.05 y 1.2 V (ENH), donde se observa un cambio drástico en la voltametría cíclica obtenida en presencia de metanol, debido al pico anódico de oxidación alrededor de 0.8 V y una apreciable corriente de oxidación en la zona de 1.2 V (ENH). Cuando se aplica un potencial inmediato, en sentido inverso, se observa una corriente de electro-oxidación del mismo orden de magnitud que la registrada en el barrido positivo. Este fenómeno es frecuente en la mayoría de los procesos de electro-oxidación de sustancias orgánicas. La intensidad de la corriente varía en función del catalizador utilizado.

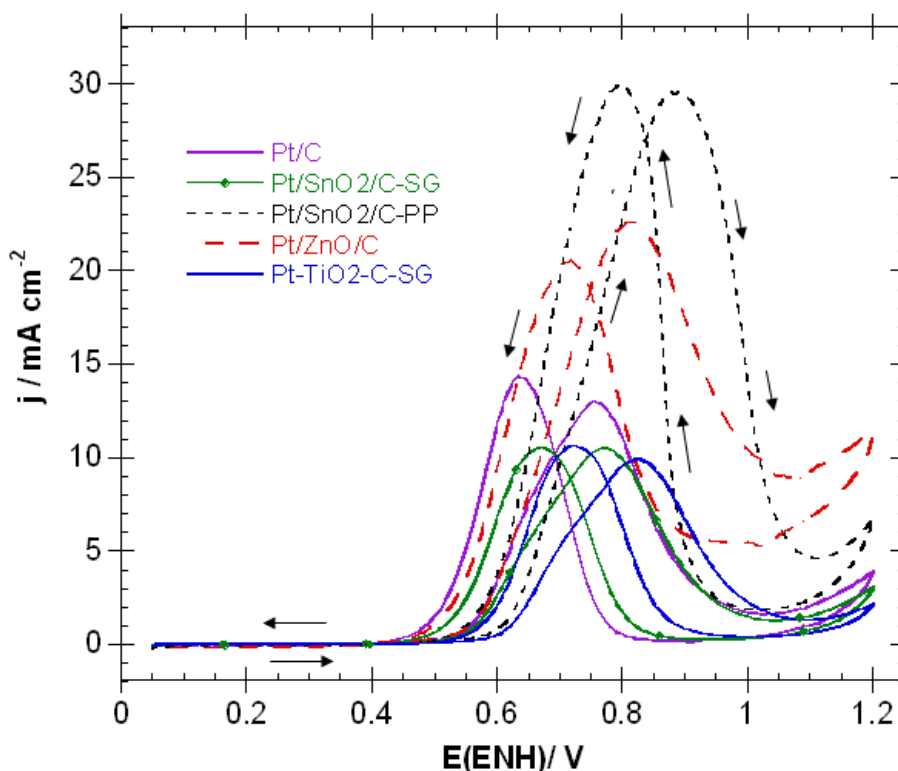


Figura 6.8 Voltametría cíclica sobre 8%Pt-C-CR, 10%Pt5%SnO₂-C-SG, 10%Pt5%SnO₂-C-PP, 10%Pt5%TiO₂-C-SG, 10%Pt5%ZnO-C-PP. Electrolito de H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5 M 5 mV s⁻¹ y 25°C.

6.2.2 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol.

En la Figura 6.9 se muestra la influencia directa del metanol presente en el electrolito sobre la actividad de los diferentes catalizadores Pt-oxido-C en la RRO, mostrando un comportamiento similar al Pt-C. Se obtuvieron las curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm), donde se observa un sobre-potencial de alrededor de 300 mV respecto al obtenido sin metanol, la corriente catódica empieza a medirse a partir de potenciales menores a 0.6 V, debido al máximo localizado alrededor de 0.7-0.8 V (ENH), el cual corresponde a la electro-oxidación del MeOH.

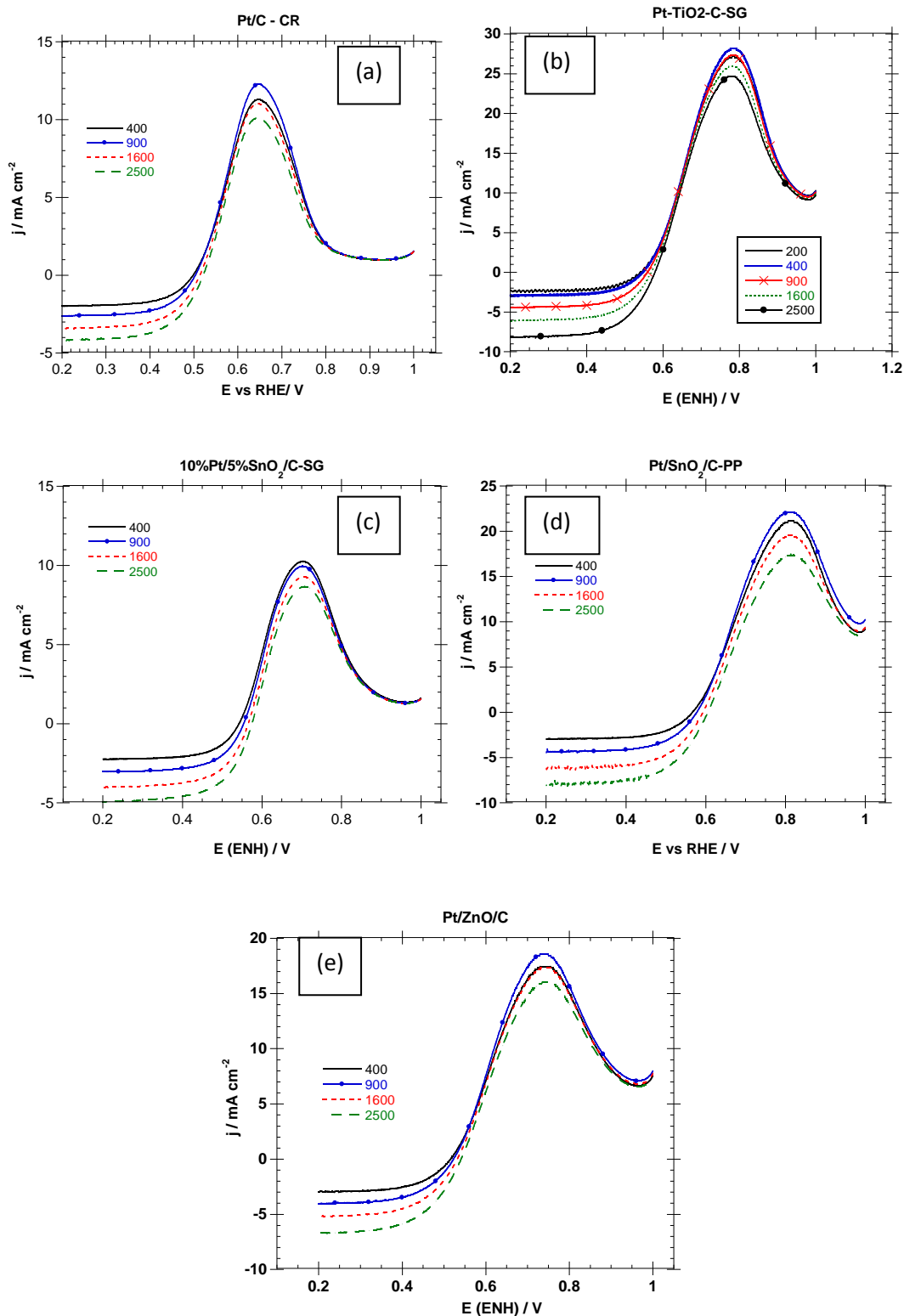


Figura 6.9 Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol (a) 8%Pt-C-CR, (b) 10%Pt5%TiO₂-C-SG, (c) 10%Pt5%SnO₂-C-SG, (d) 10%Pt5%SnO₂-C-PP y (e) 10%Pt5%ZnO-C-PP a diferentes velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm). Electrolito de H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5 M 5 mV s⁻¹ y 25°C.

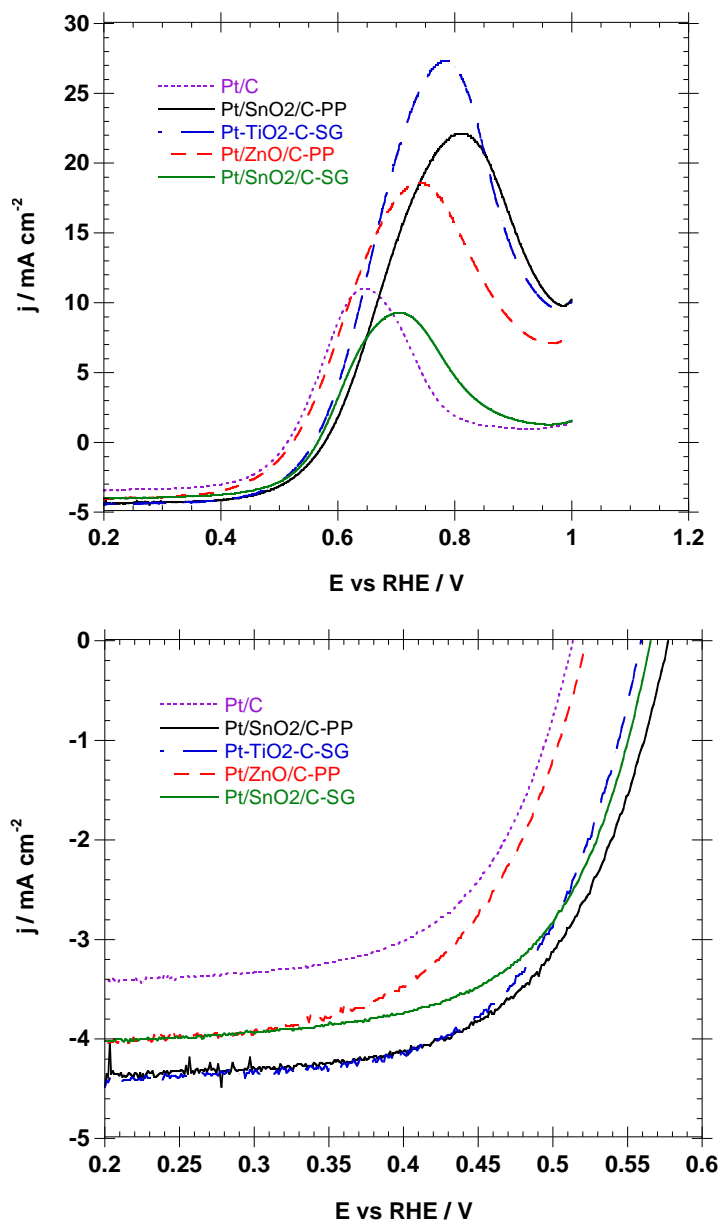


Figura 6.10 Comparación de las curvas de polarización de la RRO en presencia de metanol a 900 rpm, sobre los catalizadores 8%Pt-C-CR, 10%Pt5%TiO₂-C-SG, 10%Pt5%SnO₂-C-SG, 10%Pt5%SnO₂-C-PP y 10%Pt5%ZnO-C-PP. Electrolito de H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5 M 5 mV s⁻¹ y 25°C.

En la Figura 6.10 se presenta una comparación de las curvas de polarización de RRO obtenidas a 900 rpm para los diferentes catalizadores 10%Pt-5%óxido-C comparados con el Pt-C, se observa un comportamiento similar al Pt-C, lo que nos indica que el óxido presente en los catalizadores Pt-óxido-C, no favorece la reacción de reducción de oxígeno en forma selectiva. La reacción química en fase gas entre el metanol y el oxígeno, conduce a la formación de CO₂ en la interfase, lo que provoca la disminución en la cinética de reducción de oxígeno^[7]. Se observa que la intensidad del máximo de electro-oxidación de MeOH es menor en los catalizadores Pt-C y Pt-SnO₂-C-SG, lo que nos indica que

los materiales son más tolerantes al CO. Sin embargo, al tomar en cuenta solo la parte catódica (corrientes negativas), se observa a partir de potenciales menores a 0.6V lo que significa un sobrepotencial de 300 mV, respecto al potencial obtenido en electrolitos ácidos (H_2SO_4 0.5 M). Los potenciales más cercanos a 0.6 V, para llevar a cabo la RRO en presencia de metanol, se observan en los catalizadores Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C.

6.3 Oxidación de hidrógeno sobre los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C preparados por depósito foto-catalítico

Tomando en cuenta los resultados anteriores de oxidación de metanol, se realizó la oxidación de hidrógeno puro y hidrógeno con bajas concentraciones CO sobre los catalizadores de Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C y los resultados se compararon con el catalizadores Pt-C-CR, con el objetivo de determinar la capacidad de oxidación de hidrógeno de los catalizadores Pt-óxido-C, así como la resistencia al envenenamiento por trazas de CO. Se realizó la electro-oxidación de H₂ CON una mezcla gaseosa (H₂+Ar con 100ppm de CO) se realizó la oxidación de H₂ a diferentes velocidades de rotación.

En la Figura 6.11 se presentan una comparación de la electro-oxidación de H₂ y de la mezcla gaseosa (H₂+Ar con 100 ppm de CO) a 2000 rpm para los diferentes catalizadores de (a) Pt-C, (b) Pt-TiO₂-C-SG, (c) Pt-SnO₂-C-PP y (d) Pt-SnO₂-C-SG, el potencial se aplicó desde 0.01 -0.3 V (ENH) a una velocidad de 1 mV s⁻¹. Se utilizó un electrolito de H₂SO₄ 0.5 V y las pruebas se llevaron a temperatura ambiente. Se observa en las curvas de corriente-potencial, que a potenciales menores a 0.05 V (ENH) la corriente es controlada por la cinética de activación de los materiales, después del potencial de 0.05 V, la corriente límite es influenciada por el transporte de masa. Así mismo como era de esperarse, en la mezcla gaseosa (H₂+Ar+CO) la densidad de corriente obtenida es menor en todo el potencial aplicado comparada con la obtenida en la oxidación de hidrógeno puro, esto debido a que la presencia tanto de Ar que no permite la saturación del electrolito con H₂. Ya que el efecto real del CO en estas pruebas no pudo ser controlado, debido a la presencia de Ar, solo se tomaron en cuenta las curvas de oxidación de hidrógeno puro, para los siguientes análisis (para analizar el efecto del CO en la desactivación de los catalizadores Pt-óxido-C, es necesario realizar la oxidación de hidrógeno utilizando un gas de H₂ con 100 ppm de CO sin argón).

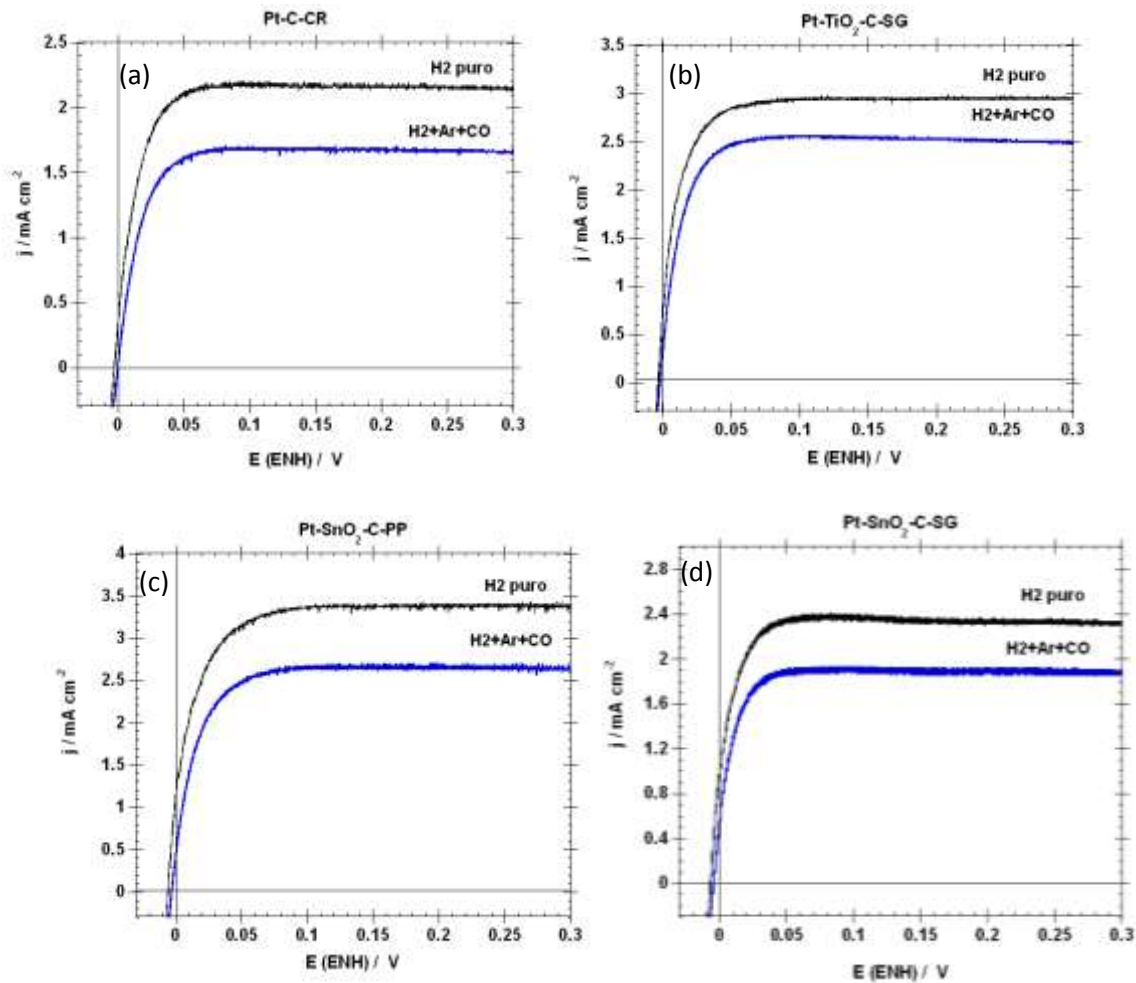
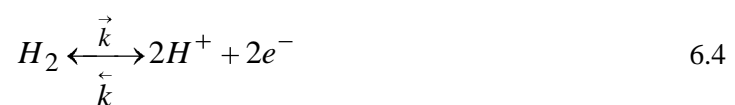


Figura 6.11 Curvas de corriente-potencial para la oxidación de hidrógeno (H_2) y una mezcla gaseosa de H_2+Ar con 100 ppm de CO a 2000 rpm en H_2SO_4 0.5 M a $25\text{ }^\circ C$ a $1mVs^{-1}$ sobre los catalizadores (a) Pt-C, (b) Pt-TiO₂-C-SG, (c) Pt-SnO₂-C-PP y (d) Pt-SnO₂-C-SG.

En la Figura 6.12 se muestra el gráfico de corriente-potencial de las curvas de oxidación de H_2 puro a 2000 rpm de los catalizadores Pt-C y 10%Pt-5%oxido-C, tomando en cuenta los datos de área electroquímica activa determinada por CO stripping para calcular la densidad de corriente (Tabla 5.2), se observa que la cinética de la reacción de oxidación de H_2 sobre los materiales 10%Pt-5%oxido-C se ve favorecida respecto al Pt-C.

Como ocurre en el caso de la RRO, la cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de hidrógeno puede ser discutido utilizando las curvas de Pendiente de Tafel corregidas por el efecto del transporte de masa. Considerando que una reacción es reversible ^[15]:



La ecuación cinética para describir la polarización del electrodo puede ser descrita como ^[16]:

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{I_L - I}{I_L} \right) \quad 6.5$$

donde E es el potencial del electrodo, E° es el potencial de equilibrio de la reacción, I_L es la corriente límite anódica y $2.303 RT/nF$ es la pendiente de Tafel. Por otro lado, si el proceso es irreversible, la ecuación es ^[16]:

$$E = E^{\circ} - b \cdot \log \left(\frac{I x I_L}{I_L - I} \right) - b \cdot \log C_R - \text{constante} \quad 6.6$$

donde b es la pendiente de Tafel para la reacción de oxidación de hidrógeno, y C_R es la solubilidad del hidrógeno en el electrolito.

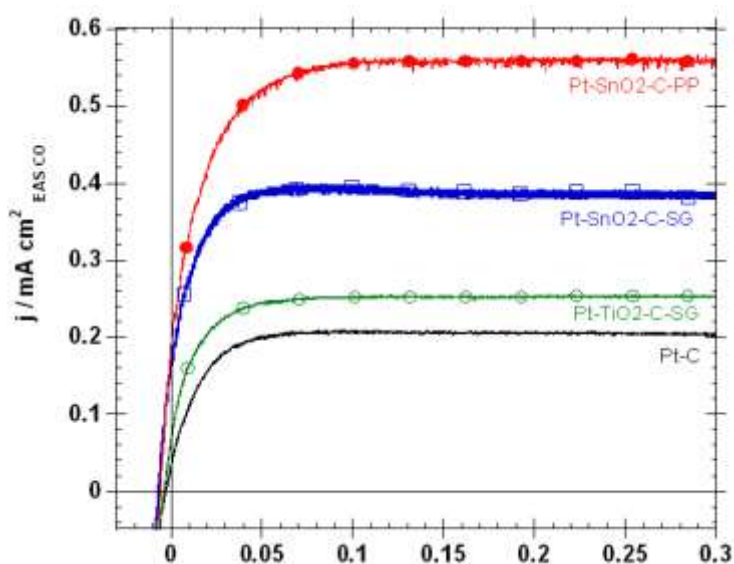


Figura 6.12 Comparación de la curva corriente-potencial para la oxidación de hidrógeno (H_2) a 2000 rpm en H_2SO_4 0.5 M a 25 °C a 1 mV s^{-1} sobre los catalizadores Pt-C, Pt-TiO₂-C-SG, Pt-SnO₂-C-PP y Pt-SnO₂-C-SG.

Figura 6.13 representan las pendientes de Tafel para la oxidación de H_2 a 2000 rpm para los catalizadores Pt-SnO₂-C, Pt-TiO₂-C y Pt-C, asumiendo un mecanismo de reacción reversible, debido a la linealidad obtenida de las curvas tomando en cuenta la ecuación 6.5. Los resultados indican que la oxidación de hidrogeno se lleva a cabo siguiendo un mecanismo de reacción reversible en ambos materiales Pt-C y Pt-oxido-C, de acuerdo a lo observado en el gráfico. Los valores del coeficiente de Tafel varia entre 45 y 50 mV década⁻¹ a 25°C.

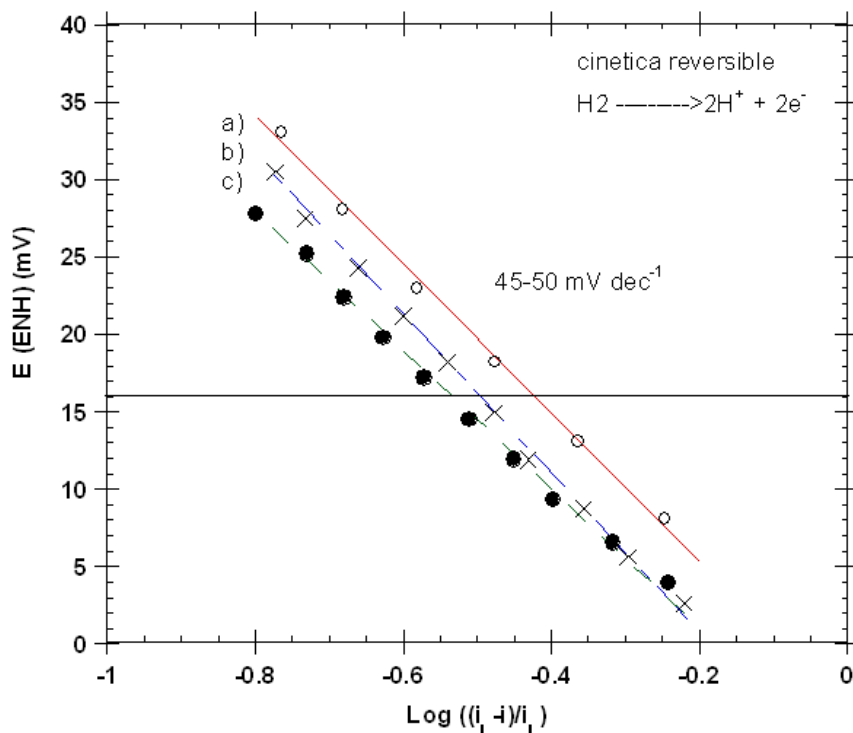


Figura 6.13 Pendientes de Tafel asumiendo un cinética reversible de la oxidación de hidrógeno sobre (a) 10%Pt-5%SnO₂-C-PP (b) 10%Pt-5%TiO₂-C-SG and (c) 8%Pt-C-CR.

Como conclusión, se logró preparar materiales Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C electroquímicamente más estables que el catalizador Pt-C. La pérdida de área superficial y actividad para la RRO en función del número de ciclos de voltametría cíclica aplicados es menor en los catalizadores Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C respecto al Pt-C.

Los resultados obtenidos de la reacción de reducción de oxígeno en presencia del metanol sobre los materiales sintetizados Pt-TiO₂-C, Pt-SnO₂-C y Pt-C presentan un sobre-potencial de 300mV, donde la corriente catódica empieza a registrarse a partir de potenciales menores de 0.6 V, lo que indican su baja selectividad a la reducción del oxígeno y baja resistencia a la presencia de metanol. Estos resultados son atribuidos al máximo del pico de electro-oxidación de metanol que producen los catalizadores Pt-C y Pt-oxido-C.

La cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre los catalizadores Pt-oxido-C se favorece respecto al Pt-C, siguiendo un mecanismo reversible de la reacción al realizar el ajuste de las Pendientes de Tafel, tomando en cuenta las contribuciones ocasionadas por el transporte de masa.



6.4 Referencias

1. Du C., Chen M., Cao X., Yin G. Shi P. *Electrochemistry Communications* 11, 496 (2009).
2. Ishihara A., Ohgi Y., Matsuzawa K., Mitsushima S., Ota K.-i., *Electrochimica Acta* 55, 8005 (2010)
3. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2 Electrocatalysis. John Wiley & Sons Inc (2003).
4. Doña Rodríguez J.M., Herrera Melián J. A. , Pérez Peña J., *J. of Chemical Education*, 77, 1194 (2000)
5. Arvia A.J. y Giordano M.C. *Introducción a la electrocatálisis*, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba Argentina (1983).
6. Alonso-Vante N., *Fuel Cells*, 6, 182 (2006).
7. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2 Electrocatalysis. John Wiley & Sons Inc (2003).
8. Calegaro M.L., Suffredini H.B., Machado S.A.S., Avaca L.A. *J. Power Sources* 156, 300 (2006)
9. Xu C.W., Shen P.K., Ji X.H., Zeng R., Liu Y.L. *Electrochemistry Communications* 7, 1305 (2005).
10. Xu C.W., Shen P.K., *J. Power Sources* 142, 27 (2005).
11. Zhang D.Y., Ma Z.F., Wang G., Konstantinow K., Yuan X., Liu H.K., *Electrochim. Solid State Lett.* 9 A423 (2006).
12. Song H. Qiu X.P., Li F.S., Zhou W.T., Chen L.Q., *Electrochemistry Communications* 9, 1416 (2007).
13. Song H. Qiu X., Li F. *Applied Catalysis A: General* 364, 1 (2009)
14. Jiang L.H., Sun G.Q., Zhou W.J., Sun S.G., Wang Q. Yan S.Y., Li Q.H., Tian J. Gou J.S., Zhou B., Xin Q., *J. Phys Chem. B* 109, 8774 (2005)
15. Santos L.G.R.A, Freitas K.S., Ticianelli E.A., *J. Solid State Electrochem* 11, 1541 (2007).
16. De Melo R.M.Q., Ticianelli E. A., *Electrochim Acta* 42, 1031 (1996).



CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

El efecto del método de síntesis utilizado (impregnación, foto-químico y CVD) así como la naturaleza de los precursores (H_2PtCl_6 y $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$) influyeron directamente en la actividad electroquímica de los catalizadores de Pt/C en la RRO.

La cinética de reducción foto-química del $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ fue de un orden de magnitud más lenta que el H_2PtCl_6 , por lo cual se obtuvo un menor tamaño de partícula y una mayor dispersión del Pt en el carbón Vulcan. De los diferentes métodos de preparación del Pt/C se observó que con el método foto-químico y CVD, se obtienen partículas de platino más pequeño y con mayor distribución comparado con el método de impregnación. La mayor actividad electroquímica de los catalizadores Pt/C en la RRO, se encontró con los materiales preparados por el método foto-químico.

La ruta de síntesis del sustrato $\text{TiO}_2\text{-C}$ (A y B) influye directamente en la distribución y tamaño de las nanopartículas del TiO_2 en el carbón, la cual se reflejó en la actividad de los electrocatalizadores. De acuerdo a los resultados de caracterización de DRX, TEM y actividad electrocatalítica, se observó que la ruta de síntesis B del sustrato $\text{TiO}_2\text{-C}$ (donde se lleva a cabo la hidrólisis del isopróxido de titanio en presencia del carbón), permitió obtener un contacto químico entre el $\text{TiO}_2\text{-C}$ que provoca una mayor transferencia de electrones del carbón hacia el TiO_2 , aumentando así la actividad catalítica. Por el contrario, el material sintetizado por la ruta A donde primero se forman el TiO_2 y posteriormente se pone en contacto con carbón, genera un contacto físico $\text{TiO}_2\text{-C}$ que provoca una barrera Schottky disminuyendo la actividad electrónica.

El depósito y distribución de las nanopartículas de Pt sobre el sustrato $\text{TiO}_2\text{-C}$ depende de la ruta de síntesis. Un depósito selectivo del Pt sobre el óxido semiconductor ocurre cuando se sintetiza el Pt por la ruta foto-catalítica. Por el contrario, un depósito aleatorio sobre el carbón y TiO_2 , ocurre cuando las nanopartículas se sintetizan vía fotólisis.

De acuerdo al estudio del porcentaje de óxido, se observó que utilizando un mismo método de síntesis, variando el contenido de óxido (5,15 y 100% TiO_2), la mejor respuesta se obtiene con el catalizador preparados con 5% (10%Pt-5% $\text{TiO}_2\text{-C}$), independientemente del método de preparación.

El uso de tres diferentes óxidos (TiO_2 , SnO_2 y ZnO) en la preparación de electrocatalizadores a base de 10%Pt-5%óxido-C para la RRO, mediante depósito foto-catalítico y CVD, se concluye que los materiales preparados por depósito foto-catalítico muestran mayor actividad electroquímica para la RRO comparados con los materiales sintetizados por CVD. De los diferentes óxidos utilizados, el catalizador Pt- $\text{TiO}_2\text{-C}$ preparado por fotodepósito, mostró la mayor respuesta electrocatalítica RRO, comparados con el Pt- $\text{SnO}_2\text{-C}$, Pt- ZnO-C y Pt-C.



En los espectros IR-CO se observó que el enlace que forma el CO sobre los átomos de Pt (111) es lineal, de acuerdo a la posición de las señales IR o bandas de estiramiento del C-O localizadas alrededor de $2020\text{-}2059\text{ cm}^{-1}$. También se encontró que los catalizadores Pt-óxido-C presentan una frecuencia de enlace mayor respecto a la que se obtiene con el Pt-C, esto significa un enlace débil del CO en los sitios del Pt, lo cual es causado probablemente por la interacción química entre los átomos del Pt con el Ti y Sn, que produce una modificación electrónica en el Pt. El material 10%Pt-5%SnO₂-C presentó la mayor frecuencia de estiramiento de C-O, lo que significa que la presencia del Sn debilita la adsorción del CO en los sitios de Pt, comparados con las especies de Ti y Zn.

Los resultados de IR-CO se confirmaron mediante la técnica de CO stripping, donde se encontró que la oxidación de CO se favorece a potenciales menores en los catalizadores 10%Pt-5%óxido-C, respecto al catalizador 10%Pt-C. Los catalizadores de 10%Pt-5%SnO₂-C-SG y 10%Pt-5%SnO₂-C-PP, que tienen presentes átomos de Sn favorecen la oxidación de CO a potenciales bajos de 0.62 V (ENH) respecto a los requeridos con el Pt-ZnO-C, Pt-TiO₂-C y Pt-C.

Se logró preparar materiales Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C electroquímicamente más estables que el catalizador Pt-C. La pérdida de área superficial y actividad para la RRO en función del número de ciclos de voltametría cíclica aplicados es menor en los catalizadores Pt-TiO₂-C y Pt-SnO₂-C respecto al Pt-C.

Los resultados obtenidos de la reacción de reducción de oxígeno en presencia del metanol sobre los materiales sintetizados Pt-TiO₂-C, Pt-SnO₂-C y Pt-C presentan un sobre-potencial de 300 mV, donde la corriente catódica empieza a registrarse a partir de potenciales menores de 0.6 V, lo que indican su baja selectividad a la reducción del oxígeno y baja resistencia a la presencia de metanol. Estos resultados son atribuidos al máximo del pico de electro-oxidación de metanol que producen los catalizadores Pt-C y Pt-óxido-C.

Perspectivas

Como perspectivas de este trabajo, queda el mejorar la dispersión de los diferentes óxidos en el carbón utilizando diferentes métodos de síntesis.

Realizar las pruebas de oxidación de hidrógeno utilizando una mezcla de H₂ con 100 ppm de CO, para determinar la tolerancia de los catalizadores Pt-óxido-C sintetizados al CO.

Evaluar los catalizadores sintetizados Pt-óxido-C en el cátodo de una celda de combustible PEMFC utilizando la membrana de Nafion 112 y comparar los resultados con el Pt/C.



PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Los resultados que se obtuvieron durante el desarrollo de este proyecto han dado como resultados las siguientes publicaciones y participaciones en congresos.

Artículos publicados

- (1) B. Ruiz Camacho, M. A. Valenzuela, R. G. Huerta, A comparative study of oxygen reduction reaction on Pt/C catalysts prepared by impregnation and liquid phase photo-deposition, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 13, 183-189 (2010).
- (2) B. Ruiz Camacho, M. A. Valenzuela, R. G. Huerta, Preparation and Characterization of Pt/C and Pt/TiO₂ electrocatalysts by Liquid Phase Photodeposition, *Topics in Catalysis*, in press(DOI 10.1007/s11244-011-9615-z) (2011).

Congresos Internacionales

1. Nanoparticles of Pt/C and Ni/C obtained by photo-chemical method for fuel cells applications. XIX International Materials Research Congress, Cancun, México (2010)
2. Kinetic study of oxygen reduction reaction on Pt compound. III Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries. Zaragoza, España. Junio (2011).
3. Carbon Monoxide Surface Probe of Oxide-Carbon Composites as Supports of Pt nanoparticles, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata Japan, Septiembre (2011).

Congresos Nacionales

1. Preparación de nanocatalizadores vía foto-química y su aplicación en celdas de combustible XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional de la AMIDIQ, Riviera Maya, Quintana Roo (2011).



2. Catalizadores de Pt/TiO₂ para la reacción de reducción de oxígeno en celdas de combustible PEM. XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Huatulco, Oaxaca (2010).
3. Caracterización electroquímica de nanocompuestos de Pt/TiO₂/C para la reacción de reducción de oxígeno. XXV Congreso de la SMEQ y el 3rd. Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Zacatecas, Zacatecas (2010).
4. Electrocatalizadores de Pt/C y Pt/TiO₂/C preparados por CVD para la reacción de reducción de oxígeno. X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Toluca Edo. México (2010).
5. Síntesis y caracterización electroquímica de nanocompuestos Pt/TiO₂/C para la RRO. X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Toluca Edo. México (2010).
6. Estudio electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno en catalizadores de Pt/C sintetizados por fotodepósito. IX Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. Saltillo, Coahuila (2009).
7. Reducción de oxígeno mediante electrocatalizadores de platino preparados por foto-deposición en fase líquida. IX Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. Saltillo, Coahuila (2009).
8. Síntesis, caracterización y evaluación de nanopartículas de Pt/C y Pt/TiO₂/C mediante voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. I Semana Nacional y XXII Semana de la Docencia e Investigación en Química, UAM-Azcapotzalco (2009).
9. Estudio comparativo de catalizadores Pt/TiO₂/C sintetizados mediante impregnación y depósito fotoquímico. XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Mazatlán, Sinaloa (2009).
10. Fotodepósito de Pt sobre TiO₂ y TiO₂-C. XI Congreso Mexicano de Catálisis. Ensenada, Baja California (2009).