

## Preparación de catalizadores de platino mediante electrodeposición para celdas de combustible

S. Ramos<sup>(a, b)</sup>, G. Andreasen<sup>(c)</sup>, A. Ares<sup>(a, b)</sup>, W. E. Triaca<sup>(d)</sup>

<sup>(a)</sup> Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas-Misiones, Argentina.

<sup>(b)</sup> Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), UNaM, Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas-Misiones, Argentina.

<sup>(c)</sup> Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/10 y 11, CP 1900, La Plata, Argentina.

<sup>(d)</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Diagonal 113 y calle 64, CP 1900, La Plata-Buenos Aires, Argentina

silvinaramos@fceqyn.unam.edu.ar

En celdas de combustible (CC) de hidrógeno/oxígeno ( $H_2/O_2$ ) que operan a bajas temperaturas una de las principales limitaciones está asociada a la cinética lenta de la reacción catódica de electroreducción de oxígeno (RRO) <sup>[1]</sup>, lo que implica menor potencia de celda para un mismo voltaje. Surge entonces la necesidad de desarrollar electrocatalizadores efectivos, con estructura superficial selectiva, para que las reacciones electródicas involucradas en las CC ocurran a velocidad y eficiencias máximas, minimizando las pérdidas de energía asociadas a los procesos de conversión de energía de estos dispositivos. Se conoce que el platino (Pt) es un efectivo electrocatalizador para las reacciones que se llevan a cabo en CC de  $H_2/O_2$ , principalmente la RRO. El Pt presenta alta actividad catalítica en CC de membrana de intercambio protónico (PEM, Proton Exchange Membrane), en particular, cuando se encuentra dispersado bajo la forma de nanopartículas sobre soportes carbonosos. En estudios previos se ha demostrado que la actividad de las nanopartículas de Pt depende fuertemente de su morfología, siendo favorecida sobre superficies tipo-(111) <sup>[2]</sup>. Por lo tanto, resulta interesante desarrollar materiales electrocatalíticos en base a Pt con orientación cristalográfica preferencial (ocp) tipo-(111) y estudiar su comportamiento para aplicaciones energéticas en CC. En este trabajo se presenta el diseño y preparación de electrocatalizadores de Pt facetados con ocp tipo-(111) para aplicaciones en CC PEM de  $H_2/O_2$ .

Las nanopartículas de Pt se electrodepositaron sobre sustratos de carbón inmersos en solución de  $H_2PtCl_6$  a 25°C, mediante una técnica de electrodeposición que consiste en la aplicación de una onda cuadrada de potencial repetitiva a frecuencia constante de 1 kHz sobre los sustratos de carbón. Para el desarrollo de los electrocatalizadores se trabajó entre límites de potencial superior e inferior fijos de 1,2 V y -0,2 V, respectivamente, permitiendo el crecimiento de nanopartículas de Pt altamente facetadas. Se determinó el tamaño de partícula, la distribución, la cantidad de material electrodepositado, la morfología y la ocp de los electrocatalizadores obtenidos. El grado de desarrollo del facetado de las nanopartículas de Pt se siguió a través de los cambios en la altura relativa de los picos de corriente voltamperométricos de los adátomos de hidrógeno fuerte y débilmente adsorbidos <sup>[2, 3]</sup>. Las medidas voltamperométricas fueron realizadas a 0,1 V/s en solución de  $H_2SO_4$  0,5 M a 25°C en la región de potencial de 0,05 a 0,60 V. La morfología de las nanopartículas fue examinada mediante SEM y TEM y las características de la estructura cristalina por XRD. Por voltamperometría cíclica se determinó el área superficial electroquímicamente activa de los electrodepósitos, a través de la carga de electrosorción de hidrógeno de los voltamperogramas. La carga

neta para el proceso de electrodeposición se determinó utilizando un coulombímetro electrónico y la cantidad de Pt electrodepositado por un método espectrofotométrico <sup>[4]</sup>.

Los estudios de caracterización de los electrocatalizadores desarrollados revelaron la presencia de nanocristalitos de Pt altamente facetados, con estructuras poliédricas y predominio de caras triangulares y ángulos agudos coincidentes con el desarrollo de la ocp tipo-(111). La caracterización voltamperométrica en la región de electrosorción de hidrógeno mostró, al compararlo con Pt policristalino <sup>[5]</sup>, un aumento relativo en la contribución de los picos de corriente referidos a los adátomos de hidrógeno débilmente adsorbidos, aproximando la respuesta voltamperométrica a la de una superficie escalonada de monocristal de Pt con terrazas estrechas (111) <sup>[3, 6]</sup>. Los difractogramas de rayos X para polvo de cristalitos de Pt altamente facetados indican la presencia prácticamente de un solo pico de difracción (111) de fuerte intensidad, lo que se asocia al desarrollo de cristalitos de Pt con ocp con el plano (111) paralelo a la superficie de las cristalitos de Pt. La carga relativa a los electrodeósitos de Pt sobre los sustratos de carbón se calculó mediante integración de la región de electrosorción de los correspondientes voltamperogramas y teniendo en cuenta la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre Pt <sup>[5]</sup> se determinó el área superficial electroquímicamente activa del Pt electrodepositado. Se obtuvieron valores superiores a 2,5 cm<sup>2</sup>, lo que es significativamente mayor que el área geométrica de los electrodos de 0,3 cm<sup>2</sup>. Se determinó la carga asociada a la cantidad de Pt electrodepositado, medida por técnica espectrofotométrica, y por comparación con la carga obtenida con el coulombímetro electrónico se obtuvo un valor máximo de 45 % de eficiencia de corriente, lo que indica una gran contribución de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el proceso global de electrodeposición.

Se concluye que se pudieron obtener electrocatalizadores de Pt de alta área superficial electrodepositados sobre soportes de carbón por aplicación de una técnica de electrodeposición. Los estudios de caracterización de los electrocatalizadores metálicos desarrollados revelan que las nanopartículas de Pt exhiben una ocp tipo-(111), lo que favorece su utilización como catalizadores de la RRO en celdas de combustible PEM de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Los valores de eficiencia de corriente de electrodeposición obtenidos indican una gran contribución de la reacción de electrodesprendimiento de hidrógeno en la corriente de electrodeposición total.

**Palabras claves:** catalizadores, platino, electrodeposición, celdas de combustible.

**Área de interés:** Tópico 17, Materiales para aplicaciones energéticas.

**Tipo de presentación:** Oral ( ) Poster (X)

#### **Referencias:**

- [1] Kinoshita, K., Electrochemical oxygen technology, John Wiley & Sons Inc., 1992.
- [2] Zubimendi, J. L., Andreasen, G., Triaca, W. E. (1995). The influence of Pt crystallite surface morphology on oxygen electroreduction. *Electrochim. Acta*, 40, 10, 1305-1314.
- [3] Arvía, J. A., Salvarezza, R. C., Triaca, W. E. (2004). Noble Metal Surfaces and Electrocatalysis. Review and Perspectives. *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 7, 133-143.
- [4] Balcerzak, M., Swiecicka, E., Balukiewicz, E. (1999). Determination of platinum and ruthenium in Pt and Pt-Ru catalysts with carbón support by direct and derivative spectrophotometry. *Talanta*, 48, 39-47.
- [5] Angerstein-Kozłowska, H. en Yeager EB, Bockris JOM, Conway BE, Sarangapani S, editores. Comprehensive treatise of electrochemistry. New York: Plenum Press, (1984).
- [6] Tripkovic, A.V, Adzic, R. R. (1986). Hydrogen electrosorption on single-crystal platinum stepped surfaces and the effects of oxide formation. *J. Electroanal. Chem.*, 205, 335-342.